

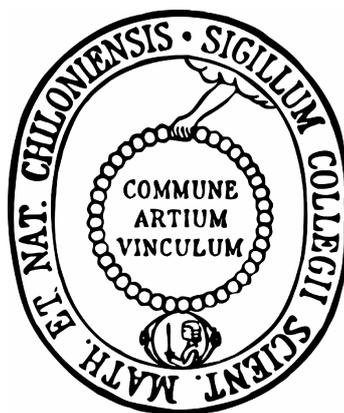
Synthese und spektroskopische  
Untersuchung von zweikernigen  
Eisen(II)-Komplexen als Modellsysteme  
für die Stickstofffixierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



vorgelegt von

Friederike Klinckhamer

Kiel, 2013



Erster Gutachter:	Prof. Dr. Felix Tucek
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	06.06.2013
Zum Druck genehmigt:	07.06.2013

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan



*„I'm still confused, but on a higher level.“*

ENRICO FERMI (29.09.1901 - 28.11.1954)

Kernphysiker und Nobelpreisträger



# Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und spektroskopischen Charakterisierung neuer zweikerniger Eisen(II)-Komplexe als Modellsysteme für die biologische Stickstofffixierung.

Im ersten Teil der Arbeit wird das entwickelte Konzept zur Darstellung des eisenbasierten Modellkomplexes sowie die Syntheserouten des dafür erforderlichen binukleierenden O/N/P-Donor-Liganden vorgestellt. Die erhaltenen Verbindungen wurden eingehend mittels Schwingungs-, NMR- und MÖßBAUER-Spektroskopie untersucht.

Basierend auf diesem Konzept wurden in dem zweiten Teil analoge mononukleare Eisen(II)-Komplexe mit tri- und tetradentaten Liganden synthetisiert und charakterisiert. Diese sollten einerseits die Vorstufen für den Aufbau des zweikernigen Systems bilden und andererseits als Referenz zur spektroskopischen Untersuchung der kooperativen Eigenschaften dienen.

Des Weiteren wurde versucht, die anfänglich verwendeten Sauerstoff- und Phosphor-donoratome durch Schwefel zu substituieren, um die tatsächliche Koordinationssphäre im biologischen System besser nachzuahmen. Auch die hierbei erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert.

Um die elektronischen und sterischen Einflüsse auf Eisen-Phosphin-Systeme zu untersuchen, wurden in dem dritten Teil diverse Eisen(II)-Hydrido-Komplexe mit P/N-Donoren synthetisiert und mit Coliganden wie Distickstoff, Chlor, Borhydrid etc. umgesetzt. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe der Schwingungs- und MÖßBAUER-Spektroskopie. Unterstützend wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Der Ausgangskomplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  bzw.  $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$  und der Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  wurden weiterhin kristallographisch untersucht.



# Abstract

The thesis presented here deals with the synthesis and spectroscopic characterization of new dinuclear iron(II) complexes as model systems for biological nitrogen fixation.

In the first part, the synthetic concept leading to the iron-based model complex and the necessary synthetic routes towards the binucleating O/N/P-donor ligand are laid out. The resulting compounds have been extensively studied with vibrational, NMR- and MÖ&BAUER-spectroscopy.

Based on this concept, in the second part analogous mononuclear iron(II) complexes with tri- and tetradentate ligands were synthesized and characterized thoroughly. These compounds should on one hand form the precursors for forming the aforementioned binuclear systems and on the other hand serve as a spectroscopic reference for the understanding of the cooperative effects in such systems.

It has then been tried to substitute the oxygen and phosphorous donor atoms with sulfur, to better mimic the real coordination sphere of the biological system. The synthesized compounds were also studied spectroscopically.

To investigate the electronic and steric influences on iron-phosphine complexes, in the third part several iron(II)-hydrido species equipped with a P/N-donorset have been synthesized and subsequently modified with coligands like, e.g., dinitrogen, chloride and borhydride. The characterization has been carried out with vibrational and MÖ&BAUER-spectroscopy. To assist the spectroscopical analysis, density functional calculations were performed on these new systems.

The precursor  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  or rather  $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$ , as well as the synthesized compound  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ , were also characterized with single-crystal structural analysis.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1	Die industrielle Stickstofffixierung .....	4
2.2	Die biologische Stickstofffixierung .....	9
2.2.1	Der Aufbau der Nitrogenase .....	11
2.2.2	Der Mechanismus der Nitrogenase .....	13
2.2.3	Alternative Nitrogenasen .....	20
2.3	Die synthetische Stickstofffixierung .....	21
2.3.1	Bindung und Aktivierung von N <sub>2</sub> .....	23
2.3.2	Der CHATT-Zyklus .....	25
2.3.3	Der SCHROCK-Zyklus .....	30
2.3.4	Eisen-Distickstoff-Komplexe .....	32
2.4	MÖßBAUER-Spektroskopie .....	57
<b>3</b>	<b>Mononukleare Eisen-Komplexe mit gemischten E/N/E'-Liganden</b> <b>(E, E' = O, S, P)</b> .....	<b>61</b>
3.1	Synthese und Charakterisierung des OPhNP-Systems .....	63
3.1.1	Spektroskopische Untersuchung von HOPhNP .....	65
3.1.2	Spektroskopische Untersuchung von [Fe(NCMe) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	67
3.1.3	Spektroskopische Untersuchung von [Fe(OPhNP)(NCMe) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) .....	69
3.1.4	Spektroskopische Untersuchung von [Fe(OPhNP)(NCMe) <sub>3</sub> ](OTf) .....	71
3.1.5	Spektroskopische Untersuchung von K <sub>2</sub> [FeCl <sub>3</sub> (OPhNP)] .....	73
3.1.6	Spektroskopische Untersuchung von K[Fe <sup>III</sup> Cl <sub>3</sub> (OPhNP)] .....	76
3.2	Synthese und Charakterisierung des OPhNP <sub>2</sub> -Systems .....	78
3.2.1	Spektroskopische Untersuchung von O <sub>Bn</sub> PhNP <sub>2</sub> .....	82
3.2.2	Die Wahl der Schutzgruppe, Ac vs. Me .....	83
3.2.3	Spektroskopische Untersuchung von O <sub>Me</sub> Ph(CO)NP <sub>2</sub> .....	87
3.2.4	Spektroskopische Untersuchung von O <sub>Me</sub> PhNP <sub>2</sub> .....	88
3.2.5	Spektroskopische Untersuchung von [Fe(O <sub>Me</sub> PhNP <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	90
3.2.6	Spektroskopische Untersuchung von HOPhNP <sub>2</sub> .....	95

3.3	Versuche zur Darstellung eines OPhNS-Systems und SPhNP <sub>2</sub> -Systems .....	98
3.4	Zusammenfassung.....	100
3.5	Synthesen .....	103
3.5.1	Synthese von 2-(Diphenylphosphino)ethylamin, NHP.....	103
3.5.2	Synthese von 2-(((2-(Diphenylphosphino)ethyl)imino)methyl)phenol, HOPhNP .....	104
3.5.3	Synthese von Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat, [Fe(NCMe) <sub>6</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	105
3.5.4	Synthese von [Fe(OPhNP)(NCMe) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) .....	106
3.5.5	Synthese von [Fe(OPhNP)(NCMe) <sub>3</sub> ](OTf).....	107
3.5.6	Synthese von K <sub>2</sub> [FeCl <sub>3</sub> (OPhNP)] .....	108
3.5.7	Synthese von K[Fe <sup>III</sup> Cl <sub>3</sub> (OPhNP)] .....	109
3.5.8	Synthese von 2-Benzyloxybenzaldehyd, O <sub>Bn</sub> Ph(CHO).....	110
3.5.9	Synthese von 2-Benzyloxybenzaldehyd, O <sub>Bn</sub> Ph(CHO).....	111
3.5.10	Synthese von <i>N</i> -(2-(Benzyloxy)benzyliden)-(2-(diphenylphosphino)- ethyl)imin, O <sub>Bn</sub> PhNP .....	112
3.5.11	Synthese von <i>N</i> -(2-(Benzyloxy)benzyl)-(2-(diphenylphosphino)- ethyl)amin, O <sub>Bn</sub> PhNHP .....	113
3.5.12	Synthese von <i>N,N</i> -(2-(Benzyloxy)benzyl)-bis(2-(diphenylphosphino)- ethyl)amin, O <sub>Bn</sub> PhNP <sub>2</sub> .....	114
3.5.13	Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin hydrochlorid, PNHP·HCl.....	115
3.5.14	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-2-methoxy- benzamid, O <sub>Me</sub> Ph(CO)NP <sub>2</sub> .....	116
3.5.15	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-(2-methoxy- benzyl)amin, O <sub>Me</sub> PhNP <sub>2</sub> .....	117
3.5.16	Synthese von [Fe(O <sub>Me</sub> PhNP <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	118
3.5.17	Synthese von 2-((Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)- phenol, HOPhNP <sub>2</sub> .....	119
3.5.18	Synthese von Acetylsalicylsäurechlorid, O <sub>Ac</sub> Ph(COCl).....	120
3.5.19	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-2-acetoxybenz- amid, O <sub>Ac</sub> Ph(CO)NP <sub>2</sub> .....	121

3.5.20	Synthese von 2-(((2-Mercaptoethyl)imino)methyl)phenol, HO <sub>Ph</sub> NSH .....	122
3.5.21	Synthese von <i>O</i> -(2-Formylphenyl)dimethylthiocarbamat, O <sub>Th</sub> Ph(CHO) .....	123
3.5.22	Synthese von <i>S</i> -(2-Formylphenyl)dimethylthiocarbamat, S <sub>Th</sub> Ph(CHO) .....	124
<b>4</b>	<b>Mononukleare Eisen-Komplexe mit NP<sub>2</sub>-Liganden .....</b>	<b>125</b>
4.1	Synthese der PNHP- und PNMeP-Systeme .....	126
4.2	Geometrische Isomere bei oktaedrischen Komplexen mit PNHP und PNMeP als Liganden .....	128
4.3	Charakterisierung der PNHP- und PNMeP-Systeme .....	130
4.3.1	Spektroskopische Untersuchung von [FeCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNHP)] .....	130
4.3.2	Spektroskopische Untersuchung von [FeCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	136
4.3.3	Spektroskopische Untersuchung von [FeClH(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	143
4.3.4	Spektroskopische Untersuchung von [FeH(BH <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	148
4.3.5	Spektroskopische Untersuchung von [FeD(BD <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	152
4.3.6	Spektroskopische Untersuchung von [FeH <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	154
4.3.7	Spektroskopische Untersuchung von [FeH(NCMe)(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)](BPh <sub>4</sub> ) .....	158
4.3.8	Spektroskopische Untersuchung von [FeH(N <sub>2</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)](BPh <sub>4</sub> ) .....	161
4.4	Zusammenfassung .....	163
4.5	Synthesen .....	165
4.5.1	Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin, PNHP .....	165
4.5.2	Synthese von [FeCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNHP)] .....	166
4.5.3	Synthese von [FeCl(N <sub>2</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNHP)] .....	167
4.5.4	Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)methylamin, PNMeP ..	168
4.5.5	Synthese von [FeCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	169
4.5.6	Synthese von [FeClH(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	170
4.5.7	Synthese von [FeClH(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	171
4.5.8	Synthese von [FeH(BH <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	172
4.5.9	Synthese von [FeD(BD <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	173
4.5.10	Synthese von [FeH <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> )(PNMeP)] .....	174

4.5.11	Synthese von $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ .....	175
4.5.12	Synthese von $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$ .....	176
4.5.13	Synthese von $[\text{FeH}(\text{NCMe})(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$ .....	177
4.5.14	Synthese von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$ .....	178
4.5.15	Syntheseversuch von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$ .....	179
4.5.16	Synthese von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$ .....	180
<b>5</b>	<b>Dinukleare Eisen-Komplexe mit gemischten E/N/P-Liganden (E = O, S)</b>	<b>181</b>
5.1	Synthese und Charakterisierung des $\text{OPhN}_2\text{P}_2$ -Systems .....	184
5.1.1	Spektroskopische Untersuchung von $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ .....	185
5.1.2	Spektroskopische Untersuchung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ .....	186
5.2	Synthese und Charakterisierung des $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems .....	190
5.2.1	Spektroskopische Untersuchung der verwendeten Phosphine .....	196
5.2.2	Spektroskopische Untersuchung von $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$ .....	206
5.2.3	Spektroskopische Untersuchung von $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .....	207
5.2.4	Spektroskopische Untersuchung von $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .....	209
5.3	Versuche zur Darstellung eines $\text{SPhN}_2\text{P}_4$ -Systems .....	212
5.4	Zusammenfassung .....	216
5.5	Synthesen .....	218
5.5.1	Synthese von 2,6-Diformyl-4-methylphenol, $\text{HOPh}(\text{CHO})_2$ .....	218
5.5.2	Synthese von 2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)imino)methyl)- 4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ .....	219
5.5.3	Synthese von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ .....	220
5.5.4	Synthese von 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhCl}_2$ .....	221
5.5.5	Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)- methyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .....	222
5.5.6	Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(hydroxymethyl)toluol, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{Ph}(\text{OH})_2$ .....	223
5.5.7	Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(bromomethyl)toluol, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhBr}_2$ .....	224
5.5.8	Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(chloromethyl)toluol, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhCl}_2$ .....	225
5.5.9	Synthese von Lithiumbis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amid, $\text{LiPNP}$ ..	226
5.5.10	Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis- (2-(diphenylphosphino)ethyl))amin, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .....	227

5.5.11	Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis(2-chloroethyl))amin, $O_{\text{Bn}}\text{PhN}_2\text{Cl}_4$ .....	228
5.5.12	Synthese von Bis(2-(diphenylphosphinsulfido)ethyl)amin, P(S)NHP(S) .....	229
5.5.13	Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis(2-(diphenylphosphinsulfido)ethyl))amin, $O_{\text{Bn}}\text{PhN}_2(\text{P}(\text{S}))_4$ .....	230
5.5.14	Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ (MANNICH) .....	231
5.5.15	Synthese von $O$ -(2,6-Diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$ .....	232
5.5.16	Synthese von $O$ -(2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)imino)-methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{\text{Th}}\text{PhN}_2\text{P}_2$ .....	233
5.5.17	Synthese von $O$ -(2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{NH})_2\text{P}_2$ .....	234
5.5.18	Synthese von 2-Methoxy-isophthalsäuredichlorid, $O_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{COCl})_2$ .....	235
5.5.19	Synthese von $N,N,N',N'$ -2,6-Bis(bis(2-(diphenylphosphino)ethyl))-2-methoxybenzamid, $O_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$ .....	236
5.5.20	Synthese von $N,N,N',N'$ -2,6-Bis(bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-(2-methoxybenzyl)amin, $O_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .....	237
5.5.21	Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)phenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .....	238
5.5.22	Synthese von $O$ -(2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{\text{Th}}\text{PhCl}_2$ .....	239
5.5.23	Synthese von $O$ -(4-Methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{\text{Th}}\text{Ph}$ .....	240
5.5.24	Synthese von $S$ -(4-Methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $S_{\text{Th}}\text{Ph}$ .....	241
5.5.25	Synthese von $S$ -(2,6-Diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $S_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$ .....	242
5.5.26	Synthese von 1,2-Bis((diphenylphosphino)ethyl)ammonium-tetrafluoroborat, $\text{PNH}_2\text{P}(\text{BF}_4)$ .....	243
5.5.27	Synthese von $S$ -(2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)iminium)-methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat tetrafluoroborat, $S_{\text{Th}}\text{PhN}_2\text{P}_4(\text{BF}_4)_2$ .....	244

<b>7</b>	<b>Geräte und Methoden</b> .....	<b>248</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	248
7.2	Elementaranalysen .....	248
7.3	FIR-Spektroskopie.....	249
7.4	FT-RAMAN-Spektroskopie .....	249
7.5	Kristallstrukturbestimmung .....	249
7.6	Magnetmessung.....	249
7.7	MIR-Spektroskopie.....	250
7.8	MÖßBAUER-Spektroskopie.....	250
7.9	NMR-Spektroskopie .....	250
7.10	Quantenchemische Rechnungen .....	251
7.11	Resonanz-RAMAN-Spektroskopie .....	252
7.12	UV/Vis-Spektroskopie.....	252
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>253</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>261</b>
9.1	Abkürzungsverzeichnis .....	261
9.2	Kristallographischer Anhang.....	263
9.2.1	Kristallstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ .....	263
9.2.2	Kristallstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$ .....	268





# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Stickstofffixierung ist einer der grundlegenden biochemischen Prozesse der Natur.<sup>[1]</sup> Sie wird katalysiert durch das Enzym Nitrogenase, welches einige Bakterien befähigt, diesen Prozess unter ambienten Bedingungen durchzuführen (s. 2.2). Das reaktive Zentrum der Nitrogenase ist ein Metallcluster, der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco, Abb. 2-5 unten). Es gilt inzwischen als gesichert, dass das Distickstoffmolekül an eines der Eisenatome des FeMocos bindet und dort zu Ammoniak reduziert wird (s. 2.2.2). Allerdings fehlt es an Informationen, wo genau und wie das Distickstoffmolekül an den FeMoco bindet und über den detaillierten Reaktionsablauf. Die Aufklärung dieser Prozesse auf molekularer Ebene stellt weiterhin einen wichtigen Forschungsbereich der bioanorganischen Chemie dar (s. 2.3). Infolgedessen wurde eine große Anzahl an Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen entwickelt, von denen bisher nur Molybdän-Komplexe Distickstoff katalytisch zu Ammoniak umsetzen können.<sup>[2, 3]</sup> Die Tatsache, dass der Distickstoff im FeMoco an ein Eisen- und nicht an das Molybdän-Zentrum bindet, fordert jedoch für ein biomimetisches Modell einen eisenbasierten Komplex. In mononuklearen Eisen-Distickstoff-Komplexen, die dem FeMoco entsprechend das Fe-Atom in der Oxidationsstufe +II oder +III vorliegen haben, ist der Distickstoff im Allgemeinen jedoch nicht ausreichend aktiviert und somit nicht protonierbar.<sup>[4]</sup>

Die Entwicklung und Untersuchung eines geeigneten Modellsystems ist für die Aufklärung der Nitrogenase-Reaktion essentiell. Daher stellt sich die Frage:

Wie muss das System beschaffen sein?

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Syntheserouten zum Design eines Modellkomplexes unter folgenden Gesichtspunkten ausgearbeitet:

- Dinuklearer  $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{-N}_2$ -Komplex

Für ein biomimetisches Modellsystem kommt für die Oxidationsstufe des Eisens +II in Betracht. Da jedoch wie oben beschrieben mononukleare  $\text{Fe(II)-N}_2$ -Komplexe den  $\text{N}_2$ -Liganden nicht ausreichend aktivieren, wird ein

zweites Fe(II)-Zentrum eingeführt, so dass die kooperative Wechselwirkung der beiden Metallzentren eine Steigerung der Distickstoff-Aktivierung bewirkt.

- *end-on/side-on* verbrückender N<sub>2</sub>-Ligand

Die existierenden dinuklearen Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe sind *end-on* verbrückend bekannt und zeigen keine NH<sub>3</sub>-Entwicklung bei der Umsetzung mit Säuren (s. 2.3.4.4). Daher wird eine *end-on* Koordination des N<sub>2</sub>-Liganden zu einem Metallzentrum sowie eine gleichzeitige *side-on* Koordination zu dem zweiten Metallzentrum angestrebt, die eine weitere Steigerung der N<sub>2</sub>-Aktivierung mit sich bringt.

- Binukleierender Ligand

Das Hauptaugenmerk bei der Synthese des Liganden liegt auf dessen Geometrie, die die Bildung eines dinuklearen Komplexes begünstigt.

- BRØNSTED-basisches Zentrum

Die Ligandensphäre enthält ein BRØNSTED-basisches Zentrum zur Unterstützung eines protonengekoppelten Mechanismus. Bevor Elektronen auf den N<sub>2</sub>-Liganden übertragen werden, wird zunächst das BRØNSTED-basische Zentrum protoniert. Auf diese Weise befindet sich das Proton in direkter Nachbarschaft zu dem N<sub>2</sub>-Liganden und kann sofort auf diesen transferiert werden, sobald er reduziert wird.

- S-Donor-Atome

In Hinblick auf die schwefelumgebenen Eisenzentren im FeMoco wird das Ligandenset variiert. Die anfänglich verwendeten O- und P-Donoren werden sukzessiv durch S-Donoren substituiert.

Dieses Konzept sowie die Synthesen und Charakterisierungen der binukleierenden Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe sind ausführlich in dem ersten Teil der Arbeit beschrieben.

Parallel dazu wurden die Synthesen und Charakterisierungen zu analogen mononuklearen Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen durchgeführt. Da sie leichter zugänglich sein sollten als ihre binukleierenden Pendants, bieten sie sich als Vergleichssysteme für spektroskopische Untersuchungen an.

In dem letzten Teil werden die Synthesen und Charakterisierungen zu monokulearen Fe(II)-Hydrido-N<sub>2</sub>-Komplexen vorgestellt. Solche Verbindungen sind von Interesse, da

Eisen-Hydrido-Spezies denkbare Intermediate der biologischen Stickstofffixierung sind.

## 2 Grundlagen

In der Biosphäre der Erde ist Stickstoff neben Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff eines der dominierenden Elemente. Die Pflanzen entnehmen den Stickstoff, der für sie essentiell zum Aufbau des Eiweißes ist, dem Boden in Form von Ammoniumsalzen und Nitraten.<sup>[5]</sup> Allerdings liegt der Stickstoff in der Atmosphäre als  $N_2$  in einer für die meisten Lebewesen unzugänglichen Form vor. Daher sind die meisten Pflanzen und die Tiere auf den Stickstoffkreislauf angewiesen. Ein Teil des Luftstickstoffs wird durch Blitze zu Stickoxiden oxidiert (**atmosphärische Stickstofffixierung**), welche mit Wasser zu Nitriten und Nitraten weiterreagieren. Zur **biologischen Stickstofffixierung** ist eine Vielzahl frei- und symbiotisch lebender Bakterien befähigt (s. 2.2). Diese Mikroorganismen können mit Hilfe des Enzyms Nitrogenase bei Normaldruck und Umgebungstemperatur  $N_2$  zu  $NH_3$  reduzieren. Als Gegenleistung versorgt die Pflanze die Bakterien mit Energie in Form von Kohlenhydraten und ATP. Da der größte Anteil an gebundenem Stickstoff in Böden von diesen Mikroorganismen geliefert wird (ca. 170 Mio. t/Jahr), hat die biologische Stickstofffixierung eine immense Bedeutung für die Landwirtschaft.<sup>[6]</sup> In einem normalen Ackerboden werden durch die stickstofffixierenden Bakterien ca. 50 kg/ha Luftstickstoff in einem Jahr assimiliert. Diese Menge lässt sich durch den Anbau von Hülsenfrüchten in klimatisch günstig gelegenen leichten Böden bis auf 200 kg/ha steigern.<sup>[5]</sup> Das reicht aber nicht aus, um die heutige Weltbevölkerung zu ernähren. Die dafür erforderliche intensiv betriebene Landwirtschaft wäre ohne künstliche Düngung undenkbar. Das dazu benötigte Ammoniak wird größtenteils durch das HABER-BOSCH-Verfahren (**industrielle Stickstofffixierung**, s. 2.1) hergestellt (ca. 120 Mio. t/Jahr).<sup>[5]</sup> Es werden ca. 80 % des produzierten Ammoniaks zu Dünger weiterverarbeitet, die restlichen 20 % werden als Grundchemikalie und zur Herstellung von Farben, Lacken, Kunststoffen etc. verwendet.

Sowohl in der industriellen als auch in der biologischen Stickstofffixierung spielt das Element Eisen eine wichtige Rolle. Es ist zum einen Hauptbestandteil des Katalysators im HABER-BOSCH-Verfahren und zum anderen Teil des aktiven Zentrums der Nitrogenase. Im Gegensatz zu dem HABER-BOSCH-Verfahren ist der Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung noch nicht aufgeklärt. Daher beschäftigt sich die **synthetische Stickstofffixierung** mit der Entwicklung von Modellsystemen, die Aufschluss darüber geben können, wie molekularer Stickstoff an Übergangsmetallzentren gebunden, protoniert und reduziert wird (s. 2.3).

## 2.1 Die industrielle Stickstofffixierung

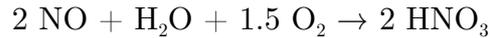
Vor der Entwicklung der technischen Ammoniakdarstellung waren die natürlichen Lagerstätten von gebundenem Stickstoff außerordentlich wichtig für die Herstellung von Dünger und Schwarzpulver. In den 1860er Jahren wurden in dem heutigen Norden Chiles große Vorkommen an Salpeter (Nitrat) gefunden, um das von 1879 bis 1882 der „Salpeterkrieg“ zwischen Bolivien, Peru und Chile ausgefochten wurde.<sup>[7]</sup>

Das erste weltweit genutzte technische Verfahren zur Ammoniakgewinnung war 1898 der FRANK-CARO-Prozess (auch Cyanamid-Prozess genannt), bei dem Calciumcarbid bei 1000 °C mit Stickstoff zu Calciumcyanamid und Kohlenstoff reagiert. Dieses Gemisch wird als „Kalkstickstoff“ bezeichnet, das mit Wasser zu Calciumcarbonat und Ammoniak reagiert.<sup>[5]</sup>



Das wichtigste Konkurrenzverfahren, das neben dem HABER-BOSCH-Verfahren (s. u.) Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde, war das BIRKELAND-EYDE-Verfahren (auch Norwegischer Lichtbogenprozess genannt). Hierbei wurde Stickstoff mit Sauerstoff in einem elektrischen Lichtbogen zu Stickstoffmonoxid oxidiert, welches in Salpetersäure überführt wurde.<sup>[5]</sup>





Diese Verfahren konnten sich aufgrund ihrer Energieineffizienz nicht durchsetzen.

Die großtechnische Darstellung von Ammoniak erfolgt heute ausschließlich nach dem HABER-BOSCH-Verfahren.<sup>[5, 8]</sup> Hierbei findet die Synthese von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators statt. FRITZ HABER (Nobelpreis 1919) entwickelte dieses Verfahren Anfang des 20. Jahrhunderts, indem er mit seinem Mitarbeiter G. VAN OORDT das Ammoniakgleichgewicht näher untersuchte. Dazu leiteten sie nacheinander das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch und Ammoniak über heiße Metalloberflächen.<sup>[9]</sup>



Da es sich bei dieser Reaktion um einen exothermen und mit Volumenabnahme verlaufenden Prozess handelt, sollten nach dem Prinzip von LE CHATELIER Temperatursenkung und Druckerhöhung das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes schieben. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen aufgrund der kinetischen Hemmung sehr gering.<sup>[5]</sup> Die Energie, die aufgewendet werden muss, um die erste  $\pi$ -Bindung der N-N-Dreifachbindung zu spalten, ist mit  $> 100 \text{ kcal/mol}$  außergewöhnlich hoch (Dissoziationsenergie der Dreifachbindung beträgt  $225 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>[10]</sup> Zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Produktes bei hohen Temperaturen entwickelte FRITZ HABER zusammen mit dem Ingenieur ROBERT LE ROSSIGNOL eine Hochdruckanlage, mit der ihnen im Jahr 1909 eine Ammoniakausbeute von 8 % bei einer Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von 175 bar mithilfe eines Osmiumkatalysators gelang.<sup>[11, 12]</sup>

In den Folgejahren wurde die technische Realisierung des Hochdruckverfahrens in den industriellen Maßstab bei der BASF unter der Leitung von CARL BOSCH (Nobelpreis 1931) durchgeführt. Die erste Industrieanlage wurde schon 1913 in Betrieb genommen. Bei einer Temperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von 300 bar kann eine Ausbeute von 18 % Ammoniak erzielt werden. Die Effizienz des Prozesses wird dadurch erreicht, dass das Ammoniak aus dem Gasgemisch entfernt und die nicht umgesetzten Edukte dem Ofen wieder zugeführt werden.

Bevor aber mit der industriellen Produktion begonnen werden konnte, mussten diverse Schwierigkeiten bewältigt werden. Zum einen gab es das Problem, dass

gewöhnliche Stahlbehälter unter dem hohen Druck platzten. Dieses wurde von CARL BOSCH dadurch behoben, dass er in das Stahlrohr ein Futterrohr aus kohlenstoffarmem, weichem Eisen einzog und den äußeren Stahlmantel mit dünnen Bohrungen versah. So konnte der Wasserstoff nicht mehr mit dem Kohlenstoff im Eisen zu Methan reagieren und der hindurchdiffundierende Wasserstoff konnte nach außen entweichen. Die Doppelmantelkonstruktion wurde später durch ferritische Chrom-Molybdän- oder austenitische Chrom-Nickel-Stähle ersetzt.<sup>[5]</sup>

Ein weiteres Problem war das geringe Vorkommen des Edelmetalls Osmium, dessen damaliger gesamter Weltvorrat lediglich 80 kg betrug, und somit einen großtechnischen Einsatz unmöglich machte. Mit der Suche nach einem alternativen Katalysator wurde ALWIN MITTASCH, Assistent von CARL BOSCH, betraut. Dieser entwickelte auf der Basis von schwedischem Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) einen promotierten Eisenkatalysator, der bis heute in unveränderter Form verwendet wird. Der Katalysator wird durch Zusammenschmelzen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit geringen Mengen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O}$ ) und Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei  $370 - 420\text{ }^\circ\text{C}$  und  $70 - 300\text{ bar}$  ergibt den eigentlichen Katalysator, das  $\alpha$ -Eisen, das in etwa  $10\text{ nm}$  großen Partikeln vorliegt. Damit hat der Katalysator eine hohe spezifische Oberfläche von etwa  $20\text{ m}^2/\text{g}$ . Um die Oberflächenstruktur zu stabilisieren, werden die Zusätze von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  als „strukturelle“ Promotoren zugegeben, die bei hohen Betriebstemperaturen das Zusammensintern der Eisenpartikel verhindern. Das  $\text{K}_2\text{O}$  hingegen fungiert als „elektronischer“ Promotor, der stark an der Partikeloberfläche angereichert wird und die spezifische  $\alpha$ -Eisen-Aktivität um bis zu  $50\%$  erhöht. Dies wird dadurch erreicht, dass die elektronischen Eigenschaften der Eisen-Oberfläche lokal derart modifiziert werden, dass die Adsorptionsenergie des molekularen Stickstoffs erhöht und die Aktivierungsenergie der  $\text{N}_2$ -Dissoziation erniedrigt wird.<sup>[5, 13, 14]</sup>

Der Reaktionsmechanismus der Ammoniakbildung wurde an Eisen-Einkristalloberflächen mittels elektronenspektroskopischer Methoden von GERHARD ERTL untersucht, der 2007 für seine Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.<sup>[14-20]</sup> ERTL konnte zeigen, dass die  $\text{Fe}(111)$ -Oberfläche die höchste Aktivität besitzt und dass die Hydrierungsreaktion an atomarem und nicht an molekularem Stickstoff stattfindet. Des Weiteren konnte er nachweisen, dass die dissoziative Chemiesorption von  $\text{N}_2$  den geschwindigkeitsbestim-

menden Schritt der Gesamtreaktion darstellt und dass Kalium auf der Eisenoberfläche die Spaltung der Stickstoff-Moleküle beschleunigt. Durch die Identifizierung und Analyse aller Reaktionsschritte konnte der Gesamtmechanismus der Ammoniak-synthese aufgestellt (Abb. 2-1) und das Energiediagramm (Abb. 2-2) abgeleitet werden.<sup>[14, 21]</sup> Die Dissoziation der freien Moleküle  $N_2$  und  $H_2$  in der Gasphase würde einen enormen Energiebetrag erfordern, so dass dieser Prozess nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit erfolgt. Durch die Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche eröffnet sich ein alternativer Reaktionsweg, bei dem zunächst eine niedrige Energiebarriere überwunden werden muss. Durch die anschließende dissoziative Chemisorption von  $N_2$  und  $H_2$  wird sogar Energie gewonnen.

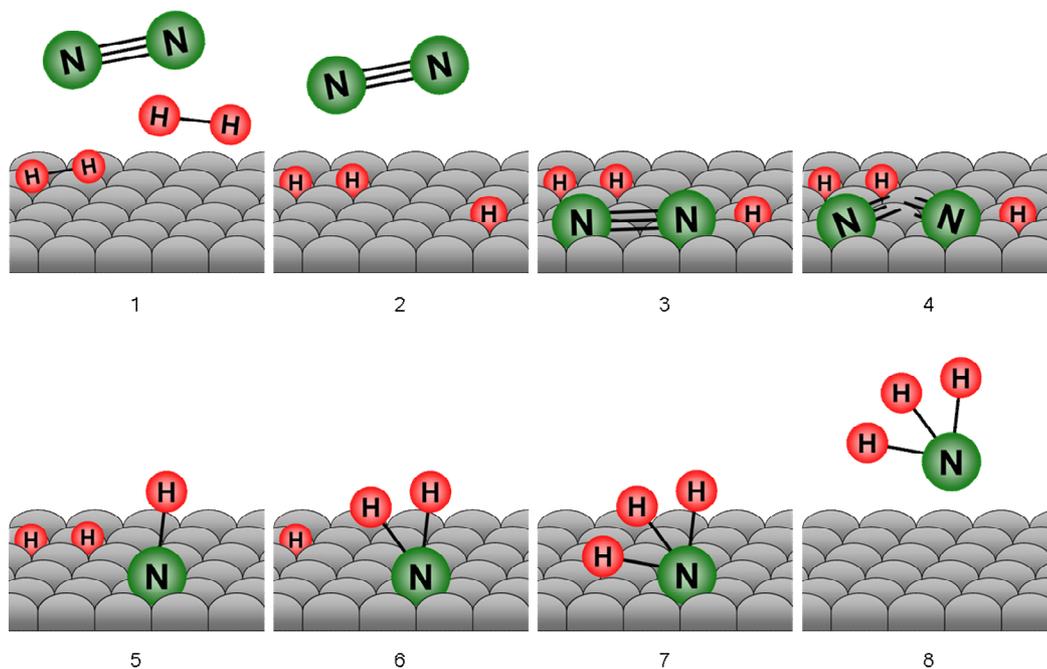


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des Mechanismus der Ammoniak-Synthese an einer Eisen-Oberfläche. Molekularer Wasserstoff und molekularer Stickstoff binden an einer Eisen-Oberfläche und chemisorbieren dissoziativ (Bild 1-4), wobei die Dissoziation der  $N,N$ -Dreifachbindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Anschließende sukzessive Anlagerung von drei Wasserstoffatomen an ein Stickstoffatom (Bild 5-7) und Desorption des Ammoniak-Moleküls von der Oberfläche (Bild 8).

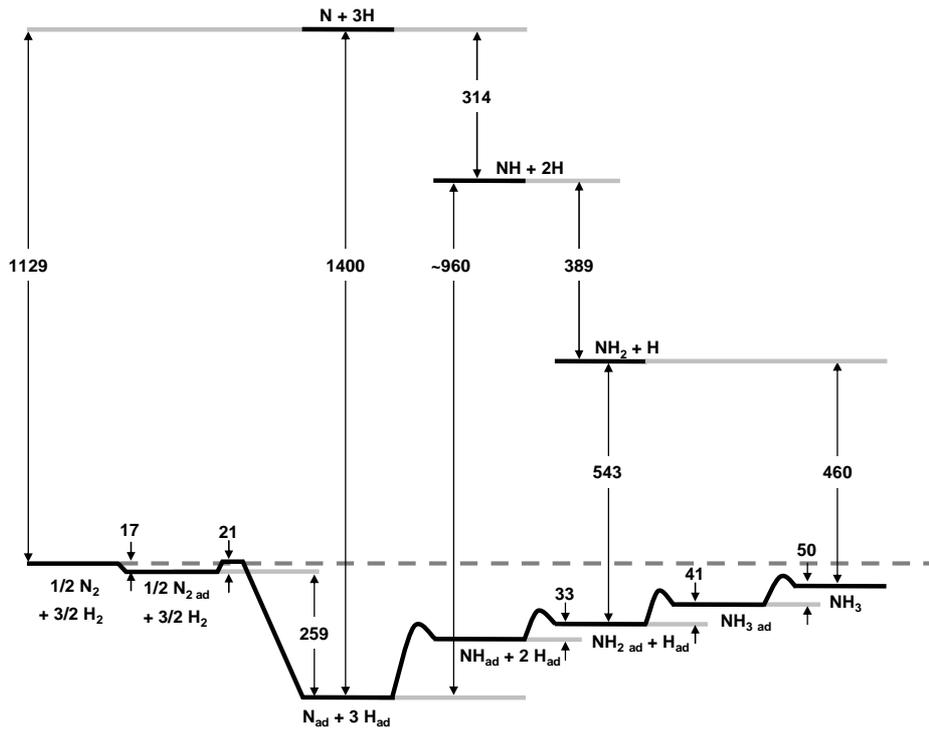


Abb. 2-2: Energiediagramm der katalytischen Ammoniak-Synthese und Energiedifferenzen für die entsprechenden nicht katalysierten Elementarschritte (Energien in kJ/mol).

Die folgenden Reaktionsschritte sind die sukzessive Anlagerung der Wasserstoffatome  $H_{ad}$  an ein Stickstoffatom  $N_{ad}$  und die abschließende Desorption von  $NH_3$ . Die niedrigen Energiebarrieren zwischen den Elementarschritten können mithilfe der vorhandenen thermischen Energie leicht überwunden werden.

## 2.2 Die biologische Stickstofffixierung

Die Fähigkeit zur Stickstofffixierung wurde im Laufe der Evolution nur von einigen Prokaryonten entwickelt. Diese stickstofffixierenden Mikroorganismen gehören zu der Domäne der Bakterien und sind entweder freilebend oder bilden mit Pflanzen symbiotische Lebensgemeinschaften, wobei diese Wechselbeziehungen zwischen Bakterium und Pflanze sehr spezifisch sind, d. h. ein Bakterienstamm infiziert nur ganz bestimmte Pflanzenarten.<sup>[22-24]</sup> Bekannte freilebende Vertreter sind z. B. *Azotobacter vinelandii* (aerob), *Clostridium pasteurianum* (anaerob) und Cyanobakterien. Rhizobien (Knöllchenbakterien), die mit Leguminosen (Schmetterlingsblütler wie Klee, Erbse, Bohne) sogenannte Wurzelknöllchen bilden (Abb. 2-4, Bild a), gehören zur Familie der symbiotisch lebenden Bakterien.<sup>[25]</sup> Erstmals entdeckt wurde diese Symbiose 1888 von H. HELLRIEGEL und H. WILFARTH.<sup>[22]</sup>

Durch Ausscheidung von Flavonoiden angelockt, heften sich die Rhizobien an die Oberfläche der Wurzelhaare der Leguminosen (Abb. 2-3, Bild a), die sich daraufhin krümmen und die Rhizobien umschließen.<sup>[22-24]</sup> Die Bakterien scheiden ihrerseits sogenannte Nod-Faktoren aus (Nodulation = Knöllchenbildung), die zur Bildung eines Infektionsschlauches führen, durch den sie in die Wurzelrinde eindringen (Abb. 2-3, Bild b).<sup>[24]</sup>

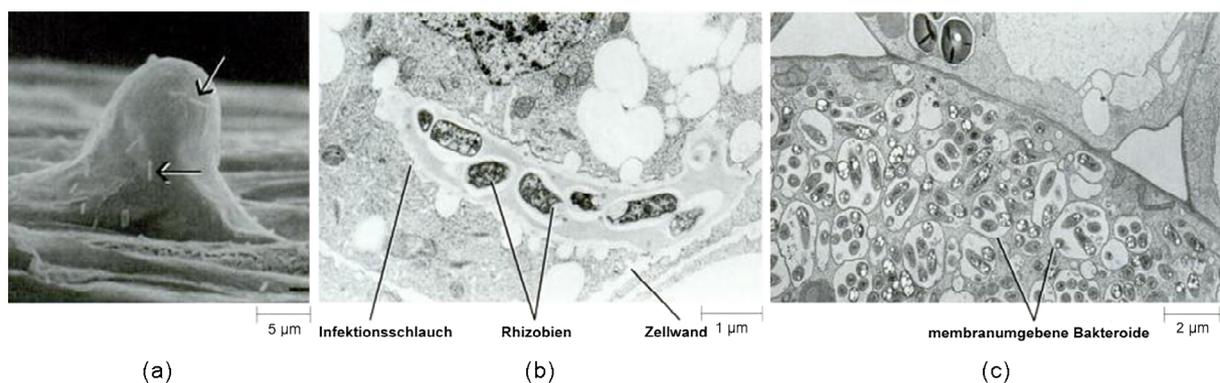


Abb. 2-3: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Rhizobien (Pfeile) an einem auswachsenden Wurzelhaar. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme von einem Infektionsschlauch mit enthaltenen Rhizobien. (c) Elektronenmikroskopische Aufnahme von einer Gruppe von Bakteroiden, jedes umgeben von einer Membran. Oberhalb der besiedelten Wurzelknöllchenzelle liegt eine nicht besiedelte Zelle.

Die Zellen der Wurzelrinde reagieren mit Teilung und Vergrößerung, wodurch die Wurzelknöllchen entstehen. Zunächst vermehren sich die stäbchenförmigen Bakterien in den Wurzelknöllchen. Anschließend wandeln sie sich in rundliche Bakterioide um, die sich nicht mehr teilen (Abb. 2-3, Bild c).<sup>[24]</sup> Sie werden in Membranen eingehüllt und bilden Zellorganellen, sogenannte Symbiosomen. Erst dann wird das zur Stickstofffixierung erforderliche Enzym, die Nitrogenase, gebildet.

Dieses Enzym ist sehr sauerstoffempfindlich, jedoch benötigen die Bakterien für ihren Metabolismus ausreichend Sauerstoff. Daher ist eine sorgfältige Regulation der  $O_2$ -Konzentration unabdingbar. Zum einen ist die Knöllchenrinde (Kortex)  $O_2$ -impermeabel, so dass der Hauptteil des Sauerstoffs durch die Knöllchenspitze (Apex) diffundiert und ein longitudinaler  $O_2$ -Gradient erzeugt wird (Abb. 2-4, Bild b).<sup>[26]</sup> Zum anderen bildet die Pflanze (Protein-Komponente) zusammen mit dem Bakteroid (Häm-Komponente) das eisenhaltige Protein Leghämoglobin, das in seinem Aufbau dem Hämoglobin ähnelt und in der zentralen Region der Wurzelknöllchen eine rötliche Färbung verursacht. Das Leghämoglobin bindet den Sauerstoff und stellt ihn der Atmungskette der Bakterioide in dieser Form zur Verfügung. Somit wird die Konzentration an freien  $O_2$ -Molekülen im Innern der Knöllchen auf unter 50 nM gehalten und die Nitrogenaseaktivität der Bakterioide kann sich voll entfalten.<sup>[26]</sup>

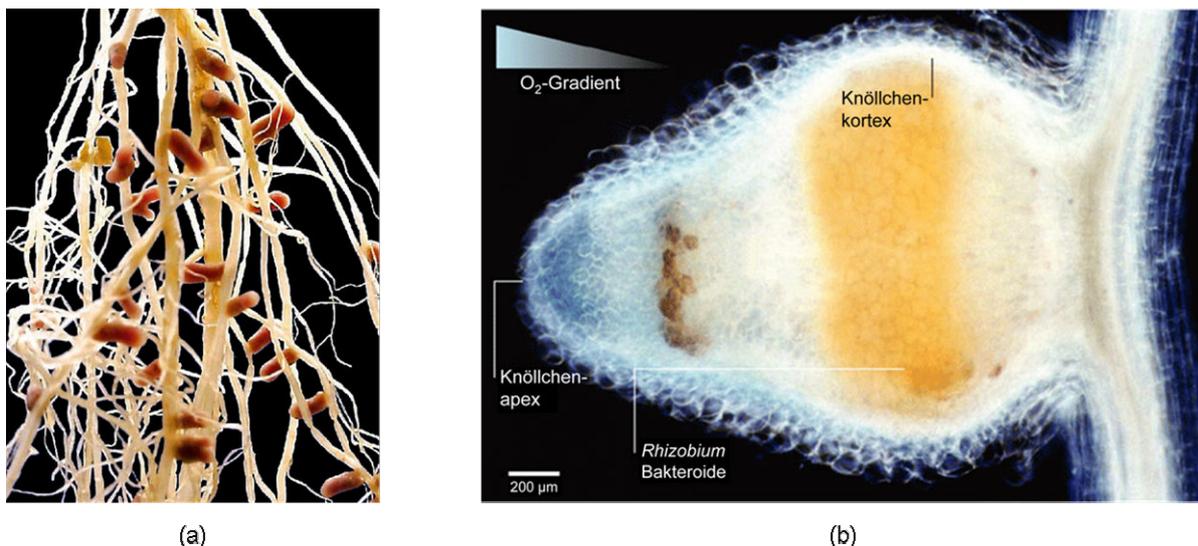


Abb. 2-4: (a) Knöllchenbakterien an der Wurzel einer Leguminose. (b) Dunkelfeldmikroskopische Aufnahme eines Luzerne-Knöllchens.

### 2.2.1 Der Aufbau der Nitrogenase

Das Enzym Nitrogenase besteht aus zwei verschiedenen Metalloproteinen, dem Eisen-Protein (Fe-Protein) und dem Molybdän-Eisen-Protein (MoFe-Protein).<sup>[27]</sup> Die Strukturen der Proteine konnten sowohl einzeln als auch als Komplex beider Proteine mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse gelöst werden (Abb. 2-5 oben).<sup>[28-36]</sup> Der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco, Abb. 2-5 unten) kann intakt aus dem Protein isoliert werden, besitzt dann aber keine katalytische Aktivität mehr. Er ist empfindlich gegen Sauerstoff und zersetzt sich auch unter Sauerstoffausschluss in wässriger Lösung.<sup>[37]</sup>

Das Fe-Protein (auch Dinitrogenase-Reduktase genannt) ist ein etwa 64 kD großes Homodimer, dessen  $\gamma$ -Untereinheiten über einen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster miteinander verbunden sind. Zwischen den beiden Untereinheiten befindet sich eine Bindungsstelle für zwei MgATP-Moleküle, welche Energie für die katalysierte Reaktion bereitstellen. Das MoFe-Protein (auch Dinitrogenase genannt) ist ein  $\alpha_2\beta_2$ -Heterotetramer mit einem Molekulargewicht von etwa 250 kD. Jede  $\alpha\beta$ -Untereinheit beinhaltet zwei Metallcluster. Der sogenannte P-Cluster ist ein  $\text{Fe}_8\text{S}_7$ -Cluster, der jeweils eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheit miteinander verbrückt.

Bei dem FeMoco handelt es sich um das aktive Zentrum des Enzyms, welches elementaren Stickstoff bindet und zu Ammoniak reduziert. Der FeMoco besteht aus einer  $\text{Fe}_4\text{S}_3$ - und einer  $\text{MoFe}_3\text{S}_3$ -Einheit, die über ein lange unbekanntes Kohlenstoffatom ( $\text{C}^4$ ) sowie drei  $\mu_2$ -Sulfidbrücken verknüpft sind.<sup>[38]</sup> Der FeMoco ist über ein Eisen( $\text{FeI}$ )-koordiniertes Cystein und über ein Molybdän-koordiniertes Histidin an das MoFe-Protein gebunden. An dem Molybdän ist weiterhin ein zweizähniges Homocitrat koordiniert. Der FeMoco besitzt im Ruhezustand einen durch ESR-Spektroskopie nachgewiesenen Spinzustand von  $S = 3/2$ .<sup>[39]</sup> Das Molybdänatom liegt in der Oxidationsstufe +4 vor und die Eisenatome in den Oxidationsstufen +2 und +3, wobei  $^{57}\text{Fe}$  ENDOR-Untersuchungen auf eine  $1\text{Mo}^{4+}-6\text{Fe}^{2+}-1\text{Fe}^{3+}$ -Zusammensetzung und MÖßBAUER-Messungen auf eine  $1\text{Mo}^{4+}-4\text{Fe}^{2+}-3\text{Fe}^{3+}$ -Zusammensetzung schließen lassen.<sup>[40, 41]</sup> Neuere theoretische Untersuchungen wiederum befürworten eine  $1\text{Mo}^{4+}-2\text{Fe}^{2+}-5\text{Fe}^{3+}$ -Zusammensetzung ( $1\text{Mo}^{4+}-2\text{Fe}^{2+}-5\text{Fe}^{3+}-9\text{S}^{2-}-\text{C}^4$ ).<sup>[42]</sup>

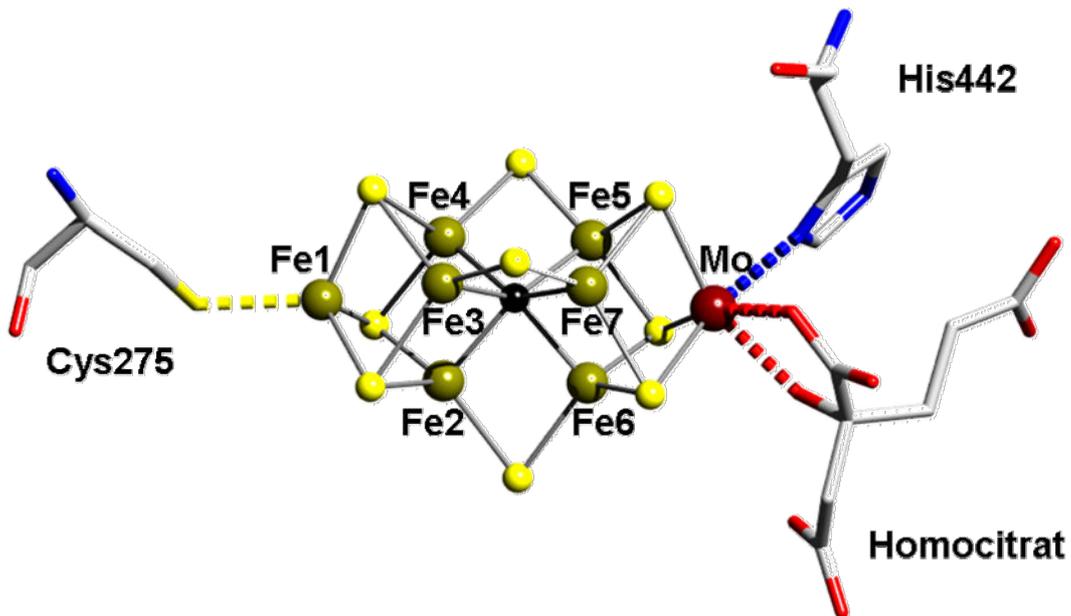
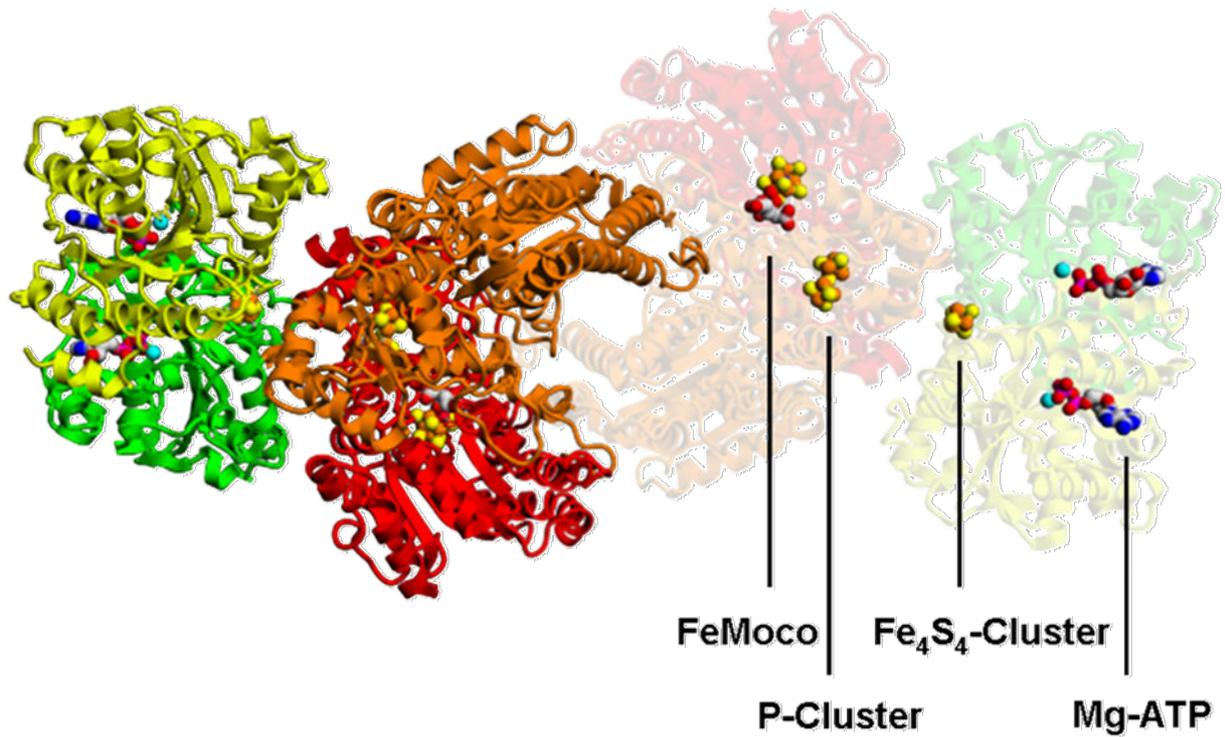


Abb. 2-5: (oben) Struktur des Nitrogenase-Komplexes, bestehend aus MoFe-Protein (orange-rot) und Fe-Protein (gelb-grün). Die transparente Darstellung der einen Komplexhälfte macht die Cluster (FeMoco, P-Cluster, Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Cluster) und das gebundene Mg-ATP sichtbar.

(unten) Struktur des FeMo-Cofaktors mit Cystein, Histidin und Homocitrat. Olivgrün: Eisen, gelb: Schwefel, dunkelrot: Molybdän, schwarz: zentral gebundenes C-Atom, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff.

Die erste Kristallstruktur des Nitrogenase-Komplexes wurde 1992 von KIM und REES aus *Azotobacter vinelandii* bestimmt.<sup>[31]</sup> Die Auflösung von 2.7 Å war nicht hoch genug, um den FeMoco vollständig auflösen zu können. Ein Jahrzehnt später, 2002, deckte eine Kristallstruktur mit verbesserter Auflösung (1.16 Å) das zentral gebundene Atom auf, von dem vermutet wurde, dass es sich um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handelt, wobei letzteres als am wahrscheinlichsten galt.<sup>[28]</sup> 2011 wurde das Atom von zwei Gruppen mit unterschiedlichen Methoden als Kohlenstoff identifiziert. SPATZAL *et al.* ermittelten dies durch eine höher aufgelöste Kristallstruktur (1.0 Å) und EPR-Spektroskopie an <sup>13</sup>C- sowie <sup>15</sup>N-markierten Nitrogenasen.<sup>[36]</sup> LANCASTER *et al.* bestimmten das Atom als Kohlenstoff durch V2C-XES (valence-to-core x-ray-emission spectroscopy) und Dichtefunktionalberechnungen der Spektren.<sup>[38]</sup> Die V2C-XES-Spektren wurden mit einem N-, O- sowie C-Atom an der zentralen Stelle des FeMoco simuliert und die erhaltenen Spektren mit den gemessenen verglichen. Eine sehr gute Übereinstimmung zeigte sich für das simulierte Spektrum von Kohlenstoff. Die Aufklärung des Mechanismus und ob das zentrale C-Atom eine Rolle bei der Katalyse spielt, bleibt weiterhin eine große Herausforderung.

## 2.2.2 Der Mechanismus der Nitrogenase

Molekularer Stickstoff wird durch die Nitrogenase unter optimalen Bedingungen nach folgender Gleichung reduziert.<sup>[43]</sup>



Bei dieser Reaktion entsteht neben Ammoniak auch immer Wasserstoff. Der genaue Mechanismus der Reduktion und Protonierung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> ist noch nicht vollständig geklärt. Allerdings können durch kinetische Messungen, spektroskopische Untersuchungen, quantenmechanische Rechnungen und Modifikationen der Aminosäuresequenz Reaktionsschemata vorgeschlagen und Anhaltspunkte für Bindungsort und Bindungsmodi des Distickstoffs sowie für den Ablauf dessen Reduktion und Protonierung gewonnen werden.

Anhand von kinetischen Messungen stellten THORNELEY und LOWE 1984 einen Mechanismus auf, der sich aus dem Fe-P-Zyklus und dem MoFe-Zyklus zusammensetzt.<sup>[44-49]</sup> Nach diesem Modell handelt es sich bei dem Mechanismus um eine stufenweise Einelektron-Einproton-Addition.<sup>[48]</sup> Der Fe-P-Zyklus (Abb. 2-6) beinhaltet eine Assoziation der Proteine sowie eine Einelektronenübertragung vom Fe-Protein zum MoFe-Protein und der MoFe-Protein-Zyklus (Abb. 2-8) beschreibt die Umsetzung des Stickstoffs mit Wasserstoff am MoFe-Protein. Auch wenn der Mechanismus und Ort der Distickstoff-Reduktion noch nicht vollständig aufgeklärt sind, ist bekannt, dass jeder Reduktionsschritt mit einem Protonentransfer gekoppelt ist (PCET = proton coupled electron transfer).<sup>[50, 51]</sup>

Die für die Reaktion benötigten Elektronen stammen aus dem Citratzyklus und werden auf ein Ferredoxin- oder Flavodoxin-Molekül übertragen und an das Fe-Protein weitergeleitet (Abb. 2-6). Dieses ändert durch die Aufnahme von zwei Molekülen MgATP seine Konformation und das Redoxpotential von dem  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster ( $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+/1+}$ ) wird von -300 mV auf -420 mV erniedrigt.<sup>[52, 53]</sup>

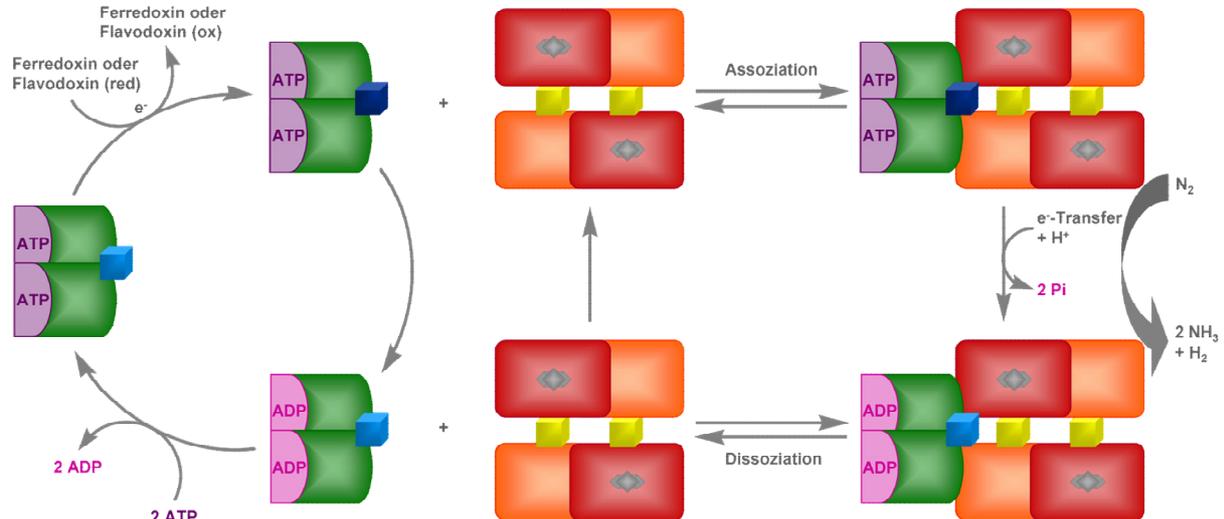


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des Fe-P-Zyklus der Nitrogenase. Das Fe-Protein ist in grün, der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster als blauer Würfel (dunkelblau für die reduzierte und hellblau für die oxidierte Form) und die gebundenen ATP-Moleküle in violett bzw. die ADP-Moleküle sowie  $P_i$  in magenta dargestellt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten des MoFe-Proteins (rot und orange) werden durch die P-Cluster miteinander verbunden, welche als gelbe Würfel dargestellt sind. Der FeMoco ist in grau abgebildet. Änderungen des Oxidationszustands des MoFe-Proteins wurden nicht dargestellt.

Es folgt die Assoziation des Fe-Proteins (reduziert,  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster in der Oxidationsstufe +I, zwei ATP gebunden) an das MoFe-Protein, was wiederum eine Erniedrigung des Potentials um -200 mV sowie des Redoxpotentials des P-Clusters ( $\text{P}^{2+/N}$ ) um -80 mV zur Folge hat ( $\text{P}^N$  = Oxidationsstufe des P-Clusters in dem mit Dithionit reduzierten isolierten MoFe-Protein). Dadurch wird die Triebkraft für den Elektronentransfer von dem  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster über den P-Cluster auf den FeMoco erhöht. Es ist bislang nicht bekannt, welche Redoxpaare des P-Clusters für den Elektronentransfer relevant sind, allerdings deutet vieles auf das  $\text{P}^{2+/N}$ -Paar hin.<sup>[53, 54]</sup> Neuere  $^{57}\text{Fe}$ -ENDOR-Messungen zeigen, dass der zentrale anorganische Cluster des FeMoco während der Acht-Elektronen-Reduktion lediglich zwischen zwei Oxidationsstufen hin und her wechselt ( $\text{M}^N$  = Ruhezustand,  $\text{M}^R$  = um ein Elektron reduzierter Zustand).<sup>[55]</sup> Während des Elektronentransfers vom  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster auf den P-Cluster (Abb. 2-6 und Abb. 2-7, Bild a) werden die gebundenen ATP zu ADP und Phosphat ( $\text{P}_i$ ) hydrolysiert.<sup>[56]</sup> Im MoFe-Protein wird das Elektron von dem P-Cluster weiter zum FeMoco geleitet (Abb. 2-7, Bild b), wo das Substrat schrittweise reduziert wird.

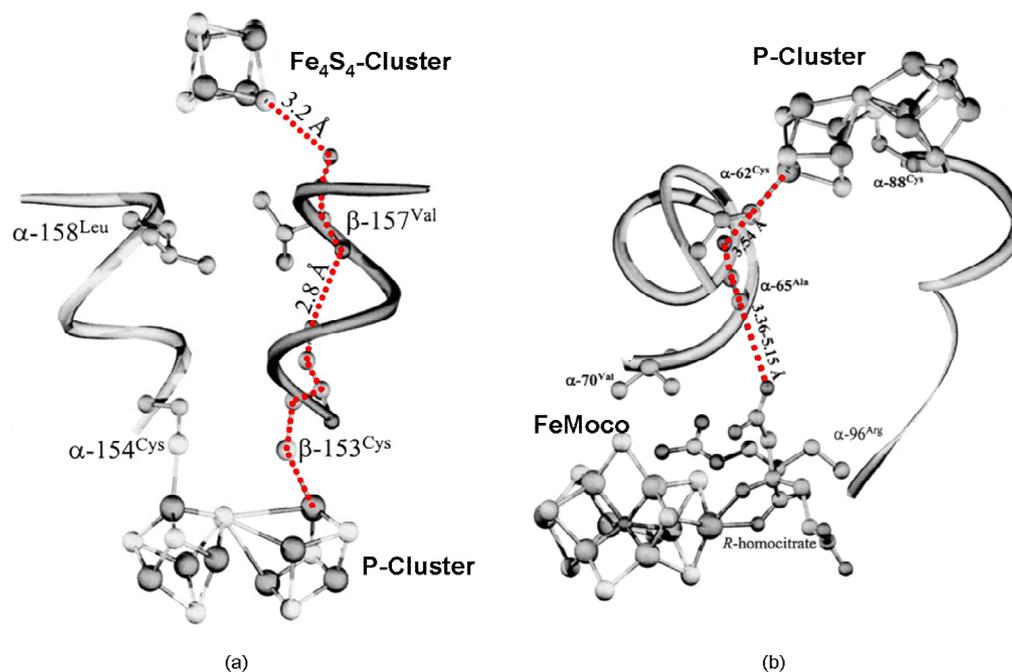


Abb. 2-7: (a) Möglicher Pfad des Elektronentransfers von dem  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster zu dem P-Cluster, gekennzeichnet durch die rot gestrichelte Linie. Es sind die Cluster, zwei  $\alpha$ -Helices der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheit sowie die Abstände zwischen den Clustern und einer  $\alpha$ -Helix gezeigt. (b) Möglicher anschließender Pfad des Elektronentransfers von dem P-Cluster zu dem FeMoco, gekennzeichnet durch die rot gestrichelte Linie. Es sind die Abstände zwischen den Clustern und eines Teils der  $\alpha$ -Untereinheit gezeigt.

Das Fe-Protein (oxidiert,  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster in der Oxidationsstufe +II, zwei ADP gebunden) dissoziiert vom MoFe-Protein, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, und kann in zwei Schritten regeneriert werden.<sup>[48]</sup> Die ADP-Moleküle werden durch ATP-Moleküle ausgetauscht und der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster reduziert, wobei die Reihenfolge noch ungeklärt ist.<sup>[27]</sup> Der Zyklus kann nun erneut durchlaufen werden. Da während jedes Fe-Protein-Zyklus nur ein Elektron übertragen werden kann, muss der Reduktions-Oxidations-Zyklus achtmal unter Verbrauch von insgesamt 16 ATP-Molekülen durchlaufen werden, um ein Molekül  $\text{N}_2$  zu zwei Molekülen  $\text{NH}_3$  und ein Molekül  $\text{H}_2$  zu reduzieren. Die Nitrogenase ist ein relativ langsames Enzym mit einem Umsatz von  $5 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[48]</sup>

Das Reaktionsschema des MoFe-Zyklus ist in Abb. 2-8 dargestellt. Das E stellt eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins dar und der Index n steht für die durchlaufenden Fe-P-Zyklen, was der Anzahl der übertragenden Elektronen entspricht. Der Zyklus wird durch eine drei- oder vierfache Elektronenübertragung und Protonierung eingeleitet. Das dabei entstehende  $\text{E}_3\text{H}_3$ -Adukt kann daraufhin unter Abspaltung von Wasserstoff ein Distickstoffmolekül binden. Durch einen weiteren Reduktions-Protonierungsschritt wird die Hydrazidospezies  $\text{E}_4\text{H}_2\text{N}_2$  erhalten, deren Entstehen durch Abspaltung von Hydrazin bei pH 0 und 14 begründet werden kann.

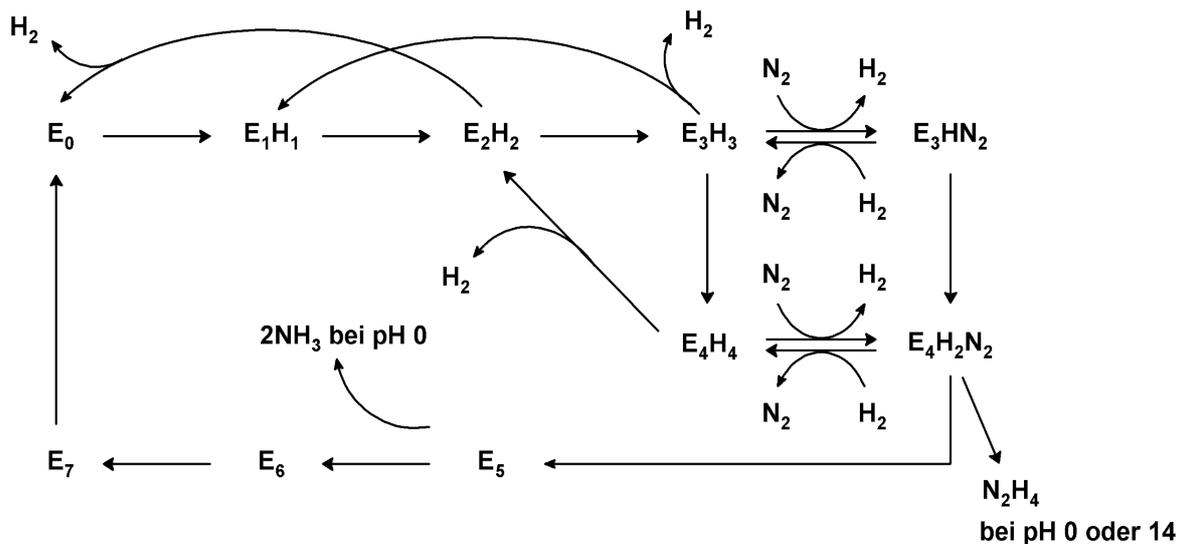


Abb. 2-8: THORNELEY-LOWE-Mechanismus des MoFe-Zyklus. Das MoFe-Protein wird sukzessiv mit je einem Elektron reduziert, wobei E eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit des Tetramers kennzeichnet und der Index n für die Anzahl der durchlaufenden Fe-P-Zyklen und somit der auf das FeMo-Protein übertragenen Elektronen steht.  $\text{N}_2$  bindet an  $\text{E}_3$  oder  $\text{E}_4$  und wird von dem Verlust von  $\text{H}_2$  begleitet.

Wird die Reaktion bei pH 7 durchgeführt, entstehen 2 Äquivalente Ammoniak. Das erste Äquivalent wird vermutlich von der E<sub>5</sub>-Stufe abgespalten. Ausgehend von der Nitrido-Stufe E<sub>6</sub>≡N kann durch weitere Reduktions-Protonierungsschritte das zweite Äquivalent Ammoniak gebildet werden. Allerdings ist der genaue Zyklusverlauf nach Entstehung der E<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Spezies weitgehend ungeklärt.

Um zu erklären, wo und wie der Distickstoff am FeMoco bindet und wie er protoniert wird, wurden quantenchemischen Rechnungen an verschiedenen Modellsystemen durchgeführt.<sup>[57-63]</sup> Der größte Unterschied zwischen den vorgeschlagenen Mechanismen besteht in der Annahme, ob sich der Käfig des FeMoco während der Reduktion des Distickstoff öffnet oder nicht.<sup>[57]</sup>

BLÖCHL *et al.* favorisieren den zuerst genannten Fall. Sie gehen von einer *end-on* terminalen Bindung des Distickstoffs an ein Fe-Zentrum mit alternierenden Protonierungsschritten aus, wobei der Cluster immer zuerst reduziert und dann rasch protoniert wird (Abb. 2-9).<sup>[58]</sup> Sie fanden heraus, dass nur die verbrückenden μ<sub>2</sub>-S-Atome protoniert werden, nicht die Fe-Atome und μ<sub>3</sub>-S-Atome.

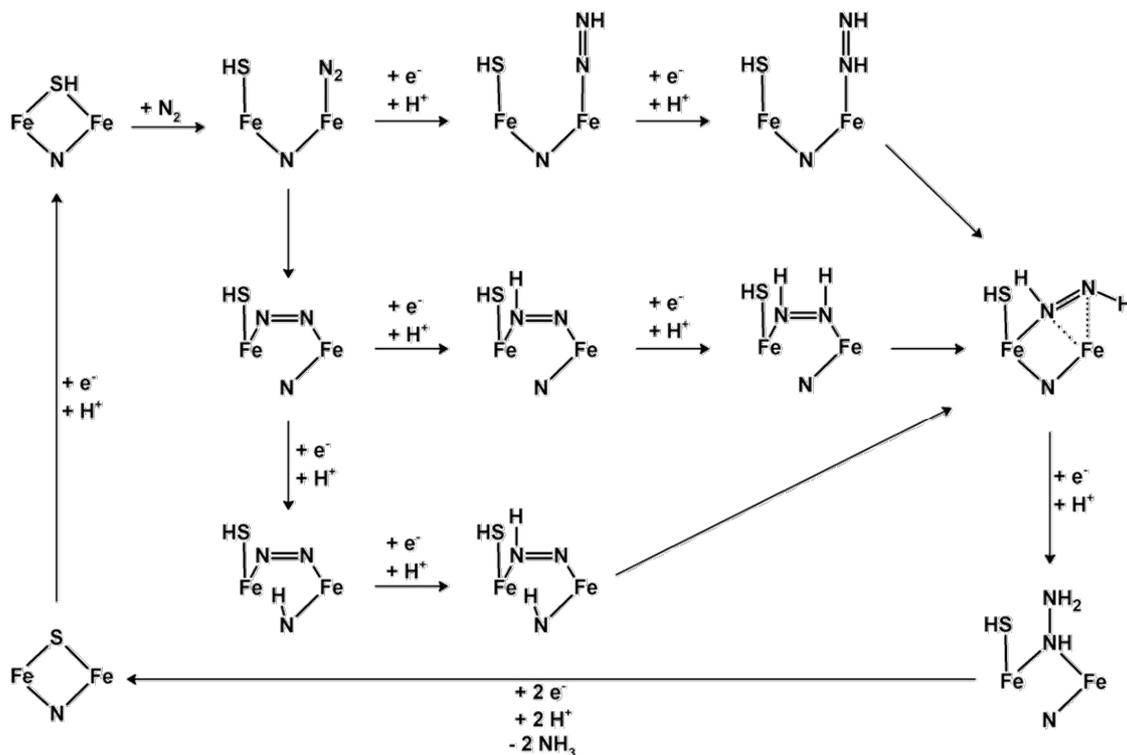


Abb. 2-9: Möglicher Mechanismus der Reduktion und Protonierung des Distickstoffs am FeMoco.

Sobald der Distickstoff an eines der zentralen trigonal-prismatisch koordinierten Fe-Atome bindet, bricht die Bindung zwischen diesem Fe-Atom und dem benachbarten protonierten S-Atom. Im weiteren Verlauf geht der N<sub>2</sub>-Ligand in eine *end-on* terminale mit *side-on* verbrückender Koordination an das benachbarte Fe-Atom über. Diese Koordination erscheint sehr wahrscheinlich, da durch die Beteiligung eines zweiten Fe-Atoms eine ausreichende Aktivierung erreicht wird (s. 2.3.1 und 2.3.4). Allerdings konnte bisher keine entsprechende Modellverbindung synthetisiert werden. Andere Modelle basieren auf einem Mechanismus, bei dem der Käfig des FeMoco intakt bleibt.<sup>[59-62]</sup> Nachdem anfangs eine *end-on* terminale Bindung des Distickstoffs an ein Eisenzentrum als wahrscheinlich galt, wird in neueren Untersuchungen von DANCE die Bindung des Distickstoffs *side-on* an das Fe 6-Zentrum diskutiert.<sup>[60-62]</sup> Hierbei zeigte sich, dass die Protonierung des gebundenen Distickstoffs ausschließlich intramolekular und nicht direkt durch die umgebenen Reste erfolgt.

Weiterhin wurde der Substratbindungsort durch gezielte Substitution der Aminosäuren in der unmittelbaren Umgebung des FeMoco untersucht. Interessanterweise beeinflusste die Substitution von  $\alpha$ -195<sup>His</sup> (Abb. 2-10) durch Glutamin die Reaktivität insofern, als dass N<sub>2</sub> von dem  $\alpha$ -195<sup>Gln</sup>-MoFe-Protein nicht mehr reduziert wurde, jedoch weiter als Inhibitor für die Acetylen- und Proton-Reduktion fungierte.<sup>[27, 64-66]</sup> Daraus lässt sich schließen, dass N<sub>2</sub> und Acetylen am gleichen Ort gebunden und reduziert werden. Um diesen ausfindig zu machen, wurde eine Reihe von Acetylen-resistenten Mutanten isoliert und charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass alle Mutanten Substitutionen an der  $\alpha$ -69<sup>Gly</sup>-Position aufweisen.<sup>[67]</sup> Da sich diese Aminosäure nicht in der unmittelbaren Umgebung des FeMoco befindet, ist es unwahrscheinlich, dass sie direkt Einfluss auf die Substratbindung hat. Vielmehr scheint es so zu sein, dass die Substitutionen an der  $\alpha$ -69<sup>Gly</sup>-Position die Dynamik der Seitenkette des Valins  $\alpha$ -70<sup>Val</sup> in Bezug auf den Substratzugang verändern.

Ausgehend von der Annahme, dass das Substrat an der 4Fe-4S-Ebene reduziert wird, die durch die Eisenatome 2, 3, 6 und 7 aufgespannt wird (Abb. 2-10), wurde die Aminosäure Valin  $\alpha$ -70<sup>Val</sup> durch die sterisch anspruchsvollere Aminosäure Isoleucin  $\alpha$ -70<sup>Ile</sup> und durch die sterisch weniger anspruchsvollere Aminosäure Alanin  $\alpha$ -70<sup>Ala</sup> ersetzt und die Fähigkeit der substituierten MoFe-Proteine, Substrate unterschiedlicher Größe zu reduzieren, getestet.<sup>[68-70]</sup>

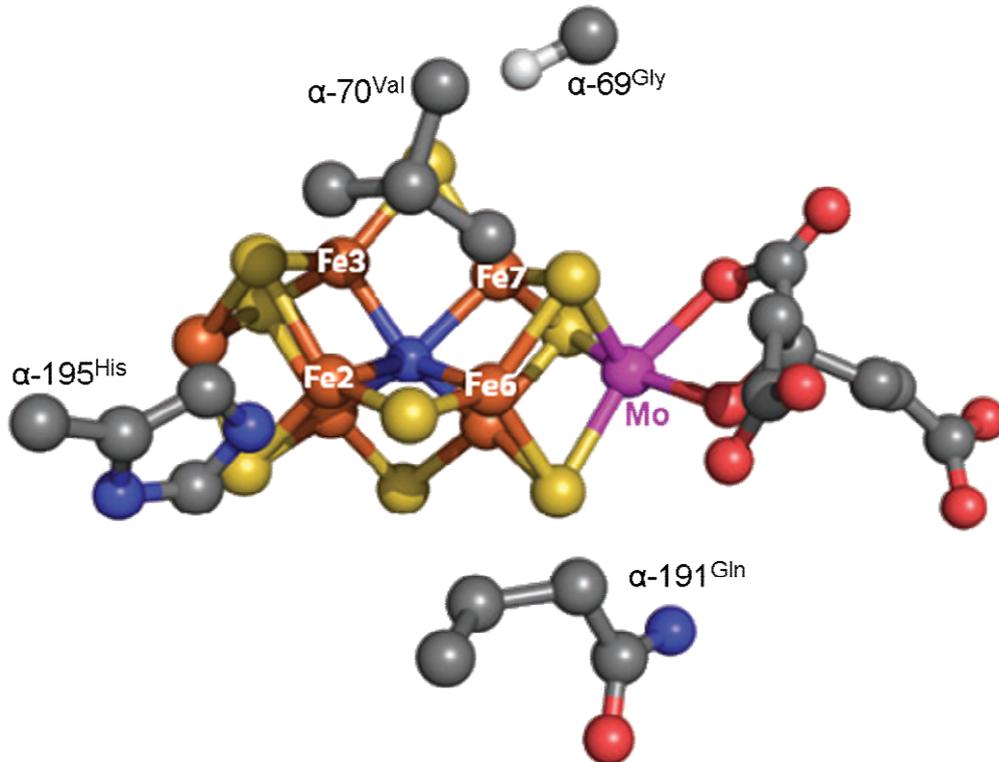


Abb. 2-10: FeMoco mit Blick auf die Ebene, an der das jeweilige Substrat gebunden wird. Die entsprechenden Fe-Atome (2, 3, 6 und 7) sind markiert. Des Weiteren sind  $\alpha$ -69<sup>Gly</sup>,  $\alpha$ -70<sup>Val</sup>,  $\alpha$ -195<sup>His</sup> und  $\alpha$ -191<sup>Gln</sup> abgebildet.

Die Experimente ergaben, dass das  $\alpha$ -70<sup>Ile</sup>-MoFe-Protein nur Protonen reduziert und das  $\alpha$ -70<sup>Ala</sup>-MoFe-Protein wiederum auch größere Substrate wie z. B. Propin, Propargylalkohol und 1-Butin umsetzen kann. Um herauszufinden, welches der vier Eisenatome das jeweilige Alkin bindet, wurde das MoFe-Protein doppelt substituiert. Wird nicht nur  $\alpha$ -70<sup>Val</sup> sondern auch  $\alpha$ -191<sup>Gln</sup> gegen die kleinere Aminosäure Alanin ausgetauscht, so wird ebenso 2-Butin reduziert. Dieses kann von dem einfach substituierten  $\alpha$ -70<sup>Ala</sup>-MoFe-Protein offenbar aufgrund des sterischen Anspruchs der zusätzlichen Methylgruppe nicht gebunden werden, was die Vermutung bestätigt, dass das Substrat an Fe 6 gebunden wird.

Diese Untersuchungen lassen darauf schließen, dass alle Substrate an derselben 4Fe-4S-Ebene des FeMoco reduziert und im Falle der Alkine an das Fe 6 gebunden werden. Es konnten zwar schon Intermediate der Stickstoffreduktion am FeMoco mittels ENDOR-Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch besteht weiterhin Bedarf alle Intermediate zu bestimmen sowie Informationen über eine mögliche Beteiligung mehrerer Metallatome im Laufe der Reaktion zu erhalten.<sup>[71]</sup>

Sowohl die theoretischen als auch die biochemischen Untersuchungen ergaben, dass die Koordination von Distickstoff an eines der Eisenatome erfolgt, am wahrscheinlichsten am Fe 6. Bisher konnten jedoch die vorgeschlagenen Intermediate für den FeMoco nicht in entsprechenden niedermolekularen Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen dargestellt werden, da der N<sub>2</sub>-Ligand in diesen Verbindungen nicht ausreichend aktiviert wird, um protonierbar zu sein (s. 2.3.1 und 2.3.4). Dies gälte umso mehr für Fe(III)-N<sub>2</sub>-Komplexe. Daher bedarf die Aufklärung des Mechanismus der N<sub>2</sub>-Reduktion weiterhin theoretischen und experimentellen biochemischen Untersuchungen, aber vor allem eines geeigneten Modellsystems.

### 2.2.3 Alternative Nitrogenasen

Einige Bakterien haben die Besonderheit, je nach Metallangebot drei verschiedene Nitrogenasen zu exprimieren.<sup>[72-74]</sup> Wie die Molybdän-abhängige Nitrogenase bestehen auch die alternativen Nitrogenasen aus zwei Metalloproteinen: dem Fe-Protein und dem MFe-Protein (M = Mo, V, Fe), wobei das MFe-Protein der alternativen Systeme neben den beiden  $\alpha\beta$ -Untereinheiten zwei weitere  $\delta$ -Untereinheiten besitzt und somit ein Hexamer ist.<sup>[75-78]</sup> Die alternativen Nitrogenasen werden entsprechend der im Cofaktor enthaltenen Metallatome als Vanadium-Nitrogenasen und Eisen-Nitrogenasen bezeichnet. Obwohl sich die Mo-, V- und Fe-Nitrogenasen in Struktur und Funktion sehr ähnlich sind, weisen die alternativen Nitrogenasen eine geringere Aktivität bei der Stickstofffixierung und eine erhöhte Wasserstoffproduktion auf.<sup>[79]</sup>



*Azotobacter vinelandii* ist derzeit der einzige bekannte Organismus, der alle drei Nitrogenase-Systeme besitzt. Es wird vermutet, dass die Metallverfügbarkeit im Ökosystem der Grund für deren Existenz ist, so dass ein Überleben in Molybdät-

armen Lebensräumen gesichert wird. Es wurde beobachtet, dass in *Azotobacter vinelandii* die MoFe-Nitrogenase nur in Anwesenheit von Molybdän gebildet wird, die VFe-Nitrogenase hingegen nur in Abwesenheit von Molybdän bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vanadium. Die Fe-Nitrogenase wird nur synthetisiert, wenn weder Molybdän noch Vanadium verfügbar sind.<sup>[72, 73, 80]</sup> 1992 wurde eine vierte Mn-abhängige Nitrogenase entdeckt, die zu den ersten drei Nitrogenasen erhebliche strukturelle und funktionelle Unterschiede aufweist.<sup>[81, 82]</sup> Sie besteht aus einer CO-Dehydrogenase mit einem Molybdopterin-Cytosindinukleotid-Cofaktor, einer Mn-abhängigen Superoxid-Oxidoreduktase und einer MoFeS-Dinitrogenase. Sie ist das erste und bislang einzige strikt O<sub>2</sub>-abhängige N<sub>2</sub>-fixierende Enzym-System. Das Vorkommen der alternativen Nitrogenasen zeigt, dass Stickstofffixierung auch ohne Molybdän möglich ist. Diese Tatsache bestärkt die Vermutung, dass der Distickstoff an eines der Eisenatome bindet.

## 2.3 Die synthetische Stickstofffixierung

Die synthetische Stickstofffixierung stellt auch zum jetzigen Zeitpunkt ein wichtiges Forschungsthema im Bereich der anorganischen, bioanorganischen und organometallischen Chemie dar.<sup>[3, 83, 84]</sup>

Die Forschung an Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen begann 1965 mit der Veröffentlichung des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ .<sup>[85]</sup> Seitdem wurden verschiedene Modellsysteme entwickelt, um den Mechanismus der Reduktion und Protonierung von Distickstoff am FeMoco zu untersuchen. Mit deren Hilfe können die einzelnen Zwischenstufen isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Insbesondere wie der Distickstoff gebunden und wie stark er aktiviert wird (s. 2.3.1) sowie die Reduktion und Protonierung an mono-, bi- und polynuklearen Übergangsmetall-Komplexen stehen im besonderen Fokus des Interesses.

1975 konnten CHATT *et al.* zeigen, dass Mo(0)- und W(0)-Bis(Distickstoff)-Komplexe mit Monophosphin-Coliganden durch Zugabe von Schwefelsäure den Distickstoff in Ammoniak umwandeln (s. 2.3.2).<sup>[86]</sup> Diese Reaktion ist jedoch nicht katalytisch und verläuft nach einem komplexen Mechanismus. Eine zyklische Umsetzung von

Distickstoff zu Ammoniak konnte 1985 von PICKETT und TALARMIN mit einem W(0)-Hydrazido-Komplex mit Diphosphin-Coliganden unter elektrochemischen Bedingungen erreicht werden.<sup>[87]</sup>

Die erste Koordinationsverbindung, die unter wirklich katalytischen Bedingungen durch Zugabe eines Reduktionsmittels und Säure Distickstoff zu Ammoniak reduziert, ist der 2003 von YANDOLOV und SCHROCK veröffentlichte Mo(III)-Triamidoamin-Komplex (s. 2.3.3).<sup>[2, 88, 89]</sup>

2011 veröffentlichten NISHIBAYASHI und Mitarbeiter das zweite System, das Distickstoff katalytisch unter milden Bedingungen zu Ammoniak reduziert.<sup>[3]</sup> Das System ist ein zweikerniger Mo(0)-Komplex mit einem Pincer-Liganden,  $[\text{Mo}(\text{PNP})(\text{N}_2)_2]_2(\mu\text{-N}_2)$  (PNP = 2,6-Bis(Di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyridin). Unter Verwendung von LutHOTf (Lut = 2,6-Dimethylpyridin, OTf = Trifluoromethansulfat) als Protonenquelle und Cobaltocen als Reduktionsmittel konnte  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  in Toluol mit einer Ausbeute von 12 Äquivalenten Ammoniak (pro Mo-Atom) bzw. 49 % (bezogen auf die reduzierenden Äquivalente) umgesetzt werden. YANDOLOV und SCHROCK erhielten acht Äquivalente Ammoniak (pro Mo-Atom) bzw. 66 % (bezogen auf die reduzierenden Äquivalente). Wie viele Zyklen das NISHIBAYASHI-System durchläuft, wurde nicht beschrieben. Allerdings wurde nach der Umsetzung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ausschließlich der nicht koordinierte Ligand identifiziert. In beiden Systemen ist die Lebensdauer der Katalysatoren dadurch begrenzt, dass der Ligand vom Metall abgespalten wird. Des Weiteren konnten im Gegensatz zum SCHROCK-System keine Intermediate isoliert werden.

Ein grundlegendes Problem der katalytischen Stickstofffixierung ist das Redoxpotential der Protonen. Diese werden bei den zur Reduktion von Distickstoff erforderlichen negativen Potentialen zu elementarem Wasserstoff reduziert.

Während in den genannten Modellsystemen von CHATT *et al.*, SCHROCK *et al.* und NISHIBAYASHI *et al.* der Distickstoff an Molybdän- und Wolfram-Komplexen gebunden und reduziert wird, geschieht dies in der Nitrogenase an einem der Schwefel-koordinierten Eisenatome. Daher sind entsprechende Modellsysteme weiterhin von Interesse, auch wenn bislang keine katalytische Umsetzung erreicht werden konnte. Die meisten Eisen- $\text{N}_2$ -Komplexe aktivieren den Distickstoff nicht hinsichtlich einer Protonierung, jedoch sind einige niedervalente Eisen-Komplexe in

der Lage, gebundenen Distickstoff in Hydrazin und/oder Ammoniak zu überführen (s. 2.3.4).

### 2.3.1 Bindung und Aktivierung von $N_2$

Das Distickstoffmolekül ist ein sehr reaktionsträges Molekül, weshalb es im Labor und in der Industrie als Schutzgas eingesetzt wird. Das Distickstoffmolekül besitzt eine starke N-N-Dreifachbindung (225 kcal/mol), eine hohe Ionisierungsenergie (15.058 eV), einen negativen Wert für die Elektronenaffinität (-1.8 eV) und eine positive Protonenaffinität (5.12 eV).<sup>[10]</sup> Die Reaktionsträgheit kann aber nicht alleine auf die starke N-N-Dreifachbindung zurückgeführt werden. Entscheidend ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um die erste  $\pi$ -Bindung der N-N-Dreifachbindung zu spalten und die ist mit  $> 100$  kcal/mol außergewöhnlich hoch.

Die Koordination von Distickstoff an ein Metallzentrum kann auf verschiedene Arten erfolgen und hängt vom Metallzentrum und seiner Oxidationsstufe, von der Anzahl der Metallzentren sowie den Coliganden ab. Abb. 2-11 veranschaulicht die bisher beobachteten Koordinationsgeometrien.

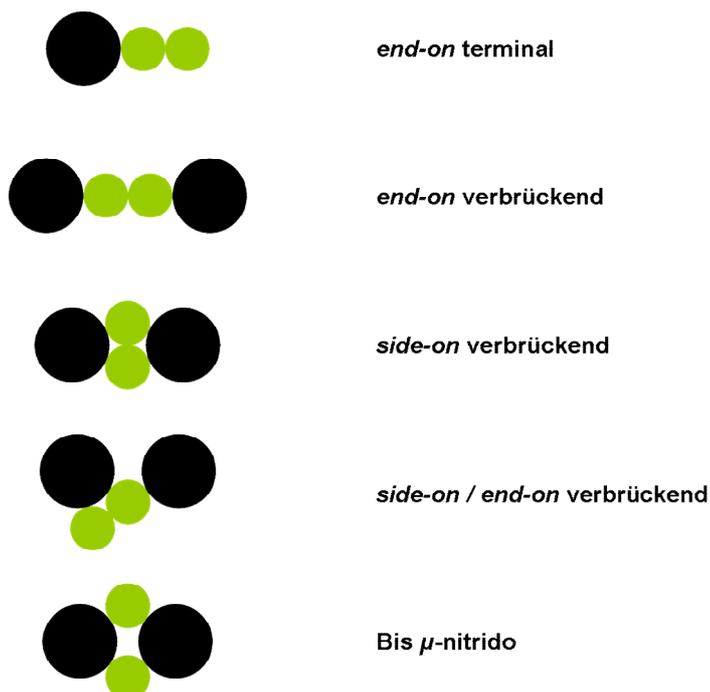


Abb. 2-11: Mögliche Koordinationsgeometrien von  $N_2$  (grün) an ein oder zwei Metallzentren (schwarz).

In ein- und zweikernigen Komplexen ist der  $N_2$ -Ligand in der Regel *end-on* terminal oder *end-on* verbrückend koordiniert. Der  $N_2$ -Ligand stellt einen schwachen  $\sigma$ -Donor dar (schwächer als CO).<sup>[5]</sup> Der Grund für die Bildung von stabilen Metall- $N_2$ -Komplexen ist wie in Metallcarbonylen eine komplexstabilisierende  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale des  $N_2$  (schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als CO). Wegen der erforderlichen Stabilisierung durch Rückkoordination von Metall-d-Elektronen bilden sich CO- und  $N_2$ -Komplexe bevorzugt mit den mittleren Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, da sie über eine ausreichende Zahl an nicht zu fest an den Atomkern gebundener d-Elektronen verfügen. Durch die  $\sigma$ -Hinbindung wird Elektronendichte aus einem bindenden Molekülorbital abgezogen und durch die  $\pi$ -Rückbindung wird Elektronendichte in ein antibindendes Molekülorbital geschoben. Die Folge ist die Schwächung oder „Aktivierung“ der N-N-Dreifachbindung (Abb. 2-12).<sup>[4]</sup> Das Maß der Aktivierung äußert sich in einem Anstieg der N-N-Bindungslänge und einer Abnahme der N-N-Streckschwingungsfrequenz und kann somit experimentell quantifiziert werden.

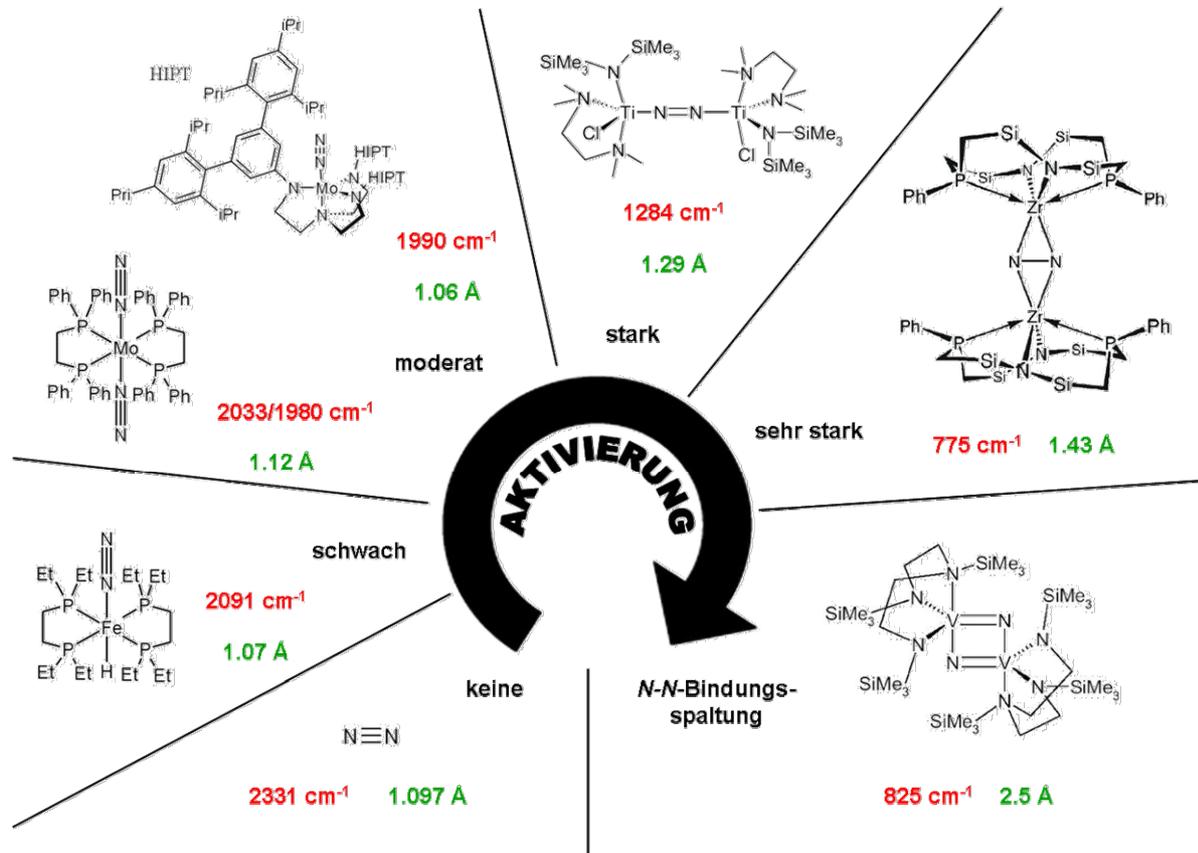


Abb. 2-12: Beispiele für Übergangsmetall- $N_2$ -Komplexe mit unterschiedlich hohem Grad an Aktivierung im Vergleich zu freiem  $N_2$ .

Obwohl die Protonenaffinität von  $N_2$  positiv ist (s. o.), reicht die Basizität nicht aus, um den  $N_2$ -Ligand mit Säuren zu protonieren. Somit ist eine Aktivierung die Voraussetzung dafür, dass der Stickstoff protoniert werden kann. Mit der Aktivierung steigt die M-Bindungsordnung an, während die N-N-Bindungsordnung sinkt.

Schwach aktivierte Komplexe binden den Distickstoff, reduzieren ihn aber nicht. Die N-N-Dreifachbindung bleibt ohne starke Bindungsaufweitung erhalten. Als Beispiel kann der  $[FeH(N_2)(depe)_2]^+$  mit *end-on* koordiniertem  $N_2$  genannt werden. In moderat aktivierten Systemen ist die N-N-Dreifachbindung zwar noch intakt, jedoch merklich verlängert, so dass der  $N_2$ -Ligand gegenüber elektrophilen Reagenzien reaktiv ist. Hierzu gehören Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexe mit *end-on* koordiniertem  $N_2$ . Bei den stark aktivierten Systemen ist die N-N-Dreifachbindung bereits soweit geschwächt, dass sie nur noch als Doppelbindung vorliegt. Analog zum  $HN=NH$ -Molekül spricht man von einem Diazenido- $N_2^{2-}$ -Liganden. Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise die *end-on* verbrückend koordinierenden Titan-Komplexe. Der durch einen Vierelektronentransfer gebildete  $N_2^{4-}$ -Ligand wird mit Bezug auf das Hydrazin  $H_2N-NH_2$  als Hydrazido-Ligand bezeichnet. Die resultierende Einfachbindung entspricht dem Zustand der sehr starken Aktivierung. Beobachtet wird dies in Zirkonium-Komplexen mit *side-on* koordiniertem  $N_2$ . In extrem stark aktivierten Systemen kommt es zur N-N-Bindungsspaltung und Bildung von Bis- $\mu$ -Nitridido-Komplexen, wie in dem dargestellten Vanadium-Komplex.

Um einzelne Zwischenstufen untersuchen zu können, bietet sich der Grad der moderaten Aktivierung an, da in zu stark aktivierten Systemen die Intermediate nicht isoliert werden können.

### 2.3.2 Der CHATT-Zyklus

CHATT *et al.* konnten zeigen, dass sich einer der koordinierten  $N_2$ -Liganden des Bis(distickstoff)-Komplexes  $cis-[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$  in Methanol durch Zugabe von Schwefelsäure zu Ammoniak umwandeln lässt.<sup>[86]</sup>

Eine zyklische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak konnten PICKETT und TALARMIN mit dem moderat aktivierten Komplex  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  unter elektroche-

mischen Bedingungen erreichen.<sup>[87]</sup> Hierzu wurde zunächst der  $N_2$ -Komplex mit *p*-Toluolsulfonsäure in den Hydrazido-Komplex umgewandelt. Der erhaltene Komplex  $[W(NNH_2)(TsO)(dppe)_2](TsO)$  wurde unter Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure in einer stickstoffgesättigten 0.2 M  $[NBu_4][BF_4]$ -THF-Lösung an einer Quecksilber-Pool-Elektrode bei einer Spannung von  $E = -2.6$  V gegen Ferrocenium-Ferrocen elektrolysiert. Dabei konnten in drei Zyklen 36 % Ammoniak (bezogen auf den Komplex) erhalten werden. Des Weiteren konnten 85-95 % des Bis(distickstoff)-Komplexes  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  sowie <1 % Hydrazin isoliert werden.

Zahlreiche Intermediate des Zyklus konnten dargestellt und strukturell bzw. spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[90-98]</sup> Die einzelnen Protonierungs- und Reduktionsschritte des  $N_2$ -Liganden und die daraus resultierenden Verbindungen werden im CHATT-Zyklus zusammengefasst (Abb. 2-13).<sup>[99]</sup> Im Gegensatz zu der alternierenden Elektronen- und Protonenübertragung in der Nitrogenase werden im CHATT-Zyklus immer zwei Protonen und Elektronen übertragen.

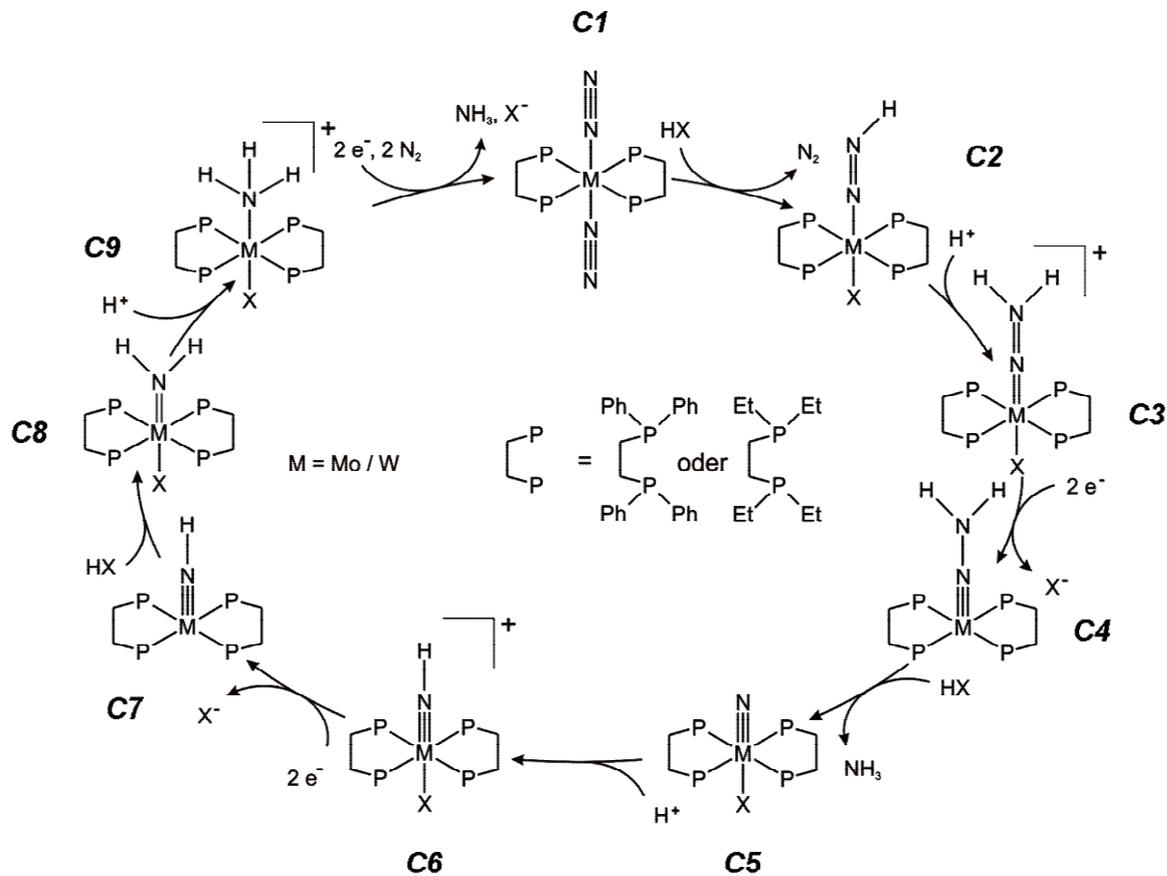


Abb. 2-13: Darstellung des CHATT-Zyklus. Das jeweilige Metallzentrum durchläuft die Oxidationsstufen  $M(0)$  bis  $M(IV)$ .

Der Ausgangskomplex für den CHATT-Zyklus stellt der *trans*-M(0)-Bis(distickstoff)-Komplex (M = Mo, W) **C1** dar. Der einleitende Schritt des Mechanismus ist die zweifache Protonierung am  $\beta$ -Stickstoffatom des Bis(distickstoff)-Komplexes **C1**, die über den M(II)-Diazenido- **C2** zu dem M(IV)-Hydrazido(2-)-Komplex (**C3**) führt.<sup>[90-92]</sup> Dabei wird ein Distickstoffligand abgespalten und das Anion der verwendeten Säure koordiniert. Der Hydrazido(2-)-Komplex (**C3**) kann reversibel zum Diazenido-Komplex **C2** deprotoniert werden.<sup>[98]</sup> Untersuchungen mittels Schwingungsspektroskopie und QCA-NCA (quantum chemistry assisted normal coordinate analysis) ergaben, dass der Ligand in dem Hydrazido(2-)-Komplex ladungsneutral ist und daher besser als M(II)-Isodiazen-Komplex **C3** bezeichnet werden sollte.<sup>[91]</sup> Die Reduktion mit zwei Elektronen ergibt den M(II)-Hydrazido-Komplex **C4**. Auf weitere Protonierung folgt die N-N-Bindungsspaltung und somit die Freisetzung des ersten Ammoniakmoleküls, wobei der M(IV)-Nitrido-Komplex **C5** gebildet wird. Der Mechanismus der N-N-Bindungsspaltung wurde anhand eines fünffachkoordinierten Alkylhydrazido-Komplexes  $[\text{M}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  theoretisch und kinetisch untersucht.<sup>[93, 94]</sup> Die Rechnungen ergaben, dass die eigentliche Spaltung der N-N-Bindung spontan und ohne eine Aktivierungsbarriere zum Nitrido- bzw. Imido-Komplex verlaufen sollte. Neuere kinetische Untersuchungen zur N-N-Bindungsspaltung an  $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  zeigen jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der Elementarschritte.<sup>[95]</sup> Die Protonierung des M(IV)-Nitrido-Komplexes **C5** ergibt den M(IV)-Imido-Komplex **C6**.<sup>[94, 96, 97]</sup> Bis zu dieser Stufe sind alle Intermediate synthetisch zugänglich. Die Reduktion des M(IV)-Imido-Komplexes **C6** wurde von DREHER *et al.* an den Mo(IV)-Ethylimido-Komplexen  $[\text{Mo}(\text{L})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^{2+/+}$  (L = MeCN, OTf) elektrochemisch untersucht.<sup>[100]</sup> Die reduzierten Spezies wurden *in situ* mittels UV/Vis- und EPR-Spektroelektrochemie charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass Komplexe mit anionischen *trans*-Liganden bei der Reduktion den *trans*-Liganden verlieren und zwei Elektronen aufnehmen, so dass fünffach koordinierte Mo(II)-Spezies entstehen.<sup>[100, 101]</sup> Bei der Reduktion von  $[\text{Mo}(\text{MeCN})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^{2+}$  hingegen entsteht der Mo(III)-Komplex, der als starke Base in der Lage ist, den Ausgangskomplex am  $\alpha$ -C-Atom des Ethylimido-Liganden zu deprotonieren. Ebenfalls in Anwesenheit von Phenol als Protonenquelle wird der Mo(III)-Komplex protoniert und durch ein zweites Elektron zum Mo(II)-Ethylamido-Komplex reduziert. Diese Beobachtungen zeigen, dass Tetraphosphin-Komplexe mit

Acetonitril als Coligand geeignete CHATT-Systeme sind, um den protonengekoppelten Elektronentransfer, wie es in der Nitrogenase der Fall ist, zu untersuchen.

Der zweite Teil des CHATT-Zyklus beinhaltet die Protonierung und Reduktion des M(IV)-Nitrido-Komplexes und die Abspaltung des zweiten Ammoniakäquivalents. Die vorgeschlagenen Intermediate, die auf den M(IV)-Imido-Komplex **C6** folgen, sind der M(II)-Imido-Komplex **C7**, der M(II)-Amido-Komplex **C8** und der M(II)-Ammin-Komplex **C9**. Dieser tauscht durch eine anschließende Reduktion Ammoniak gegen Distickstoff aus.

Ein Nachteil des CHATT-Zyklus stellen die Diphosphin-Coliganden dar, die im Gegensatz zu dem Triamidoamin-Liganden von SCHROCK *et al.* (s. 2.3.3) das Metallzentrum nicht sterisch abschirmen, wodurch die einzelnen Intermediate diverse Nebenreaktionen untereinander eingehen können. Zum einen kann es zu Kreuzreaktionen kommen, die zwar die Isolation einzelner Intermediate verhindern, den Katalysator aber nicht zerstören. Zum anderen können zwei M(I)-Distickstoff-Komplexe  $[M(N_2)X(diphos)_2]$  zu dem M(0)-Bis(distickstoff)-Komplex  $[M(N_2)_2(diphos)_2]$  und dem M(II)-Komplex  $[M(X)_2(diphos)_2]$  disproportionieren.<sup>[102]</sup> Letzterer steht dem Zyklus nicht mehr zur Verfügung, so dass 50 % des Katalysators irreversibel zerstört werden. Um dieses zu verhindern, bieten sich Ligandensysteme an, die die zum Distickstoff *trans*-ständige Koordinationsstelle durch den Liganden selbst absättigen. Hierzu gehören die von GEORGE *et al.* synthetisierten Komplexe des Typs  $[Mo(N_2)(dpepp)(L_2)]$  ( $dpepp = PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$  und  $L = PMe_2Ph$ ,  $L_2 = dmpm, dpmp, dppe$ ), in denen ein zwei- und ein dreizähliger Ligand koordiniert wird.<sup>[103, 104]</sup> Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden von STEPHAN *et al.* und KLATT *et al.* eingehend untersucht.<sup>[105, 106]</sup> Hierbei zeigte sich, dass durch die  $\pi$ -Rückbindung des *trans*-ständigen Phosphins die Elektronendichte am Metallzentrum verringert und somit die Aktivierung des  $N_2$ -Liganden vermindert wird. Um diesem entgegenzuwirken, bietet sich ein Ligandensystem an, das an der Stelle des *trans*-ständigen P-Atoms ein N-Atom eingebaut hat. Ein entsprechender  $P_2NP_2$ -Ligand wurde von STEPHAN *et al.* entwickelt.<sup>[107]</sup> Bei der Komplexbildung wurden jedoch nicht die gewünschten Distickstoff-Komplexe sondern die Bis(distickstoff)-Komplexe erhalten. Des Weiteren werden mit dem dpepp-Liganden aufgrund seiner Flexibilität *mer*-/*fac*-Isomere gebildet. Um eine faciale Koordination zu erzwingen, werden tripodale Liganden benutzt, die ein starreres Ligandengerüst

aufweisen, wie z. B.  $\text{tdppme}$  ( $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ). Ausgehend von dem literaturbekannten  $\text{fac-}[\text{MoBr}_3(\text{tdppme})]$  konnten von KRAHMER *et al.* die Distickstoff-Komplexe  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{L}_2)]$  ( $\text{L}_2 = \text{dmpm}, \text{dppm}$ ) dargestellt und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$  mit Trifluormethansulfonsäure protoniert werden, wobei der Hydrazido(2-)-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  gebildet wurde.<sup>[108, 109]</sup> Ein weiterer Nachteil des CHATT-Zyklus ist die mangelnde Stabilität der Phosphinliganden in den Intermediaten höherer Oxidationsstufen aufgrund der relativ „weichen“ P-Donoren. Hierzu bietet sich die Koordination offenkettiger oder zyklischer tetradentater Phosphin-Liganden an, deren Chelat-Effekt die Komplexe stabiler machen sollte, wie z. B.  $\text{prP}_4$  ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ). Die erstmalige Darstellung der entsprechenden Mo(0)-Bis(Distickstoff)-Komplexe wurde von RÖMER *et al.* berichtet.<sup>[110, 111]</sup> Da bei der Synthese des Tetraphos ein *meso-/rac-prP*<sub>4</sub>-Gemisch erhalten wird, kann die Koordination des Liganden an ein Mo(0)-Zentrum zu sechs möglichen Isomeren führen. Es wurden zwei Syntheserouten entwickelt, die interessanterweise zu verschiedenen Stereoisomeren führen. Der Mo(IV)-Komplex  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ , der selektiv durch eine Ligandensubstitutionsreaktion hergestellt wird, wurde elektrochemisch zu dem Bis(Distickstoff)-Komplex umgesetzt, wobei ausschließlich der  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$  gebildet wurde.<sup>[111]</sup> Die Direktsynthese aus  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{prP}_4$  und Magnesium als Reduktionsmittel führte zu zwei Isomeren,  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$  und  $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ .<sup>[110]</sup> Die Protonierung der Bis(Distickstoff)-Komplexe mit Trifluormethansulfonsäure und Tetrafluorborsäure-Etherat führte zu den Hydrazido(2-)-Komplexen  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{meso-prP}_4)(\text{OTf})]^+$  und  $\text{trans-}[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{meso-prP}_4)]^+$ .

Die Bis(distickstoff)-Komplexe mit dem tripod-Liganden  $\text{tdppme}$  und dem linearen tetradentaten Liganden  $\text{prP}_4$  sind protonierbar, jedoch sind die entsprechenden Hydrazido(2-)-Komplexe instabil, so dass keine katalytische Umsetzung erreicht werden konnte. Die Anforderung an das Ligandendesign ist somit eine Kombination beider Eigenschaften. Ein fünfzähliger Ligand wäre geeignet, um eine Koordination von Anionen in *trans*-Stellung zum  $\text{N}_2$ -Liganden zu verhindern und um dem Komplex eine höhere Stabilität zu verleihen. Bisher konnte kein Distickstoff-Komplex mit einem fünfzähligen Phosphin-Liganden synthetisiert werden.

### 2.3.3 Der SCHROCK-Zyklus

SCHROCK *et al.* entwickelten das erste System, das katalytisch Ammoniak erzeugt. Die Bindung und Reduktion des  $N_2$  erfolgt an einem trigonal-bipyramidalen Mo(III)-Zentrum, das durch den HIPTN<sub>3</sub>N-Liganden (Tris(hexaisopropylterphenyl)-triamidoamin) sterisch abgeschirmt ist (Abb. 2-14).<sup>[2, 88, 89]</sup> Die sterische Abschirmung verhindert eine Koordination von Lewisäuren an das Zentralatom sowie Dimerisierungsreaktionen zu (HIPTN<sub>3</sub>N)Mo-N=N-Mo(HIPTN<sub>3</sub>N), aus denen Hydrazin statt Ammoniak entstehen könnte.

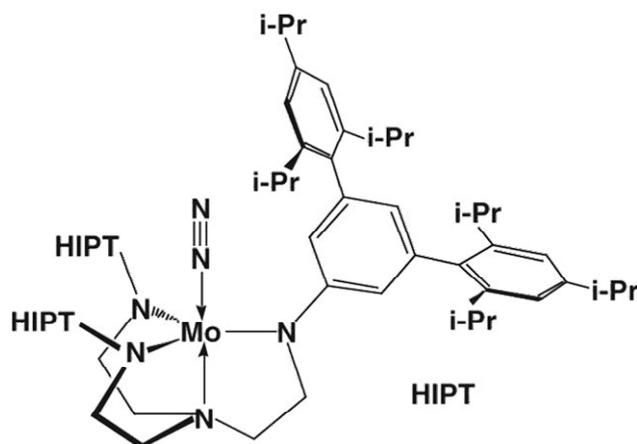


Abb. 2-14: Von SCHROCK *et al.* synthetisierter  $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$ -Komplex.

Unter Verwendung von LutHBAr<sup>F</sup><sub>4</sub> (Lut = 2,6-Dimethylpyridin, BA<sup>F</sup><sub>4</sub> = Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat) als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Reduktionsmittel konnte  $N_2$  zu  $NH_3$  in Heptan in vier Zyklen mit einer Gesamtausbeute von 66 % (bezogen auf die reduzierenden Äquivalente) umgesetzt werden. Modifikationen an den Reaktionsbedingungen oder am SCHROCK-System selber, wie z. B. Austausch des Metallatoms oder Substitutionen am Liganden, konnten keine Verbesserung des Systems bewirken.

Von den vorgeschlagenen Intermediaten des katalytischen Zyklus wurden bisher acht synthetisiert und charakterisiert (Abb. 2-15).<sup>[112]</sup> Neben dem Mo(III)-Distickstoff-Komplex **S1** gehören dazu der Mo(IV)-Distickstoff-Komplex **S2**, der Mo(IV)-Diazenido-Komplex **S3**, der Mo(VI)-Hydrazido-Komplex **S4**, der Mo(VI)-Nitrido-Komplex **S7**, der Mo(VI)-Imido-Komplex **S8**, der Mo(IV)-Ammin-Komplex **S12** und der Mo(III)-Ammin-Komplex **S13**.

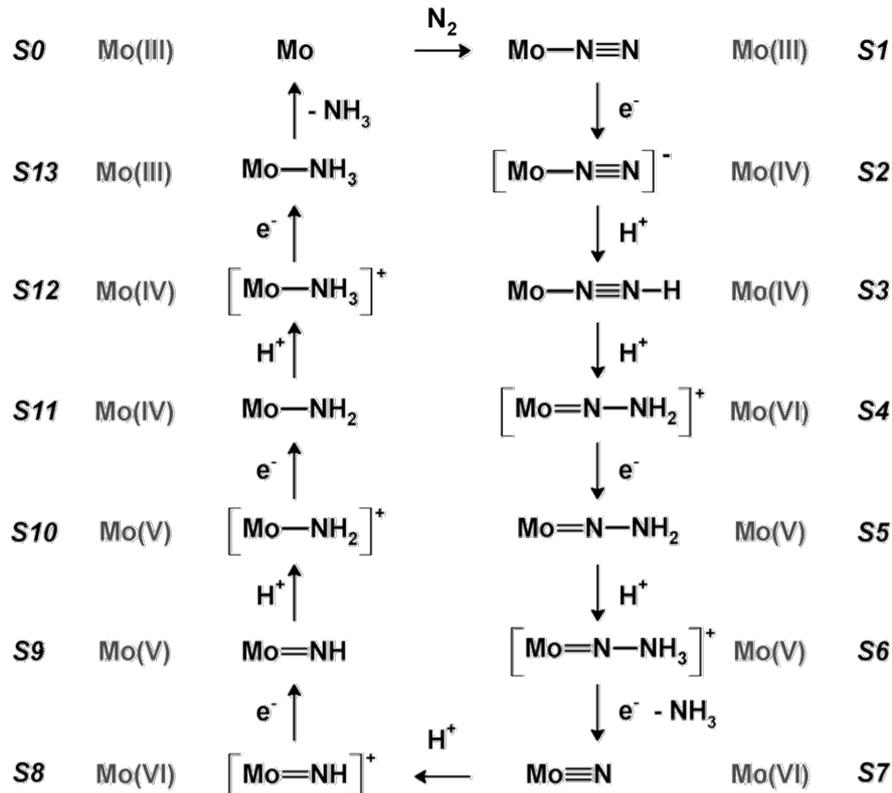


Abb. 2-15: Darstellung des SCHROCK-Zyklus mit Mo = [Mo(HIPTN<sub>3</sub>N)].

Von STUDDT und TUCZEK konnten durch quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modell ein Energieprofil aufgestellt werden, das aus einer Abfolge von streng alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten besteht.<sup>[113]</sup> Mit Ausnahme der Umwandlung des Distickstoff-Komplexes **S1** zu **S2** und **S3** wird der von SCHROCK *et al.* postulierte Mechanismus bestätigt. Die quantenchemischen Rechnungen ergaben, dass der Distickstoff-Komplex **S1** zuerst protoniert und dann reduziert wird. Des Weiteren wurde die Energie, die das katalytische System zur Erzeugung von 2 mol Ammoniak unter Normalbedingungen benötigt, auf 186.2 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Dieser hohe Energiebetrag ist vergleichbar mit der Energie von 197.0 kcal mol<sup>-1</sup>, die die Nitrogenase benötigt.<sup>[114, 115]</sup>

Der Nachteil des SCHROCK-Zyklus stellt die BRØNSTED-Basizität der N-Donor-Liganden dar, da durch deren Protonierung der Komplex zerstört wird. Daher sind Phosphin-Liganden, wie sie im CHATT-Zyklus verwendet werden, für die synthetische Stickstofffixierung weiterhin von Interesse.

### 2.3.4 Eisen-Distickstoff-Komplexe

Das Design eines wohldefinierten Übergangsmetall-Modellsystems, das die Funktion der Nitrogenase nachahmt, ist grundlegend, um den Mechanismus der Reduktion und Protonierung von Distickstoff zu Ammoniak zu verstehen. Es gibt zwei verschiedene Ansätze für das biomimetische Modelldesign. Der erste beschäftigt sich mit polynuklearen Metall-Schwefel-Clustern und der zweite mit molekularen mono- und dinuklearen Komplexen.

Die Arbeitsgruppen HOLM und COUCOUVANIS haben in dem Bestreben die Struktur des FeMoco nachzubilden eine ganze Bibliothek an  $\text{Fe}_x\text{S}_x$ - und  $\text{MoFe}_x\text{S}_y$ -Clustern angefertigt.<sup>[116-119]</sup> Die meisten Syntheserouten beruhen dabei auf *self-assembly* Prozessen, die zu Strukturen führen, die oft thermodynamisch und kinetisch inert sind. Es konnten zwar einige Substratreduktionen an den Molybdän-Eisen-Schwefel-Clustern beobachtet werden, wie z. B. die Reduktion von Acetylen, Hydrazin und *cis*-Dimethyldiazin, jedoch hat bislang keiner dieser Cluster mit Distickstoff reagiert.<sup>[120-123]</sup>

Die Synthese von molekularen Modellen hat nicht zum Ziel die Struktur des FeMoco möglichst detailgetreu nachzubilden, sondern vereinfachte Systeme zu entwickeln, in denen die direkte Koordinationssphäre des Metalls durch die Wahl der Liganden genau kontrolliert werden kann. Dieser Ansatz lässt eine detaillierte spektroskopische Untersuchung der Systeme zu sowie die Erforschung diverser mechanistischer Szenarien.

Die größten Fortschritte wurden dabei auf der Basis von Molybdän- und Wolfram-Komplexen erzielt (s. 2.3.2 und 2.3.3). Das liegt unter anderem daran, dass Molybdän und Wolfram eine größere Bandbreite an möglichen Oxidationsstufen aufweisen als Eisen. Angesichts der Tatsache, dass für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak sechs Elektronen benötigt werden, muss ein einziges Metallzentrum über mindestens vier Oxidationsstufen verfügen.

Dennoch sind Eisen-Komplexe in der synthetischen Stickstofffixierung von großer Wichtigkeit. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, gibt es diverse Belege dafür, dass die Überführung von Distickstoff in Ammoniak an einem der Eisenatome des FeMoco vonstatten geht. Trotz der biologischen Relevanz gibt es

bislang kein auf Eisen basierendes System, das analog zu den Molybdän-Komplexen Distickstoff katalytisch zu Ammoniak reduziert.

Die ersten Eisen-Distickstoff-Komplexe wurden 1968 von SACCO und ARESTA dargestellt,  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{N}_2\text{L}_3]$  ( $\text{L} = \text{PEtPh}_2, \text{PBuPh}_2$ , Abb. 2-16, **SACCO 2 + 3**).<sup>[124]</sup> Seitdem wurde eine Reihe von Eisen-Distickstoff-Komplexen, meist Eisen(II), hergestellt, wobei der  $\text{N}_2$ -Ligand in einer *end-on* terminalen oder *end-on* verbrückenden Geometrie koordiniert.<sup>[125, 126]</sup> Für die Synthese von Eisen-Distickstoff-Komplexen haben sich diverse Methoden etabliert:

- Ligandensubstitution eines Halogenido-Liganden durch den  $\text{N}_2$ -Liganden.
- Ligandensubstitution eines schwach gebundenen Liganden (z. B.  $\text{H}_2$ ) durch den  $\text{N}_2$ -Liganden.
- Addition des  $\text{N}_2$ -Liganden an einen koordinativ ungesättigten Präkursor-Komplex.
- Reduktion eines Präkursor-Komplexes unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Die meisten Eisen-Distickstoff-Komplexe weisen eine schwache Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden auf im Vergleich mit anderen Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen (s. 2.3.1). Dabei ist zu beachten, dass die Zunahme der N-N-Bindungslänge als Maß für die Aktivierung nicht immer mit dem Anstieg der N-N-Streckschwingungsfrequenz korreliert. Einige Komplexe weisen sogar eine kürzere N-N-Bindungslänge auf als sie in freiem  $\text{N}_2$  zu beobachten ist. Die Stärke der Aktivierung hängt von verschiedenen Faktoren ab:

- Oxidationszahl des Eisen-Zentrums ( $\text{Fe}^0 > \text{Fe}^{\text{I}} > \text{Fe}^{\text{II}}$ )
- Anzahl der Eisen-Zentren (dinuklear  $>$  mononuklear)
- Art der Liganden (elektronendonierend  $>$  elektronenziehend)
- Koordinationszahl (3-fach koordiniert  $>$  4-fach koordiniert  $>$  etc.)

### 2.3.4.1 Mononukleare Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe

Für mononukleare Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe liegt die N-N-Streckschwingungsfrequenz in dem Bereich von 2040 cm<sup>-1</sup> bis 2145 cm<sup>-1</sup> (Abb. 2-16).<sup>[124, 127-145]</sup>

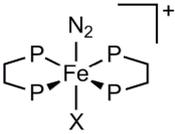
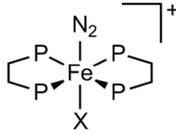
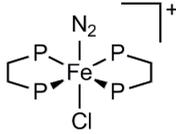
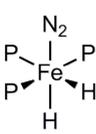
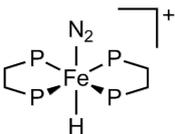
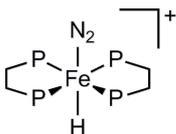
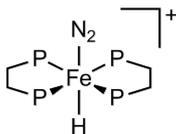
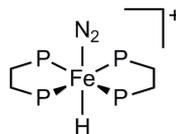
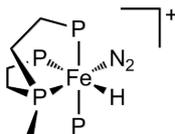
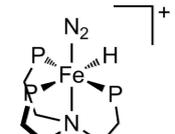
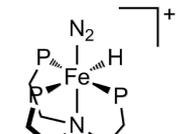
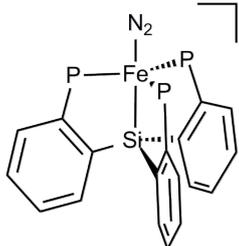
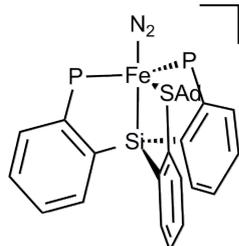
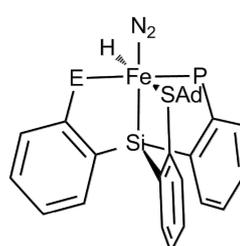
				
P = PMe <sub>2</sub>	P = PEt <sub>2</sub>	P = P((CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub>	P = PMePh <sub>2</sub> / PEtPh <sub>2</sub> / PBuPh <sub>2</sub>	
X = Br 2107 cm <sup>-1</sup> X = Cl 2105 cm <sup>-1</sup>	X = Br 2091 cm <sup>-1</sup> X = Cl 2086 cm <sup>-1</sup> 1.073 Å	2094 cm <sup>-1</sup>	2058 cm <sup>-1</sup> / 2055 cm <sup>-1</sup> 1.136 Å / 2060 cm <sup>-1</sup>	
Leigh 1 + 2	Tuczek 1 + 2	Tyler 1	Sacco 1 + 2 + 3	
				
P = PMe <sub>2</sub>	P = PEt <sub>2</sub>	P = PPh <sub>2</sub>	P = P((CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OMe) <sub>2</sub>	PP <sub>3</sub> = P(PMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> / P(PiPr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
2106 cm <sup>-1</sup> 1.112 Å	2091 cm <sup>-1</sup> 1.070 Å	2122, 2145 cm <sup>-1</sup>	2088 cm <sup>-1</sup> 1.112 Å	2117 cm <sup>-1</sup> / 2095 cm <sup>-1</sup>
Leigh, (Field) 3	Tuczek, (Field) 3	Tuczek, (Sacco, Field) 4	Tyler 2	Field 1 + 2
				
NP <sub>3</sub> = N(PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	NP <sub>3</sub> = N(PiPr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	SiP <sub>3</sub> = Si(PiPr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	SiP <sub>2</sub> S <sup>Ad</sup> = Si(PiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>Ad</sup>	SiEPS <sup>Ad</sup> = SiE(PiPr <sub>2</sub> )S <sup>Ad</sup>
2090 cm <sup>-1</sup> 1.102 Å	2087 cm <sup>-1</sup> 1.113 Å	2143 cm <sup>-1</sup> 1.091 Å	2156 cm <sup>-1</sup> 1.037 Å	E = PiPr <sub>2</sub> 2055 cm <sup>-1</sup> E = S <sup>Ad</sup> 2060 cm <sup>-1</sup> 1.116 Å
George, (Sacconi) 1	Peters 1	Peters 2	Peters 3	Peters 4 + 5

Abb. 2-16: Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen (rot) und N-N-Bindungslängen (grün), sofern vorhanden.

Die meisten Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe sind sechsfach koordiniert und liegen in einer oktaedrischen Geometrie vor. Aufgrund ihrer elektronendonierenden Eigenschaften werden oftmals Phosphin-Liganden benutzt, die am Phosphoratom Alkylgruppen gebunden haben. Im Gegensatz dazu üben am Phosphoratom gebundene Phenylgruppen einen leicht elektronenziehenden Effekt aus. Daher sind die Eigenschaften von Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dmpe und depe sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von denjenigen der dppe-Komplexe. Das zeigt sich z. B. darin, dass der analoge Komplex [Fe(X)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (X = Br, Cl) nicht existiert (Abb. 2-16, oberste Reihe). Da das Eisenion in depe-Komplexen elektronenreicher ist als in dmpe-Komplexen, kommt es zu einer etwas stärkeren  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale des N<sub>2</sub>-Liganden, was zu der folgenden Reihenfolge der N-N-Streckschwingungsfrequenzen führt: depe < dmpe < dppe.

Der Hydridoligand ist der stärkste  $\sigma$ -Donor. Beide Liganden, depe und dmpe, sind im Gegensatz zu dppe relativ starke  $\sigma$ -Donoren, wobei dmpe ein noch stärkerer  $\sigma$ -Donor ist als depe.<sup>[146]</sup> Daraus folgt die folgende Reihenfolge der Fe-H-Streckschwingungen: dmpe < depe < dppe (s. Tab. 2-1).

Komplex		$\nu_{(\text{Fe-H})} / \text{cm}^{-1}$
[FeH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	<b>SACCO 1</b>	*
[FeH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	<b>SACCO 2</b>	1950–1960 und 1855–1863
[FeH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (PBuPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	<b>SACCO 3</b>	1950–1960 und 1855–1863
[FeH(N <sub>2</sub> )(dmpe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>LEIGH 3</b>	1841
[FeH(N <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>TUCZEK 3</b>	1877
[FeH(N <sub>2</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>TUCZEK 4</b>	1880
[FeH(N <sub>2</sub> )(DMeOPrPE) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>TYLER 2</b>	*
[FeH(N <sub>2</sub> )(NP <sup>Ph</sup> <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	<b>GEORGE 1</b>	1913
[FeH(N <sub>2</sub> )(PP <sup>Me</sup> <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	<b>FIELD 1</b>	*
[FeH(N <sub>2</sub> )(PP <sup>iPr</sup> <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	<b>FIELD 2</b>	*
[FeH(N <sub>2</sub> )(NP <sup>iPr</sup> <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	<b>PETERS 1</b>	1865
[FeH(N <sub>2</sub> )(SiP <sup>iPr</sup> <sub>2</sub> S <sup>Ad</sup> )]	<b>PETERS 4</b>	1910
[FeH(N <sub>2</sub> )(SiP <sup>iPr</sup> S <sup>Ad</sup> <sub>2</sub> )]	<b>PETERS 5</b>	*

Tab. 2-1: Fe-H-Streckschwingungsfrequenzen von mononuklearen Fe(II)-Hydrido-N<sub>2</sub>-Komplexen. \* nicht in der Literatur angegeben.

Die spektroskopische Untersuchung der in der Arbeitsgruppe TUCZEK dargestellten Komplexe  $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ , **TUCZEK 1 + 2**) ergab, dass die Fe-N<sub>2</sub>-Bindung thermisch und photochemisch labil ist.<sup>[145, 147]</sup> Der Grund dafür ist, dass die Bindung von N<sub>2</sub> spinverboten ist. Die entsprechenden fünffachkoordinierten Komplexe  $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$  können unter Argon aus  $[\text{Fe}(\text{X})_2(\text{depe})_2]$  isoliert werden und zeigen paramagnetisches Verhalten. Bei dem elektronischen Grundzustand handelt es sich um einen Triplett-Zustand (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>), abgeleitet von der  $(xy)^2(yz)^2(xz)^1(z^2)^1$ -Konfiguration. Die oktaedrischen Stickstoff-Analoga (**TUCZEK 1 + 2**) hingegen sind diamagnetisch mit einem Singulett-Grundzustand (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>). Daher ist die Reaktion von  $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$  mit N<sub>2</sub> zu  $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$  (**TUCZEK 1 + 2**) spinverboten.

Eisen-N<sub>2</sub>-Diphosphin-Komplexe mit Hydrid statt Halogenid *trans* zu dem N<sub>2</sub>-Liganden (**LEIGH 3**, **TUCZEK 3**, **TUCZEK 4**, **TYLER 2**) weisen eine höhere thermische Stabilität auf.<sup>[128, 129, 131, 133, 134, 137, 139, 148]</sup> So ist der Komplex  $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$  sogar in der Lage Distickstoff aus der Luft zu fixieren (**TUCZEK 4**).<sup>[148]</sup> Der Grund für die höhere Stabilität sind die hohen  $\sigma$ -Donor- und fehlenden  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Hydrido-Liganden. Dadurch wird die Rückbindung zwischen dem Eisenzentrum und dem N<sub>2</sub>-Liganden verstärkt. Die Reaktion von  $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$  mit N<sub>2</sub> zu  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$  (**TUCZEK 4**) wurde sowohl in Lösung als auch als Feststoff von FRANKE *et al.* mit diversen spektroskopischen Methoden (UV/Vis-, IR-, RAMAN-, NMR- und MÖßBAUER-Spektroskopie) untersucht.<sup>[133]</sup> Der blaue fünffachkoordinierte Präkursor-Komplex  $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$  zeigt im Feststoff paramagnetisches Verhalten und reagiert mit N<sub>2</sub> zu dem grünen paramagnetischen Komplex  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$  (**TUCZEK 4**), dessen N-N-Streckschwingungsfrequenz bei 2122 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. In Lösung zeigt  $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$  diamagnetisches Verhalten und reagiert mit N<sub>2</sub> zu dem gelben diamagnetischen Komplex  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$  (**TUCZEK 4**). Die zugehörige N-N-Streckschwingungsfrequenz liegt bei 2145 cm<sup>-1</sup>.

TYLER *et al.* synthetisierten wasserlösliche Diphosphine, wie z. B. DMeOPrPE (DMeOPrPE = P((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OMe)<sub>2</sub>).<sup>[143]</sup> Durch Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> erhielten sie den Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{DMeOPrPE})_2]$ . Dieser wurde sowohl in Methanol als auch in Wasser mit N<sub>2</sub> zu  $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{DMeOPrPE})_2]^+$  (**TYLER 1**) umgesetzt.<sup>[136]</sup> Es zeigte sich, dass der N<sub>2</sub>-Ligand labil ist und dass die Bindung von N<sub>2</sub> reversibel ist. Die N-N-Streckschwingungsfrequenz liegt bei 2088 cm<sup>-1</sup>.

Neben den beschriebenen Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit Mono- und Diphosphinen gibt es auch Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit tripodalen Liganden. SACCONI *et al.* und GEORGE *et al.* verwendeten den Liganden NP<sub>3</sub> (P = PPh<sub>2</sub>) zur Darstellung von [FeH(N<sub>2</sub>)(NP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**GEORGE 1**).<sup>[135, 149]</sup> Analog zu dem ebenfalls von SACCONI *et al.* entwickelten Liganden PP<sub>3</sub> mit Phenylsubstituenten am Phosphoratom wurden von FIELD *et al.* die Liganden PP<sub>3</sub> mit Methyl- und *iso*-Propylsubstituenten am Phosphoratom dargestellt und die Komplexe [FeH(N<sub>2</sub>)(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**FIELD 1**) sowie [FeH(N<sub>2</sub>)(PP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**FIELD 2**) erhalten.<sup>[130, 132, 149]</sup>

Ebenfalls nach dem Vorbild von SACCONI *et al.* präparierten PETERS *et al.* sowohl den Liganden NP<sub>3</sub> mit *iso*-Propylsubstituenten am Phosphoratom als auch weitere Derivate des NP<sub>3</sub>-Liganden, die anstelle des *trans*-ständigen neutralen N-Donors einen anionischen Si-Donor gebunden haben und zum Teil S-Donoren statt P-Donoren.<sup>[141, 142, 144]</sup> Der stärkere elektronendonierende Effekt der *iso*-Propylgruppen gegenüber den Phenylgruppen zeigt sich im Vergleich von [FeH(N<sub>2</sub>)(N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PiPr<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**PETERS 1**) zu [FeH(N<sub>2</sub>)(NP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**GEORGE 1**) in einer etwas niedrigeren N-N-Streckschwingungsfrequenz von 2087 cm<sup>-1</sup> gegenüber 2090 cm<sup>-1</sup>.<sup>[135, 142]</sup>

Der fünffach koordinierte, paramagnetische Fe(II)-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**PETERS 2**) kann auf zwei Wegen dargestellt werden. Bei dem ersten ist der Ausgangskomplex der Fe(II)-Komplex [FeMe(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)], der unter Zugabe von der Säure HB<sup>Ar</sup>F<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> in THF unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre Methan abspaltet und ein Lösungsmittelmolekül koordiniert.<sup>[141]</sup> Der entstandene Komplex [Fe(THF)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> liegt mit dem Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**PETERS 2**) in einem Verhältnis von 1:6 im Gleichgewicht vor. Der zweite Weg stellt eine Ausnahme von der gängigen Ligandensubstitution dar. [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**PETERS 2**) wird dabei durch Oxidation des entsprechenden neutralen Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexes [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 6**, Abb. 2-17) synthetisiert.<sup>[141]</sup> Die Kristallstruktur lässt eine trigonal-bipyramidale Geometrie erkennen.

In der synthetischen Stickstofffixierung sind die dominierenden Komplexe bislang diejenigen, die P- und N-Donoren im Ligandenset beinhalten. In Hinblick auf die schwefelumgebenen Eisenzentren in dem FeMoco haben PETERS *et al.* Liganden synthetisiert, deren P-Donoren im SiP<sub>3</sub>-Gerüst durch ein, zwei oder drei S-Donoren substituiert wurden (**PETERS 3 - 5**).<sup>[144]</sup> Die Ausgangskomplexe sind [FeMe(SiP<sup>Pr</sup><sub>2</sub>S<sup>Ad</sup>)] bzw. [FeMe(SiP<sup>Pr</sup>S<sup>Ad</sup><sub>2</sub>)], die durch Metallierung der entsprechenden Silane mit FeCl<sub>2</sub>

sowie unter Zugabe von MeMgCl erhalten wurden. Der Silan-Ligand  $\text{HSiS}^{\text{Ad}}_3$  konnte zwar dargestellt, aber nicht unter den gleichen Bedingungen wie  $\text{HSiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}}$  und  $\text{HSiP}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Ad}}_2$  koordiniert werden. Die Protonierung des Me-Liganden mit  $\text{HB}^{\text{Ar}}\text{F}_4 \cdot \text{OEt}_2$  in  $\text{OEt}_2$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre führte zu der Abspaltung von Methan und in dem Falle von  $[\text{FeMe}(\text{SiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}})]$  zu der Bindung von  $\text{N}_2$ , so dass der paramagnetische Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}})]$  (**PETERS 3**) erhalten wurde. Dieser Komplex weist eine N-N-Streckschwingungsfrequenz von  $2156 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie auf. Der Unterschied in der Geometrie von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}})]$  (**PETERS 3**) zu  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_3)]^+$  (**PETERS 2**) liegt an dem geringeren sterischen Anspruch des Thioether-Liganden, wodurch der P-Fe-P-Winkel größer ist. Die Protonierung von  $[\text{FeMe}(\text{SiP}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Ad}}_2)]$  hingegen führte nicht zu dem gewünschten  $\text{N}_2$ -Komplex, sondern zu der Koordination eines Lösungsmittelmoleküls. Der Grund dafür ist die etwas geringere Elektronendichte am Eisenzentrum wegen der kleineren Anzahl an P-Donoren. Um die Elektronendichte des Eisenzentrums zu erhöhen, wurden die entsprechenden diamagnetischen Hydrido-Komplexe  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}})]$  (**PETERS 4**) und  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Ad}}_2)]$  (**PETERS 5**) synthetisiert, deren N-N-Streckschwingungsfrequenzen bei  $2055 \text{ cm}^{-1}$  und  $2060 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Die Kristallstruktur von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Ad}}_2)]$  (**PETERS 5**) belegt die Vermutung, dass aufgrund des größeren *trans*-Einflusses des Phosphins der Hydrid-Ligand *trans* zu einem der Thioether-Liganden koordiniert ist.

Die Reduktion von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_2\text{S}^{\text{Ad}})]$  (**PETERS 4**) mit starken Reduktionsmitteln wie  $\text{KC}_8$ ,  $\text{Na/Hg}$  oder  $\text{CoCp}_2$  führte nicht zu dem gewünschten Fe(I)- $\text{N}_2$ -Komplex (s. 2.3.4.2). Eines der erhaltenen Produkte konnte als ein S-verbrücktes Dimer identifiziert werden. Die Reduktionen von  $[\text{Fe}(\text{OEt}_2)(\text{SiP}^{\text{R}}\text{S}^{\text{Ad}}_2)]$  ( $\text{R} = \text{iPr}, \text{Ph}$ ) mit  $\text{CoCp}_2$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ergaben die  $\mu\text{-N}_2\text{-Fe(II)/Fe(I)}$ -Komplexe  $[(\text{Fe}(\text{SiP}^{\text{R}}\text{S}^{\text{Ad}}_2))_2(\mu\text{-N}_2)]^+$  ( $\text{R} = \text{iPr}, \text{Ph}$ , **PETERS 16 + 17**, Abb. 2-23).

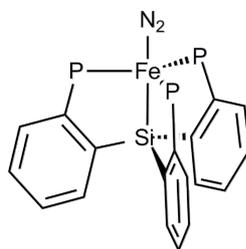
Näheres zu den Synthesen und Eigenschaften von den Komplexen  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]^+$  (**LEIGH 3**),  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{DMeOPrPE})_2]^+$  (**TYLER 2**),  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]^+$  (**GEORGE 1**) und  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{iPr}}_3)]^+$  (**FIELD 2**) ist in dem Kapitel 2.3.4.4 beschrieben.

### 2.3.4.2 Mononukleare niedervalente Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe

Im Gegensatz zu Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen werden niedervalente Fe(0)- und Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe erst seit etwa 20 Jahren synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[150]</sup>

Aufgrund der verstärkten Rückbindung des elektronenreichen Metallzentrums aktivieren niedervalente Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe den Distickstoff stärker als Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe. Die N-N-Streckschwingungsfrequenz von *end-on* koordinierten N<sub>2</sub> in Fe(I)- und Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen reicht von 1950 cm<sup>-1</sup> bis 2141 cm<sup>-1</sup> (Abb. 2-17 und Abb. 2-18).<sup>[130, 132, 135, 137, 139, 141, 151-157]</sup> Die N-N-Streckschwingungsfrequenz kann durch zusätzliche Koordination eines Kations an den N<sub>2</sub>-Liganden auf unter 1950 cm<sup>-1</sup> erniedrigt werden.

Fast alle strukturell charakterisierten Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe sind fünffach koordiniert und weisen eine trigonal-bipyramidale Geometrie auf. Von mononuklearen Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexen sind bisher nur zwei bekannt, [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 6**) und [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 7**), in denen das Eisenzentrum ebenfalls trigonal-bipyramidal koordiniert ist.<sup>[141, 151, 152]</sup>



P = PiPr<sub>2</sub> / PPh<sub>2</sub>

2008 cm<sup>-1</sup> 1.124 Å /

2041 cm<sup>-1</sup> 1.106 Å

Peters 6 + 7

Abb. 2-17: Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen (rot) und N-N-Bindungslängen (grün).

PETERS *et al.* und HOLLAND *et al.* haben drei- und vierfach koordinierte Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe hergestellt, jedoch war der N<sub>2</sub>-Ligand in keinem der Komplexe *end-on* terminal koordiniert. Es wurden immer dinukleare *end-on* verbrückende Fe(I)-N≡N-Fe(I)-Komplexe erhalten (s. 2.3.4.3 und 2.3.4.4).<sup>[144, 157-159]</sup> Deshalb wurde

von PETERS *et al.* analog zu den tripodalen  $\text{NP}_3$ -Liganden (s. 2.3.4.1) die Liganden  $\text{SiP}^{\text{R}}_3$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$ ) synthetisiert, in denen der *trans*-ständige neutrale N-Donor durch einen anionischen Si-Donor ersetzt wurde. Die fünffach koordinierten paramagnetischen Fe(I)- $\text{N}_2$ -Komplexe  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 6**) und  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 7**) sind mittels Natrium-Naphthalid-Reduktion von  $[\text{FeCl}(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bzw. Natrium-Amalgam-Reduktion von  $[\text{FeCl}(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre zugänglich. Durch die stärkere sterische Abschirmung des Eisenzentrums durch den  $\text{SiP}^{\text{R}}_3$ -Liganden gegenüber dem  $\text{PhBP}^{\text{R}}_3$ -Liganden wird eine Dimersisierung ( $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}}_3))_2(\mu\text{-N}_2)]$ ) (**PETERS 18**) verhindert. Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen von  $2008 \text{ cm}^{-1}$  (**PETERS 6**) und  $2041 \text{ cm}^{-1}$  (**PETERS 7**) weisen wider Erwarten auf eine schwache Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden hin.

In den analogen diamagnetischen Fe(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 9**) und  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 10**) sind die N-N-Streckschwingungsfrequenzen auf  $1920 \text{ cm}^{-1}$  (**PETERS 9**) und  $1967 \text{ cm}^{-1}$  (**PETERS 10**) erniedrigt.<sup>[14], [15]</sup> Der Komplex  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 10**) wird durch Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 7**) mit einem weiteren Äquivalent Natrium-Amalgam in Gegenwart von [12]Krone-4 dargestellt. Die Syntheseroute zu  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 9**) verläuft über eine weitere Stufe, den diamagnetischen Fe(0)- $\text{N}_2$ -Komplex  $[\text{Na}(\text{THF})_3][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 8**). Ausgangskomplex ist wie für die Synthese von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]^+$  (**PETERS 2**) der Fe(I)- $\text{N}_2$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 6**). Dieser wird mit Natrium-Naphthalid in THF zu  $[\text{Na}(\text{THF})_3][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 8**) reduziert. Die Zugabe von zwei Äquivalenten [12]Krone-4 bewirkt eine Komplexierung und Abspaltung des Natriumions und führt zu dem Fe(0)- $\text{N}_2$ -Komplex  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 9**). Der Vergleich von  $[\text{Na}(\text{THF})_3][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 8**) zu  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{i\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 9**) zeigt, dass die Koordination eines Kations an den  $\text{N}_2$ -Liganden eine Erniedrigung der N-N-Streckschwingungsfrequenz sowie einen Anstieg in der N-N-Bindungslänge bewirkt. Die Kristallstrukturen von **PETERS 2**, **PETERS 6**, **PETERS 8** und **PETERS 9** veranschaulichen, dass die trigonal-bipyramidale Geometrie des Eisenzentrums in den kationischen, neutralen sowie den anionischen Spezies erhalten bleibt.

Näheres zu den Protonierungsexperimenten von den Komplexen  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 6**),  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 7**) und  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**PETERS 10**) ist in dem Kapitel 2.3.4.4 beschrieben.

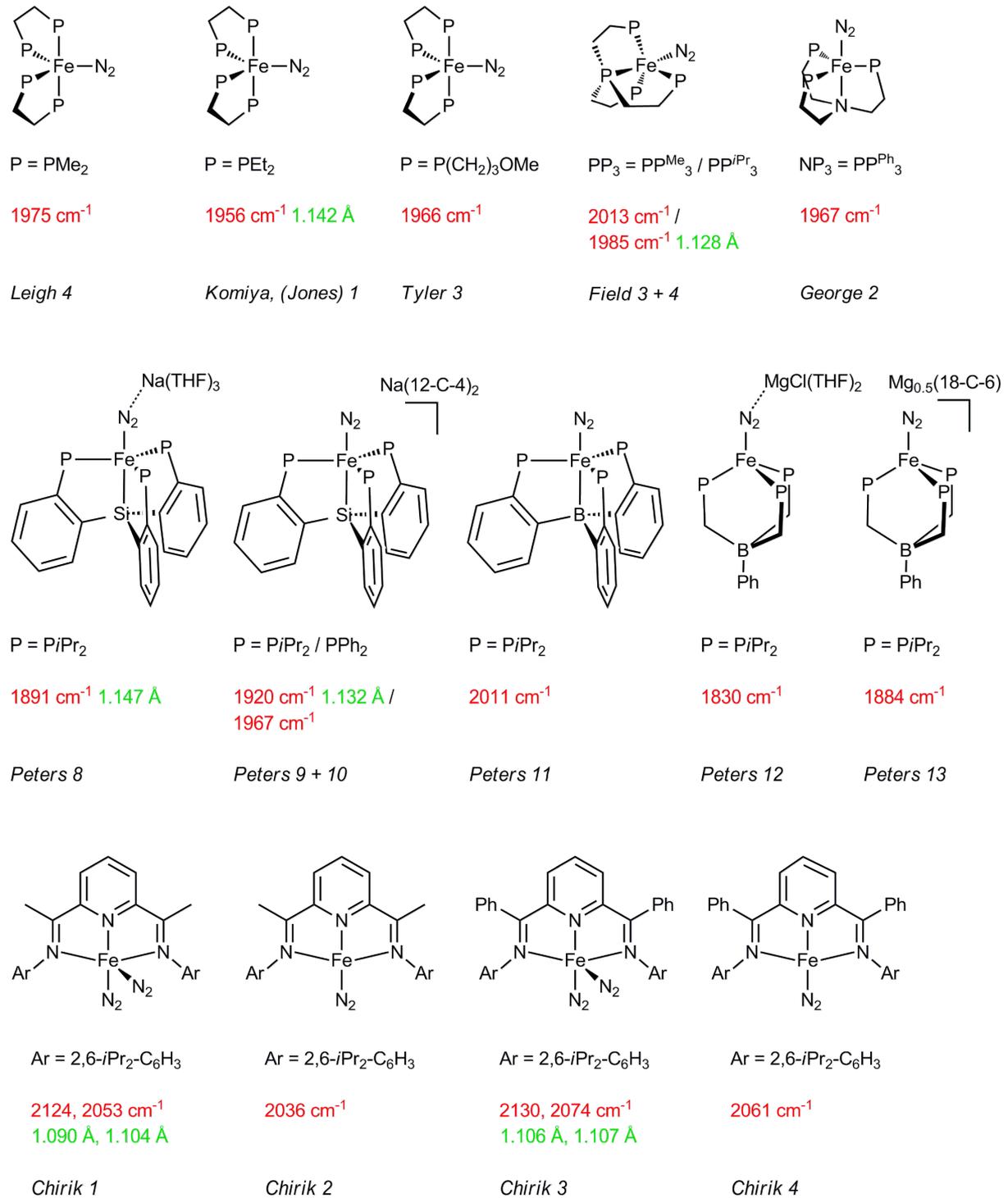


Abb. 2-18:  $\text{Fe}(0)\text{-N}_2$ -Komplexe mit zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen (rot) und N-N-Bindungslängen (grün), sofern vorhanden.

Ein neutraler Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex wurde von PETERS *et al.* mit einem Tris(phosphino)-boran-Liganden (BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>) synthetisiert.<sup>[160]</sup> Die Reduktion von [FeBr(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] mit einem kleinen Überschuss an Natrium-Naphthalid ergab den paramagnetischen Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 11**). Die N-N-Streckschwingungsfrequenz liegt bei 2011 cm<sup>-1</sup> und die Geometrie des Komplexes wird von PETERS *et al.* als eine zwischen trigonal-bipyramidal und *pseudo*-tetraedrisch vermutet.

Die Geometrie von [MgCl(THF)<sub>2</sub>][Fe(N<sub>2</sub>)(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 12**) und [Mg<sub>0.5</sub>(18-C-6)][Fe(N<sub>2</sub>)(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 13**) ist aufgrund des anionischen Tris(phosphino)borat-Liganden (PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>) eine *pseudo*-tetraedrische.<sup>[157, 161, 162]</sup> Der Ausgangskomplex [FeCl(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Magnesium zu dem paramagnetischen Komplex [MgCl(THF)<sub>2</sub>][Fe(N<sub>2</sub>)(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 12**) reduziert.<sup>[157]</sup> Dessen N-N-Streckschwingungsfrequenz liegt bei 1830 cm<sup>-1</sup> und verschiebt sich durch das Abstrahieren des Magnesiumkations mittels [18]Krone-6 zu höheren Wellenzahlen. Die N-N-Streckschwingungsfrequenz des gebildeten Komplexes [Mg<sub>0.5</sub>(18-C-6)][Fe(N<sub>2</sub>)(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 13**) ist bei 1884 cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

Die von CHIRIK *et al.* präparierten Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe dienen in ihrer Anwendung eigentlich nicht der Stickstofffixierung, sondern einer industriellen als homogene Katalysatoren zur Hydrierung und Hydrosilylierung von Alkenen.<sup>[155, 156, 163, 164]</sup> Die Reduktion der fünffach koordinierten Fe(II)-Halogenido-Komplexe [FeX<sub>2</sub>(<sup>Pr</sup>PDI)] (<sup>Pr</sup>PDI = ((2,6-CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CMe)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N; X = Cl, Br) mit Natriumamalgam unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ergibt den ungewöhnlichen high-spin Fe(0)-Bisdickstoff-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(<sup>Pr</sup>PDI)] (**CHIRIK 1**).<sup>[156]</sup> Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen liegen mit 2053 cm<sup>-1</sup> und 2124 cm<sup>-1</sup> bei höheren Wellenzahlen als die der anderen Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe. Das liegt daran, dass der <sup>Pr</sup>PDI-Ligand relativ π-azide ist und somit keine signifikante π-Rückbindung zu den N<sub>2</sub>-Liganden zustande kommt. Des Weiteren begünstigt der dreizählige Pyridindiimin-Ligand aufgrund der sperrigen *iso*-Propylsubstituenten eine quadratisch-pyramidale Geometrie. Wird der Bis(dickstoff)-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(<sup>Pr</sup>PDI)] (**CHIRIK 1**) in Pentan oder Toluol gelöst, so gibt er ein N<sub>2</sub>-Molekül ab und es wird der quadratisch-planare Monodickstoff-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(<sup>Pr</sup>PDI)] (**CHIRIK 2**) gebildet, dessen N-N-Streckschwingungsfrequenz bei 2036 cm<sup>-1</sup> liegt. Der Monodickstoff-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(<sup>Pr</sup>PDI)] (**CHIRIK 2**) liegt mit dem Bisdickstoff-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(<sup>Pr</sup>PDI)] (**CHIRIK 1**) im Gleichgewicht vor, was mittels *in situ* IR-Spektroskopie beobachtet werden kann.

Wird die Lösung von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(^i\text{PrPDI})]$  (**CHIRIK 2**) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt, tauchen zwei zusätzliche Banden bei  $2058\text{ cm}^{-1}$  und  $2122\text{ cm}^{-1}$  auf, die  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(^i\text{PrPDI})]$  (**CHIRIK 1**) zugeordnet werden können.

Die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(^i\text{PrPhPDI})]$  (**CHIRIK 3**) und  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(^i\text{PrPhPDI})]$  (**CHIRIK 4**) werden analog zu **CHIRIK 1** und **CHIRIK 2** hergestellt.<sup>[155]</sup> Der Einfluss der Phenylsubstituenten zeigt sich im Vergleich zu den Methylsubstituenten in höheren N-N-Streckschwingungsfrequenzen von **CHIRIK 3** mit  $2074\text{ cm}^{-1}$  und  $2130\text{ cm}^{-1}$  sowie von **CHIRIK 4** mit  $2061\text{ cm}^{-1}$ , was von elektrophileren Fe-Zentren zeugt. Die Bindung von  $\text{N}_2$  ist ebenfalls reversibel. Eine auf  $-78\text{ °C}$  gekühlte Lösung von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(^i\text{PrPhPDI})]$  (**CHIRIK 3**) zeigt zwei Banden bei  $2086\text{ cm}^{-1}$  und  $2138\text{ cm}^{-1}$ , die beim Erwärmen verschwinden. Gleichzeitig erscheint eine neue Bande bei  $2061\text{ cm}^{-1}$ , die dem Monodistickstoff-Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(^i\text{PrPhPDI})]$  (**CHIRIK 4**) zugeordnet werden kann.

Näheres zu den Synthesen und Eigenschaften von den Komplexen  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]$  (**LEIGH 4**),  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]$  (**KOMIYA 1**),  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{DMeOPrPE})_2]$  (**TYLER 3**),  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**GEORGE 2**) und  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**FIELD 4**) ist in dem Kapitel 2.3.4.4 beschrieben.

Ein möglicher Mechanismus der Distickstoff-Reduktion ist der im CHATT-Zyklus dargestellte (s. 2.3.2). Eine asymmetrische Protonierung, wobei zuerst das  $\text{N}_\beta$ -Atom ( $\text{M}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ ) protoniert und als  $\text{NH}_3$  abgespalten wird, bevor das  $\text{N}_\alpha$ -Atom reagiert, führt über hochvalente Metall-Nitrido- und Metall-Imido-Komplexe. Demnach muss das Metallzentrum in der Lage sein, sowohl  $\pi$ -azide Liganden ( $\text{N}_2$ ) in einer niedrigen Oxidationsstufe als auch  $\pi$ -basische Liganden ( $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{NH}^{2-}$ ) in einer hohen Oxidationsstufe binden zu können.

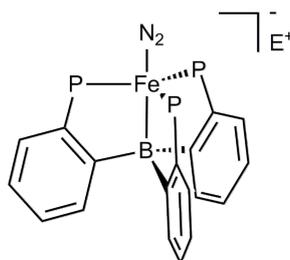
Fe-Komplexe in höheren Oxidationsstufen mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen sind in der Regel jedoch sehr reaktiv und dementsprechend schwierig zu isolieren und zu untersuchen. Daher haben PETERS *et al.* das Ligandenset variiert, um den  $\text{N}_2$ -Liganden funktionalisieren zu können.

Die durch den  $\text{SiP}_3$ -Liganden erzwungene trigonal-bipyramidale Koordination stabilisiert terminale Fe- $\text{N}_2$ -Komplexe in drei verschiedenen Oxidationsstufen

(**PETERS 2, 6 - 10**), ist jedoch aufgrund von niedrig liegenden  $\pi$ -antibindenden Orbitalen für die Bildung von Fe-N-Mehrfachbindungen ungeeignet.<sup>[165]</sup>

Bei dem verwendeten PhBP<sub>3</sub>-Liganden fehlt der Donor in *trans*-Position, so dass das Fe-Zentrum nicht mehr in die P<sub>3</sub>-Ebene gezogen wird und eine *pseudo*-tetraedrische Koordination die Folge ist. Solch eine Geometrie stabilisiert terminale Imido- und Nitrido-Komplexe, da die  $\pi$ -antibindenden Orbitale sehr hoch liegen und unbesetzt sind (s. 2.3.4.3, Fe(IV)-Nitrido-Komplex).<sup>[161]</sup> Die analogen N<sub>2</sub>-Komplexe sind in der Regel dinuklear aufgrund der fehlenden sterischen Abschirmung des PhBP<sub>3</sub>-Liganden (s. 2.3.4.3, **PETERS 18 + 19**).

Der BP<sub>3</sub>-Liganden hingegen unterstützt sowohl die trigonal-bipyramidale als auch die tetraedrische Koordination, was an seiner Eigenschaft liegt, den B-M-Abstand variieren zu können.<sup>[160]</sup> Ausgehend von dem Fe(I)-Komplex [FeBr(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] wurde nicht nur der Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexes [Fe(N<sub>2</sub>)(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 11**) synthetisiert, sondern auch die superreduzierten (Fe-B)<sup>9</sup>-Boratan-Komplexe Na[Fe(N<sub>2</sub>)(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 14**) und [Na(12-C-4)<sub>2</sub>][Fe(N<sub>2</sub>)(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 15**) (Abb. 2-19). Dazu wird [FeBr(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] mit 2.5 Äquivalenten Natrium-Naphthalid zu dem paramagnetischen (Fe-B)<sup>9</sup>-N<sub>2</sub>-Komplex Na[Fe(N<sub>2</sub>)(BP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 14**) reduziert, dessen N-N-Streckschwingungsfrequenz bei 1879 cm<sup>-1</sup> liegt.



P = P*i*Pr<sub>2</sub>

E = Na

1879 cm<sup>-1</sup> 1.149 Å

E = [Na(12-C-4)<sub>2</sub>]

1905 cm<sup>-1</sup> 1.144 Å

*Peters 14 + 15*

Abb. 2-19: (Fe-B)<sup>9</sup>-N<sub>2</sub>-Komplexe mit zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen (rot) und N-N-Bindungslängen (grün).

In Lösung wurden zwei Banden bei  $1918\text{ cm}^{-1}$  und  $1877\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die zum einen der N-N-Streckschwingungsfrequenz des freien Anions  $\text{Fe-N}\equiv\text{N}^-$  zugeordnet werden kann und zum anderen der N-N-Streckschwingungsfrequenz des Ionenpaares  $\text{Fe-N}\equiv\text{N}^-\cdots\text{Na}^+$ . Diese Zuordnung wurde durch die Zugabe von zwei Äquivalenten [12]Krone-4 zu  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 14**), was zu der Bildung des paramagnetischen Komplexes  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 15**) führte, bestätigt. Im zugehörigen IR-Spektrum ist bei  $1918\text{ cm}^{-1}$  in Lösung und bei  $1905\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper nur noch die N-N-Streckschwingungsfrequenz des freien Anions zu sehen. Der größte Unterschied zwischen diesen beiden Komplexen ist demnach, dass in  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 14**) das Gegenion an den  $\text{N}_2$ -Liganden koordiniert und in  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 15**) nicht. Das zeigt sich ebenso wie bei **PETERS 8** vs. **PETERS 9** und **PETERS 12** vs. **PETERS 13** in einer kleineren N-N-Streckschwingungsfrequenz sowie in einem etwas längeren N-N-Bindungsabstand.

Die  $\text{Fe-N}_2$ -Komplexe  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 11**) und  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 14**) wurden im Folgenden funktionalisiert.<sup>[160, 166]</sup> Es zeigte sich, dass der  $\text{BP}_3$ -Ligand sowohl niedervalente  $\text{Fe-N}_2$ -Komplexe stabilisieren kann als auch mittelvalente Imido-, Diazenido- und Hydrazido(2-)-Komplexe.

Beide Komplexe,  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 14**) und  $[\text{Na}(12\text{-C-4})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}^{\text{Pr}}_3)]$  (**PETERS 15**), weisen aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung eine verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie auf mit P-Fe-P-Winkeln von ca.  $106^\circ$ ,  $111^\circ$  und  $135^\circ$ . Der kurze Fe-B-Abstand ( $2.311\text{ \AA}$  und  $2.293\text{ \AA}$ ) zeugt von einer starken Fe-B-Wechselwirkung, welche das Eisenzentrum in die  $\text{P}_3$ -Ebene zieht. Im Gegensatz dazu deutet der lange Fe-B-Abstand von  $2.608\text{ \AA}$  in dem diamagnetischen  $\text{Fe}(\text{II})$ -Imido-Komplex auf eine schwache Fe-B-Wechselwirkung hin, was eine *pseudo*-tetraedrische Geometrie zur Folge hat, in der die Orbitale mit  $\pi$ -antibindenden Charakter unbesetzt sind.

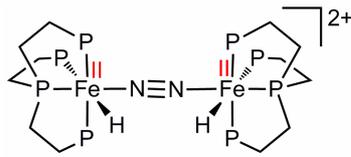
Die Eigenschaft des  $\text{BP}_3$ -Liganden den Fe-B-Abstand variieren zu können, befähigt ihn zwischen der trigonal-bipyramidalen und der *pseudo*-tetraedrischen Geometrie wechseln zu können, so dass verschiedene  $\text{Fe-N}_x$ -Spezies stabilisiert werden.

### 2.3.4.3 Dinukleare Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe

Dinukleare Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe mit einem verbrückenden N<sub>2</sub>-Liganden sind zum größten Teil symmetrisch verbrückt bekannt, weshalb die N-N-Streckschwingungsfrequenz mittels RAMAN- und nicht IR-Spektroskopie quantifiziert wird. Diese liegt in dem Bereich von 1760 bis 2120 cm<sup>-1</sup> und kann ebenfalls wie in den dargestellten mononuklearen niedervalenten Fe-N<sub>2</sub>-Komplexen durch zusätzliche Koordination eines Kations an den N<sub>2</sub>-Ligand auf unter 1760 cm<sup>-1</sup> erniedrigt werden (Abb. 2-20 und Abb. 2-23).<sup>[132, 144, 157-159, 163, 167]</sup>

FIELD *et al.* beobachteten, dass der Komplex [FeH(N<sub>2</sub>)(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**FIELD 1**) in Lösung nach mehreren Stunden zu dem Fe(II)/Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex [(FeH(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (**FIELD 5**) dimerisiert.<sup>[132]</sup> Das Auftreten von zwei N-N-Streckschwingungsbanden bei 2055 cm<sup>-1</sup> und 2065 cm<sup>-1</sup> im RAMAN-Spektrum führen FIELD *et al.* auf eine Fehlordnung im Kristallgitter zurück. Durch Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butoxid wird der Fe(II)/Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex [(FeH(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))(μ-N<sub>2</sub>)(Fe(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))] (**FIELD 6**) erhalten und eine weitere Zugabe von Base ergibt den Fe(0)/Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex [(Fe(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**FIELD 7**).<sup>[167]</sup> Obwohl beide Deprotonierungen das Entfernen eines Protons von einem Fe(II)-Zentrum beinhalten, stellte sich die zweite Deprotonierung als sehr viel schwieriger heraus. FIELD *et al.* führen das auf den Einfluss des Fe(0)-Zentrums zurück. Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen von [(FeH(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))(μ-N<sub>2</sub>)(Fe(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))] (**FIELD 6**) und [(Fe(PP<sup>Me</sup><sub>3</sub>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**FIELD 7**) sind nicht beschrieben.

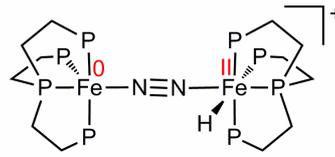
PETERS *et al.* haben Liganden synthetisiert, in denen die P-Donoren im SiP<sub>3</sub>-Gerüst durch ein oder zwei S-Donoren substituiert wurden (**PETERS 3 - 5**, Abb. 2-16).<sup>[144]</sup> Abhängig von der Anzahl der substituierten P-Donoren konnten nicht nur mononukleare, sondern auch dinukleare Komplexe dargestellt werden. Bei dem Versuch mononukleare Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe zu synthetisieren, erhielten sie bei der Reduktion von [Fe(OEt<sub>2</sub>)(SiP<sup>R</sup>S<sup>Ad</sup><sub>2</sub>)] (R = *i*Pr, Ph) mit CoCp<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre die gemischtvalenten Fe(II)/Fe(I)-Komplexe [(Fe(SiP<sup>R</sup>S<sup>Ad</sup><sub>2</sub>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (R = *i*Pr, Ph, **PETERS 16 + 17**, Abb. 2-20) mit *end-on* verbrückenden N<sub>2</sub>-Liganden. Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen liegen mit 1881 cm<sup>-1</sup> und 1898 cm<sup>-1</sup> eher im Bereich vergleichbarer einkerniger Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe als Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe, was den Einfluss des zweiten Metallzentrums verdeutlicht (Abb. 2-17 und Abb. 2-18).



$PP_3 = P(PMe_2)_3$

2055  $cm^{-1}$ , 2065  $cm^{-1}$  1.129 Å

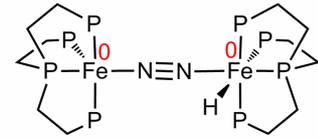
Field 5



$PP_3 = P(PMe_2)_3$

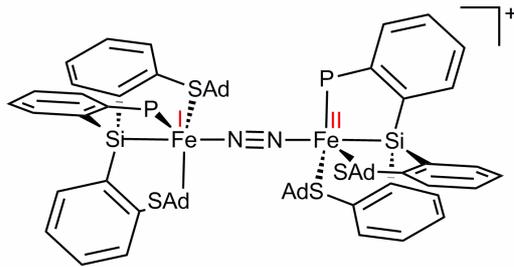
1.127 Å

Field 6



$PP_3 = P(PMe_2)_3$

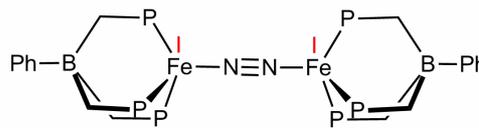
Field 7



$P = PiPr_2 / PPh_2$

1881  $cm^{-1}$  / 1898  $cm^{-1}$

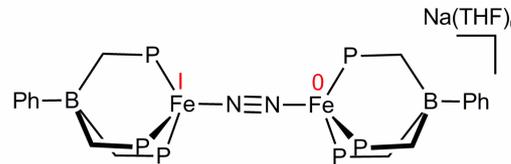
Peters 16 + 17



$P = PiPr_2$

1.138 Å

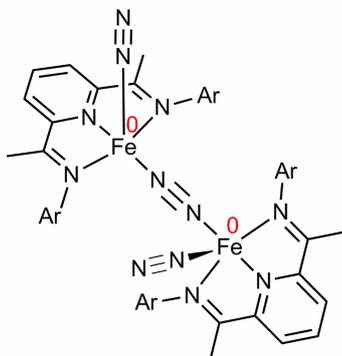
Peters 18



$P = PiPr_2$

1.171 Å

Peters 19



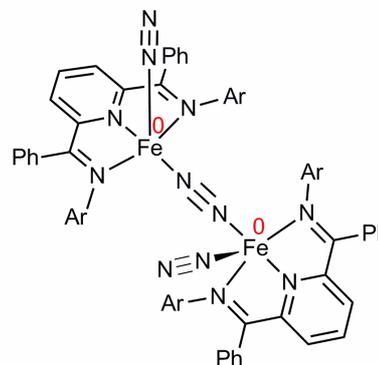
$Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3 / Ar = 2-Me-6-iPr-C_6H_3$

2102  $cm^{-1b}$  2099  $cm^{-1b}$   
2085  $cm^{-1}$  2084  $cm^{-1}$

$Ar = 2,6-Et_2-C_6H_3$

2101  $cm^{-1b}$  1.137 Å, 1.124 Å  
2086  $cm^{-1}$  1.098 Å, 1.121 Å  
1.107 Å, 1.114 Å

Chirik 5 + 6 + 7



$Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3$

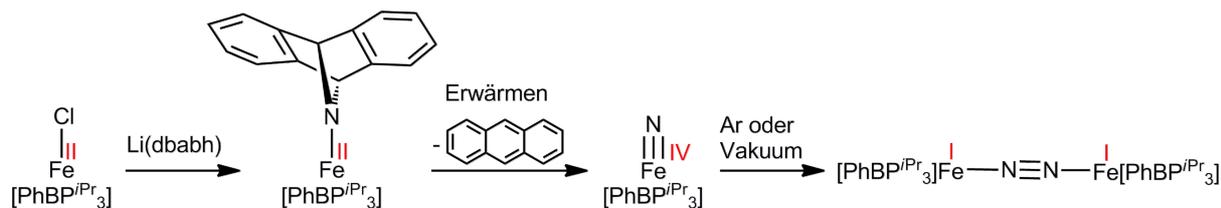
2120  $cm^{-1b}$  1.124 Å  
2109  $cm^{-1}$  1.102 Å, 1.102 Å

Chirik 8

Abb. 2-20: Dinukleare Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe mit zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen (rot) und N-N-Bindungslängen (grün), sofern vorhanden. <sup>b</sup> IR-Banden der verbrückenden N<sub>2</sub>-Liganden. Die dinuklearen Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe von **HOLLAND** *et al.* sind in Abb. 2-23 skizziert.

Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen von  $[(\text{Fe}(\text{SiP}^{\text{RAd}})_2)(\mu\text{-N}_2)]^+$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$ , **PETERS 16 + 17**) wurden in diesem Fall nicht im RAMAN-, sondern im IR-Spektrum beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Komplexe kein Inversionszentrum besitzen. Daher haben die Liganden wahrscheinlich eine asymmetrische Orientierung. Ein weiterer Versuch einen *end-on* terminal koordinierten Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplex mit einem anderen Ligandenset zu synthetisieren, führte ebenfalls zu einem verbrückenden Fe-N<sub>2</sub>-Komplex. Die Reduktion des Eisen-Chlorido-Präkursors  $[\text{FeCl}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_3]$  mit Natrium-Amalgam unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ergab den Fe(I)/Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplex  $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_2)(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 18**).<sup>[157]</sup> Dieser Komplex kann ebenfalls durch Oxidation von  $[\text{MgCl}(\text{THF})_2][\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_3]$  (**PETERS 12**) mit  $\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  synthetisiert werden. Die anschließende Reduktion von  $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_2)(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 18**) mit Natrium-Amalgam ergibt den gemischtvalenten Fe(I)/Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex  $[\text{Na}(\text{THF})_6][(\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_2)(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 19**), wodurch sich die N-N-Bindungslänge von 1.138 Å auf 1.171 Å verlängert. Die Geometrie beider Metallzentren in diesen Komplexen (**PETERS 18** und **PETERS 19**) kann am besten als trigonal-pyramidal beschrieben werden. Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen sind nicht angegeben.

PETERS *et al.* benutzten eine weitere außergewöhnliche Route zur Synthese von  $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_2)(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 18**).<sup>[161]</sup> Dabei handelt es sich um eine Nitridkuppelungsreaktion, was einer umgekehrten Distickstoffspaltung entspricht (Abb. 2-21). Ausgehend von  $[\text{FeCl}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_3]$  wurde mit Li(dbabh) (dbabh = 2,3,5,6-dibenzo-7-aza-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) der high-spin Fe(II)-Amido-Komplex  $[\text{Fe}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_3(\text{dbabh})]$  hergestellt. Dieser ist thermisch instabil und zerfällt beim Erwärmen unter Verlust von Anthracen zu dem diamagnetischen Fe(IV)-Nitrido-Komplex  $[\text{FeN}(\text{PhBP}^{i\text{Pr}})_3]$ .



Peters 18

Abb. 2-21: Syntheschema zur Darstellung von **PETERS 18** mittels Nitridkuppelung.

Der Fe(IV)-Nitrido-Komplex  $[\text{FeN}(\text{PhBP}^{\text{Pr}}_3)]$  ist der erste bei Raumtemperatur stabile terminale Fe(IV)-Nitrido-Komplex. PETERS *et al.* vermuten, dass der Grund für die Stabilität die kleine Koordinationszahl bzw. die *pseudo*-tetraedrische Koordination des Eisenions ist. Dadurch kann das Eisenion eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen mit dem Nitrid ausbilden. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass das  $d_{z^2}$ -Orbital stark destabilisiert wird, was zu einem großen HOMO-LUMO-Abstand führt und somit zu dem elektronischen Grundzustand  $(xy)^2(x^2-y^2)^2(z^2)^0(xz)^0(yz)^0$ . Der Fe(IV)-Nitrido-Komplex  $[\text{FeN}(\text{PhBP}^{\text{Pr}}_3)]$  wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie ( $\nu_{(\text{Fe}\equiv\text{N})} = 1034 \text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert. Unter Argon oder Vakuum hingegen ist er thermisch instabil, so dass er unter solchen Reaktionsbedingungen zu dem verbrückenden Fe(I)/Fe(I)-Komplex  $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{\text{Pr}}_3))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 18**) dimerisiert. Die Nitridkupplungsreaktion stellt einen sechs-Elektronen-Redoxprozess dar. Jedes Fe(IV)-Ion wird formal zu einem Fe(I)-Ion reduziert und der  $\text{N}_x$ -Ligand wird von einem  $\pi$ -basischen Nitrido- in einen  $\pi$ -aziden Distickstoffliganden überführt. Die Rückreaktion, die N-N-Bindungsspaltung von  $[(\text{Fe}(\text{PhBP}^{\text{Pr}}_3))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**PETERS 18**), konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen mononuklearen paramagnetischen Fe(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen von CHIRIK *et al.* (**CHIRIK 1 - 4**) sind die dinuklearen Fe(0)- $\text{N}_2$ -Komplexe diamagnetisch.<sup>[163]</sup> Die Arylsubstituenten des PDI-Liganden wurden hinsichtlich der katalytischen Effizienz variiert und die entsprechenden Fe(II)-Halogenido-Komplexe  $[\text{FeBr}_2\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{MePDI}$ ,  $\text{Me, }^{\text{Pr}}\text{PDI}$ ,  $\text{EtPDI}$  und  $\text{MePhPDI}$ ) anstelle von Natriumamalgam mit Natrium-Naphthalid zu  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{MePDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 5**),  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{Me, }^{\text{Pr}}\text{PDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 6**),  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{EtPDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 7**) und  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{MePhPDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 8**) reduziert. Die jeweiligen N-N-Streckungsfrequenzen zeugen ebenfalls wie die mononuklearen Pendanten von einer geringen Aktivierung der  $\text{N}_2$ -Liganden.  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{EtPDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 7**) enthält einen doppelten Satz an Daten zu den N-N-Bindungslängen, da zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle identifiziert wurden. Die NMR-Spektren der Komplexe deuten auf einen Austausch des verbrückenden  $\text{N}_2$ -Liganden mit den terminalen  $\text{N}_2$ -Liganden hin.

Es zeigte sich, dass die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(^{\text{Pr}}\text{PDI})]$  (**CHIRIK 1**) und  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(^{\text{Pr}}\text{PDI})]$  (**CHIRIK 2**) effektive Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen sind.<sup>[156]</sup> Allerdings stellten sie sich als unreaktiv gegenüber dem tertiären Silan  $\text{Et}_3\text{SiH}$

heraus, was sie in ihrer industriellen Anwendung drastisch einschränkt. Von den 2010 synthetisierten dinuklearen Komplexen weisen diejenigen mit den kleinsten Substituenten am Aryl-Ring,  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(^{\text{Me}}\text{PDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 5**) und  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(^{\text{Et}}\text{PDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 7**), eine signifikante Steigerung der Aktivität bezüglich der Alken-Hydrierung im Vergleich zum Vorläufer,  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(^{\text{Pr}}\text{PDI})]$  (**CHIRIK 1**), auf.<sup>[163]</sup> Daher wurden diese Komplexe in neuesten Untersuchungen ebenfalls für die katalytische Alken-Hydrosilylierung getestet.<sup>[164]</sup>  $[(\text{Fe}(\text{N}_2)(^{\text{Me}}\text{PDI}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**CHIRIK 5**) stellte sich dabei als ausgesprochen aktiv sowie regioselektiv heraus.

HOLLAND *et al.* synthetisierten dreifach koordinierte dinukleare Fe(I)- und Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe, die durch die Verwendung von sperrigen zweizähligen anionischen  $\beta$ -Diketiminat-Liganden L<sup>tBu</sup> und L<sup>Me</sup> (L<sup>tBu</sup> = HC[C(tBu)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub><sup>-</sup> und L<sup>Me</sup> = HC[C(Me)N(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub><sup>-</sup>) zugänglich sind (Abb. 2-23).<sup>[158, 159, 168]</sup>

Die Reduktion der Chlorido-Präkursoren  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Cl}]$  und  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})(\mu\text{-Cl})_2]$  mit Kaliumgraphit ergibt die N<sub>2</sub>-verbrückten Fe(I)-Komplexe  $[(\text{Fe}(\text{L}^{\text{tBu}}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**HOLLAND 1**) und  $[(\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**HOLLAND 2**). Die Resonanz-RAMAN-Daten und Kristallstrukturdaten zeugen von einem deutlich höheren Grad an N<sub>2</sub>-Aktivierung als vergleichbare fünffach koordinierte dinukleare Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplexe. Die N-N-Streckschwingungsfrequenzen ( $\nu_{1(\text{N}\equiv\text{N})} = 1778 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{2(\text{N}\equiv\text{N})} = 1810 \text{ cm}^{-1}$ ) und die N-N-Bindungslängen (1.182 Å, 1.180 Å) sind charakteristisch für eine Bindungsordnung zwischen zwei und drei. Eine weitere Reduktion führt zu den Komplexen  $[\text{K}_2(\text{Fe}(\text{L}^{\text{tBu}}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**HOLLAND 3**) und  $[\text{K}_2(\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}}))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**HOLLAND 4**), in denen die Kaliumionen an den verbrückenden N<sub>2</sub>-Liganden und die Aryl-Ringe des  $\beta$ -Diketiminat-Liganden koordinieren. Dadurch werden die N-N-Streckschwingungsfrequenzen weiter erniedrigt ( $\nu_{3(\text{N}\equiv\text{N})} = 1589 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{4(\text{N}\equiv\text{N})} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ ) und die N-N-Bindungslängen erweitert (1.233 Å, 1.215 Å). Diese Daten entsprechen N-N-Doppelbindungen, weshalb die Komplexe als LFe  $\equiv$  N = N  $\equiv$  FeL formuliert werden können. Weiterhin lässt sich eine strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe **HOLLAND 3** und **HOLLAND 4** zu dem Kalium dotierten Eisen-Katalysator im HABER-BOSCH-Prozess erkennen. In dem Nitrido-Komplex **HOLLAND 5** wird ebenfalls ein Nitridoligand durch Koordination an Kaliumionen stabilisiert (Abb. 2-23).<sup>[84]</sup>

Alle dreifach koordinierten Komplexe (**HOLLAND 1 - 4**) weisen eine trigonal-planare Geometrie auf. Im Gegensatz zu oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexen führt eine trigonal-planare Geometrie zu hoch liegenden Orbitalen, die mit den p-Orbitalen des N<sub>2</sub>-Liganden überlappen können.<sup>[169]</sup> In einem high-spin Fe-Komplex (z. B. d<sup>7</sup>-Konfiguration in **HOLLAND 1 + 2**) sind diese π-bindenden Orbitale einfach besetzt und damit günstig für π-Wechselwirkungen mit dem Liganden.

Obwohl der N<sub>2</sub>-Ligand in den Komplexen **HOLLAND 1 - 4** durchaus aktiviert ist, konnte er in keiner Reaktion mit diversen Elektrophilen funktionalisiert werden.

Die Protonierungsexperimente zu den dinuklearen Komplexen sind in dem Kapitel 2.3.4.4 beschrieben.

#### 2.3.4.4 Protonierung von Fe-N<sub>2</sub>-Komplexen

Bei einer ausreichend hohen Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden ist die am häufigsten untersuchte Reaktion die Protonierung des N<sub>2</sub>-Liganden, um diesen die Nitrogenase nachahmend in Ammoniak zu überführen. Ein solches Reaktionsvermögen von einem Fe-N<sub>2</sub>-Komplex wurde zum ersten Mal 1991 von LEIGH *et al.* beobachtet.<sup>[150]</sup> Der von ihnen entwickelte LEIGH-Zyklus ist in Abb. 2-22 dargestellt.<sup>[137, 170]</sup>

Der Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**LEIGH 3**) wird durch die direkte Reaktion von N<sub>2</sub> mit *trans*-[FeH(H<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> synthetisiert. Der N<sub>2</sub>-Ligand in *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**LEIGH 3**) ist mit einer N-N-Streckschwingungsfrequenz von 2094 cm<sup>-1</sup> nur sehr schwach aktiviert und zeigt bei der Zugabe von HCl keine Ammoniak-Entwicklung.<sup>[150]</sup> Die Deprotonierung des Hydrido-Liganden mit der Base Kalium-*tert*-butoxid führt zu dem instabilen Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] (**LEIGH 4**), dessen N<sub>2</sub>-Ligand stärker aktiviert wird ( $\nu_{(N\equiv N)} = 1975 \text{ cm}^{-1}$ ) und somit mit HCl zu 12 % NH<sub>3</sub> reagiert. Dabei konnten 80 % des Komplexes *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] isoliert werden, jedoch nur, wenn als Base Kalium-*tert*-butoxid und als Säure HCl verwendet wurden. Die Umsetzung von *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] mit Natriumborhydrid in Alkohol ergibt den Komplex *trans*-[FeH(H<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

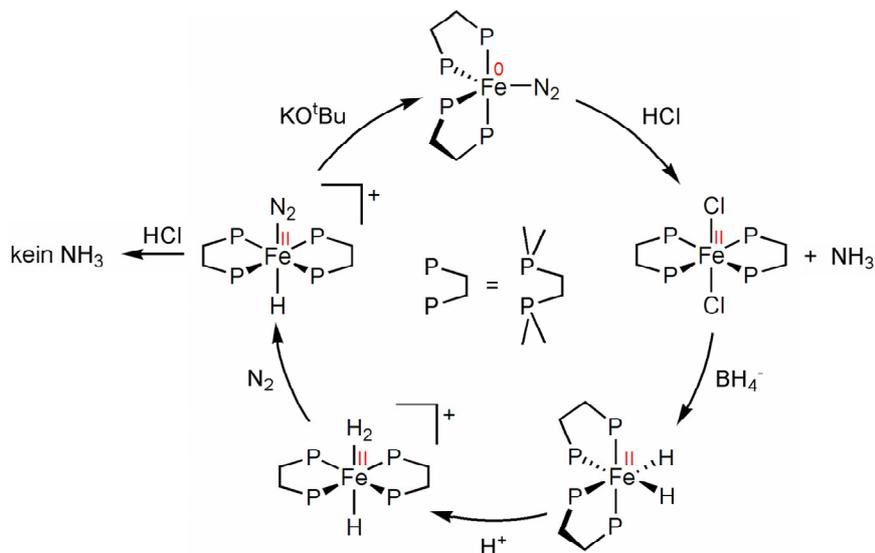


Abb. 2-22: Reduktion und Protonierung des Distickstoffs in dem LEIGH-Zyklus.

Mechanistische Details des Zyklus konnten nicht aufgeklärt werden, da die vermeintliche aktive Spezies, der Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] (**LEIGH 4**), nicht isoliert werden konnte. Allerdings konnte der analoge depe-Komplex **KOMIYA 1** von KOMIYA *et al.* synthetisiert, isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 2-18).<sup>[153]</sup> Der Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>] (**KOMIYA 1**) wird direkt aus *trans*-[FeCl<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] mit Natrium unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre dargestellt und weist eine ähnlich hohe Aktivierung ( $\nu_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 1956 \text{ cm}^{-1}$ ) wie [Fe(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] (**LEIGH 4**) auf. Im Gegensatz zu [Fe(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] (**LEIGH 4**) konnte durch die Zugabe von Säure kein Ammoniak erhalten werden, lediglich N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Nach einer analogen Synthesestrategie zu LEIGH *et al.* konnten auch TYLER *et al.* auf der Basis eines Fe(0)-Komplexes mit Diphosphin-Liganden geringe Mengen Ammoniak sowie Hydrazin produzieren.<sup>[137]</sup> Der Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(DMeOPrPE)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**TYLER 2**) wird ebenfalls durch Substitution von H<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> erzeugt und zeigt mit  $\nu_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 2088 \text{ cm}^{-1}$  eine geringe Aktivierung.<sup>[129]</sup> Diese wird auf  $\nu_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 1966 \text{ cm}^{-1}$  durch Deprotonierung des Hydrido-Liganden mit Kalium-*tert*-butoxid erhöht. Der entstandene Fe(0)-N<sub>2</sub>-Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(DMeOPrPE)<sub>2</sub>] (**TYLER 3**) reagiert mit Trifluormethansulfonsäure zu 15 % Ammoniak und 2 % Hydrazin. Der Unterschied zum LEIGH-Zyklus besteht darin, dass *trans*-[FeH(H<sub>2</sub>)(DMeOPrPE)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> direkt aus [FeCl<sub>2</sub>(DMeOPrPE)<sub>2</sub>] und H<sub>2</sub> hergestellt wird und nicht mit Natriumborhydrid und Protonen. Somit stellt H<sub>2</sub> die Elektronen für die

Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zu  $\text{Fe}^0$ . TYLER *et al.* vermuten, dass von den erforderlichen drei Elektronen für die Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  nur zwei von dem  $\text{Fe}(0)$ -Zentrum stammen und dass der Mechanismus die Bildung eines  $\text{Fe}_2\text{-N}_2$ -Dimers involvieren könnte. Das folglich gebildete Hydrazin (zwei Elektronen von jedem  $\text{Fe}$ -Zentrum) könnte disproportionieren, so dass Ammoniak entsteht (s. u.). Weitere Untersuchungen sollen Aufschluss über die Intermediate und somit über den Mechanismus geben.

Auch GEORGE *et al.* konnten nach einer ähnlichen Route wie LEIGH *et al.* Ammoniak erzeugen.<sup>[135]</sup> Sie vermuteten, dass der Grund für die geringe Ammoniak-Ausbeute von LEIGH *et al.* die Instabilität des  $\text{Fe}(0)\text{-N}_2$ -Komplexes (**LEIGH 4**) ist. Da ein Phosphin-Ligand in *trans*-Position zu dem  $\text{N}_2$ -Liganden letzteren destabilisiert, wurde ein tripodaler  $\text{NP}_3$ -Ligand gewählt. Dieser koordiniert bekannterweise mit dem N-Donor in *trans*-Position.<sup>[149]</sup> Durch Deprotonierung von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]^+$  (**GEORGE 1**) mit *n*-BuLi wird der  $\text{Fe}(0)\text{-N}_2$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**GEORGE 2**) erhalten. Die Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]$  (**GEORGE 2**) mit HBr ergibt 11 % Hydrazin und 3 % Ammoniak. Im Gegensatz zu LEIGH *et al.* konnten von TYLER *et al.* und GEORGE *et al.* keine weiteren Produkte isoliert und charakterisiert werden.

Ein sterisch anspruchsvollerer tripodaler Ligand  $\text{PP}^{\text{iPr}}_3$  wurde von FIELD *et al.* synthetisiert.<sup>[130]</sup> Die am Phosphor gebundenen *iso*-Propylgruppen sollen das reaktive Metallzentrum stärker abschirmen als es die bekannten  $\text{PP}_3$ -Liganden mit Phenyl- oder Methylsubstituenten tun.<sup>[130, 132, 149, 171]</sup> Der diamagnetische  $\text{Fe}(0)\text{-N}_2$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{iPr}}_3)]$  (**FIELD 4**) ist aus dem Chlorido-Präkursor-Komplex  $[\text{FeCl}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^{\text{iPr}}_2)_3)]^+$  durch Reduktion mit Kaliumgraphit unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre zugänglich. Die Protonierung von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{iPr}}_3)]$  (**FIELD 4**) mit einem Äquivalent der schwachen Säure 2,6-Lutidiniumtetrafluorborat führt zu einer Protonierung des Metallzentrums und somit zu dem  $\text{Fe}(\text{II})\text{-Hydrido-N}_2$ -Komplex  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{iPr}}_3)]^+$  (**FIELD 2**). Es wurde keine Ammoniak- oder Hydrazinbildung beobachtet, auch nicht bei der Verwendung eines Überschusses an Säure. In dem Fall reagiert  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PP}^{\text{iPr}}_3)]^+$  (**FIELD 2**) weiter zu bisher nicht charakterisierten Komplexen. Eine Protonierung mit einer starken Säure wurde nicht beschrieben.

Ebenfalls die Behandlung der dinuklearen Komplexe  $[(\text{FeH}(\text{PP}^{\text{Me}}_3))_2(\mu\text{-N}_2)]^{2+}$  (**FIELD 5**),  $[(\text{FeH}(\text{PP}^{\text{Me}}_3)(\mu\text{-N}_2)(\text{Fe}(\text{PP}^{\text{Me}}_3))]^+$  (**FIELD 6**) und  $[(\text{Fe}(\text{PP}^{\text{Me}}_3))_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**FIELD 7**) mit Säuren erzielte keine Ammoniak- oder Hydrazinentwicklung (Abb.

2-20).<sup>[167]</sup> Die Zugabe von starken Säuren (HCl, HBF<sub>4</sub>) führte zu einer Zersetzung der Komplexe und durch die Zugabe von einer schwachen Säure (2,6-Lutidinium-chlorid) wurden lediglich die Fe(0)-Zentren protoniert.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Fe(0)-Systemen haben PETERS *et al.* einen Fe(I)-N<sub>2</sub>-Komplex synthetisiert, der bei der Behandlung mit einer starken Säure Hydrazin generiert.<sup>[151]</sup> Trotz der geringen Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden ( $\nu_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 2041 \text{ cm}^{-1}$ ) in [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 7**) werden bei der Umsetzung mit HBF<sub>4</sub> 17 % Hydrazin erhalten. Die Ausbeute kann durch Zugabe des Ein-Elektron-Reduktionsmittels CrCl<sub>2</sub> auf 47 % gesteigert werden. Die entstandenen Fe-Komplexe wurden nicht charakterisiert. Die Protonierung der elektronenreicheren Verbindung [Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 6**) führte zu einer kleineren Hydrazinausbeute und die Protonierung des Fe(0)-Komplexes [Na(12-C-4)]-[Fe(N<sub>2</sub>)(SiP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)] (**PETERS 10**) mit dem gleichen Ligandenset wie **PETERS 7** führte trotz der stärkeren Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden von  $\nu_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 1967 \text{ cm}^{-1}$  weder zu einer Bildung von Hydrazin noch von Ammoniak. Ebenfalls dinukleare niedervalente Fe(I)-Komplexe wie [(Fe(PhBP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**PETERS 18**) oder [(Fe(L<sup>tBu</sup>))<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**HOLLAND 1**) zeigen keine Ammoniak- oder Hydrazinentwicklung bei der Umsetzung mit Säuren.<sup>[159, 161]</sup> PETERS *et al.* postulieren, dass mit steigender Reduktionskraft des Fe-N<sub>2</sub>-Komplexes die Protonenreduktion gegenüber der N<sub>2</sub>-Reduktion favorisiert wird.

Diese Beispiele verdeutlichen, dass eine Steigerung der Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden nicht zwangsläufig eine Steigerung der Ammoniak- und/oder Hydrazinausbeute zur Folge hat. DFT-Rechnungen für die Reaktion von [Fe(N<sub>2</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>] (**LEIGH 4**) mit Säure haben gezeigt, dass die Protonierung des elektronenreichen Fe(0)-Zentrums gegenüber der Protonierung des N<sub>2</sub>-Liganden mit 40 kcal/mol bevorzugt ist.<sup>[172]</sup> Des Weiteren ist die Verfügbarkeit von Elektronen bei nur einem Fe-Zentrum ein Ausbeute limitierender Faktor. Ein Fe(0)-Zentrum kann zwei Elektronen übertragen, benötigt werden jedoch sechs für die Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub>. Allerdings ist ein Mechanismus denkbar, der eine Disproportionierung von Diazen zu Hydrazin und Distickstoff sowie folgende Disproportionierung von Hydrazin zu Ammoniak und Distickstoff beinhaltet.

An den beschriebenen Systemen lässt sich eine weitere Beobachtung machen. Die Komplexe mit Diphosphin-Liganden begünstigen die Ammoniakbildung und die mit

tripodalen Liganden die Hydrazinbildung.<sup>[125]</sup> Das könnte Rückschlüsse auf den Mechanismus geben. Möglicherweise können Fe-Komplexe mit koordinierten tripodalen Liganden im Gegensatz zu bidentaten Liganden keinen  $\eta^2$ -Liganden binden, wie die Synthese und Charakterisierung der  $\eta^2$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Fe(II)-Komplexe *cis*-[Fe( $\eta^2$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und *cis*-[Fe( $\eta^2$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(DMeOPrPE)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> belegt.<sup>[173, 174]</sup> Die Protonierung von *cis*-[Fe( $\eta^2$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(DMeOPrPE)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ergab eine Mischung aus Ammoniak, Hydrazin und Distickstoff, welches mittels Massenspektrometrie detektiert wurde.<sup>[173]</sup> Da kein Reduktionsmittel anwesend war, muss das Hydrazin disproportioniert sein. Das bestärkt die Hypothese, dass der Mechanismus über eine  $\eta^2$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Zwischenstufe verläuft. In tripodalen Systemen bliebe die Reaktion dementsprechend auf der N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Stufe stehen.

Ein alternativer Mechanismus der Distickstoff-Reduktion könnte dinukleare Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe involvieren, ein kooperatives System. Es existieren mehrere N<sub>2</sub>-verbrückte Fe<sub>2</sub>-Komplexe mit Fe(II)-, Fe(I)- und Fe(0)-Zentren (Abb. 2-20), allerdings generieren diese wie oben schon erwähnt keinen Ammoniak oder Hydrazin hinsichtlich einer Protonierung.<sup>[159, 161, 163, 167]</sup>

Eine größere Menge an Ammoniak erhielten HOLLAND *et al.* bei der Umsetzung eines Nitrido-Komplexes (**HOLLAND 5**) mit Säure oder H<sub>2</sub> (Abb. 2-23).<sup>[84]</sup> Der sterische Anspruch des bewährten  $\beta$ -Diketiminat-Liganden wurde verringert, indem die *iso*-Propylgruppen an den Arylringen durch Methylgruppen substituiert wurden. Der Fe(II)-Ausgangskomplex [Fe(L<sup>3</sup>)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (L<sup>3</sup> = MeC[C(Me)N(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]<sub>2</sub><sup>-</sup>) wird wie die Ausgangskomplexe für **HOLLAND 2 – 4** synthetisiert. Die Reduktion von [Fe(L<sup>3</sup>)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in THF ergibt den vierkernigen gemischtvalenten Bis- $\mu$ -Nitrido-Komplex (**HOLLAND 5**). Die Kristallstruktur offenbart einen Kern aus drei Fe-Zentren, die über zwei Nitrido-Liganden miteinander verbrückt sind. Der N-N-Bindungsabstand von 2.799 Å zeigt, dass keine N-N-Bindung mehr vorliegt. Ein Nitrido-Ligand verbrückt alle drei Fe-Zentren, und der zweite Nitrido-Ligand ist sowohl an die zwei *quasi*-tetraedrischen Fe-Zentren koordiniert als auch an zwei Kaliumionen. Die Kaliumionen wechselwirken jeweils mit einem Diketiminat-Arylring und mit zwei Chlorido-Liganden, an die wiederum ein viertes *pseudo*-tetraedrisches Fe-Zentrum gebunden ist.

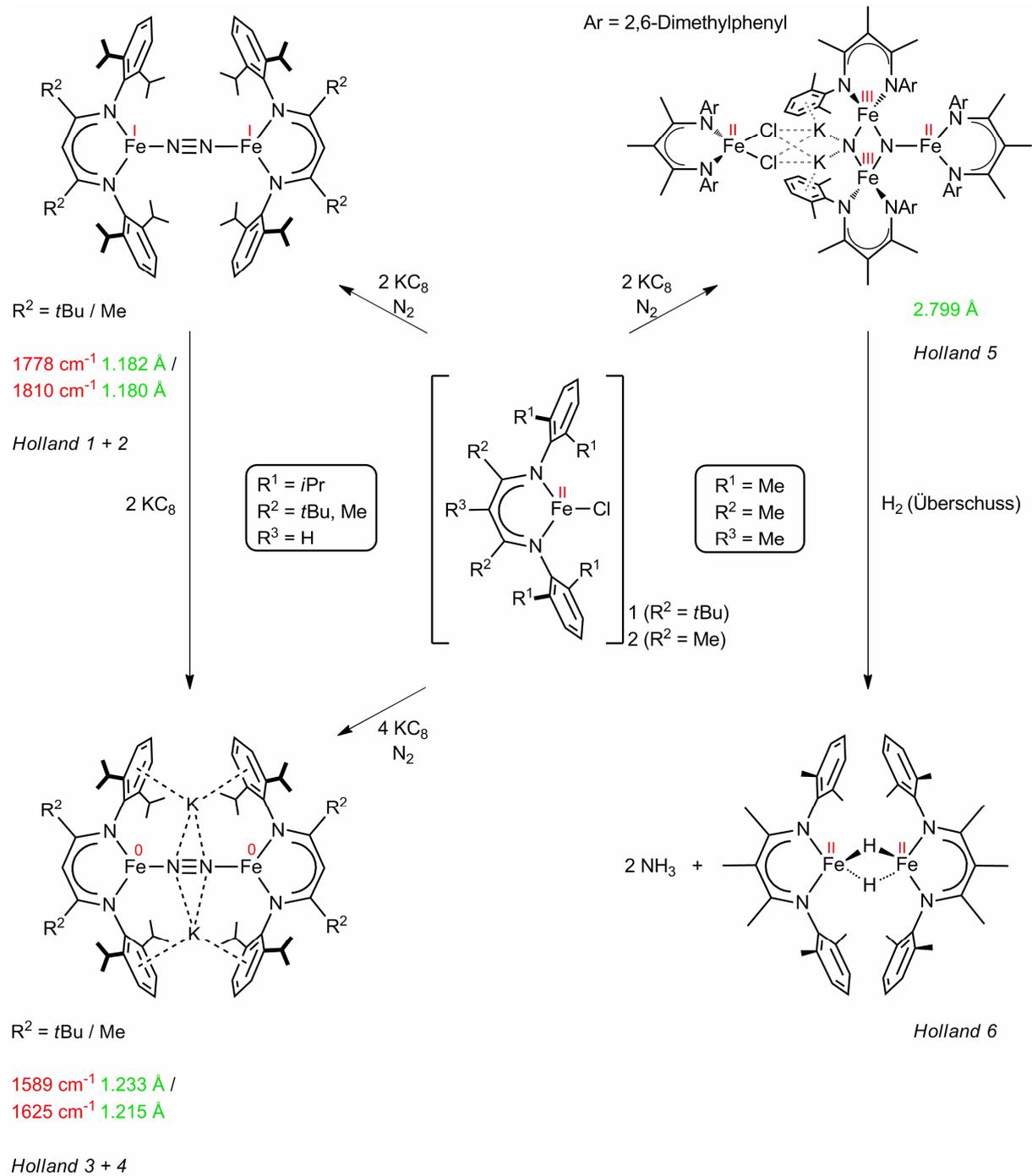


Abb. 2-23: Dinukleare Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe **HOLLAND 1 – 4** sowie Bis- $\mu$ -Nitrido-Komplex (**HOLLAND 5**) und Bis- $\mu$ -Hydrido-Komplex (**HOLLAND 6**). Die Reduktion der Ausgangskomplexe ergibt abhängig von dem sterischen Anspruch des Liganden und der Menge an Reduktionsäquivalenten unterschiedliche Produkte. Die zugehörigen N-N-Streckschwingungsfrequenzen sind rot und die N-N-Bindungslängen grün gekennzeichnet.

Die Oxidationsstufen der vier Fe-Zentren wurden mittels MÖßBAUER-Spektroskopie bestimmt. Diese ergab eine  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2$ -Zusammensetzung (alle high-spin), was die Sechs-Elektronen-Reduktion von  $\text{N}_2$  zu zwei  $\text{N}^{3-}$  erklärt. Zwei Elektronen stammen demnach aus der Oxidation von  $\text{Fe}^{\text{II}}_4$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2$  und die restlichen vier von dem Kaliumgraphit. Weitere magnetische Messungen zeigten, dass das trigonal koordinierte Fe(II)-Ion mit den beiden vierfach koordinierten Fe(III)-Ionen stark antiferromagnetisch gekoppelt ist.

Dieses System stellt das erste Beispiel eines Fe-Komplexes dar, der unter N-N-Bindungsspaltung ein Nitrid bildet. Durch Isotopenmarkierungsexperimente wurde bewiesen, dass das Nitrid aus der  $\text{N}_2$ -Atmosphäre stammt. Und es ist das erste auf Eisen basierende System, das größere Mengen Ammoniak generiert. Die Reaktion von **HOLLAND 5** in THF mit 100 Äquivalenten etherischer HCl ergab 82 % Ammoniak, was von der hohen Nucleophilie der Nitride zeugt. Die Ausbeute ist pro N-Atom angegeben, in den oben beschriebenen Protonierungen der mononuklearen Fe- $\text{N}_2$ -Komplexe wird die Ausbeute immer pro Fe-Atom berechnet. Es konnte ebenfalls Ammoniak bei der Umsetzung mit  $\text{H}_2$  erzeugt werden. Das Schütteln einer Toluol-Lösung von **HOLLAND 5** unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre für sechs Stunden ergab 42 % Ammoniak. Daneben konnte in 43 %iger Ausbeute der Bis- $\mu$ -Hydrido-Komplex (**HOLLAND 6**) isoliert und charakterisiert werden.

Auch wenn dieses System nicht katalytisch Ammoniak produziert, zeigt es dennoch, dass der Einsatz kooperativer Fe-Zentren eine vielversprechende Strategie für die Entwicklung eines geeigneten Modellsystems ist.

## 2.4 MÖßBAUER-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von eisenhaltigen Verbindungen eignet sich insbesondere die MÖßBAUER-Spektroskopie. Seit der Entdeckung der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen 1958 durch RUDOLF L. MÖßBAUER hat sich die MÖßBAUER-Spektroskopie zu einer leistungsstarken spektroskopischen Methode der Festkörperphysik und -chemie entwickelt.<sup>[175]</sup> Obwohl der MÖßBAUER-Effekt an einer großen Anzahl von Nukliden nachgewiesen werden konnte, beschränkt sich die Anwendung

auf einige wenige, von denen dem  $^{57}\text{Fe}$  die mit Abstand größte Bedeutung zukommt. Durch den radioaktiven Zerfall des Ausgangsnuklids  $^{57}\text{Co}$  (Halbwertszeit = 270 Tage) entstehen durch K-Einfang die angeregten  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne.<sup>[176, 177]</sup> Der angeregte Zustand des Eisenkerns hat eine Lebensdauer von ca.  $10^{-7}$  s. Beim Übergang in den Grundzustand wird ein  $\gamma$ -Quant der Energie von 14.4 keV abgegeben, welches von einem gleichen Kern, der sich im Grundzustand befindet, resonant absorbiert werden kann. Der Resonanzvorgang gelingt aber nur dann, wenn Emission und Absorption rückstoßfrei erfolgen. Dazu müssen sich die Eisenatome der Quelle und des Absorbers in dem Gitter eines Festkörpers befinden. In diesem Fall wird der Impuls, der bei der Emission und Absorption des  $\gamma$ -Quants übertragen wird, vom Kristall als Ganzes aufgenommen und die Rückstoßenergie wird vernachlässigbar klein. Die Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission (bzw. Absorption) von  $\gamma$ -Quanten wird durch den sogenannten DEBYE-WALLER-Faktor oder LAMB-MÖßBAUER-Faktor  $f$  (bzw.  $f'$ ) angegeben.<sup>[177]</sup> Die Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission (bzw. Absorption) erhöht sich mit abnehmender Temperatur, da die Gitterschwingungen in zunehmendem Maße eingefroren werden und so die Umwandlung von Rückstoßenergie in Schwingungsenergie erschwert wird.

Das MÖßBAUER-Spektrum wird erhalten, indem die Absorptionslinie mit der Emissionslinie „abgetastet“ wird. Dazu wird die Quelle relativ zum Absorber bewegt (Doppler-Effekt). Jedes MÖßBAUER-Spektrum spiegelt die Wechselwirkung zwischen den MÖßBAUER-Kernen und den umgebenden Elektronen wider (elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkungen).

Treten die s-Elektronen am Kernort mit dem Atomkern in elektrische Monopolwechselwirkung, werden die Energien des Grundzustands und des angeregten Zustands unterschiedlich stark verändert (Abb. 2-24).<sup>[176, 177]</sup> Die daraus resultierende Energiedifferenz wird als *Isomerieverschiebung*  $\delta$  gemessen. Die unterschiedliche Elektronendichte ist insbesondere eine Folge unterschiedlich starker Abschirmung von Elektronen mit endlicher Kern-Aufenthaltswahrscheinlichkeit und liefert damit die Möglichkeit, Oxidationszustände und Bindungseigenschaften zu identifizieren und lässt Rückschlüsse über die Elektronegativität sowie  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von Liganden zu.

Weisen Quelle und Absorber unterschiedliche Temperaturen auf, so muss neben der temperaturunabhängigen *chemischen Isomerieverschiebung*  $\delta_C$  noch die temperaturabhängige *Dopplerverschiebung zweiter Ordnung*  $\delta_{SOD}$  berücksichtigt werden.<sup>[177]</sup> Zusammen ergeben sie die gemessene *totale Isomerieverchiebung*  $\delta_{total}$ :

$$\delta_{total} = \delta_C + \delta_{SOD}$$

Die *Dopplerverschiebung zweiter Ordnung*  $\delta_{SOD}$  bezieht sich auf das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Gitterschwingungen in Richtung der  $\gamma$ -Strahlenübertragung. Mit steigender Temperatur wird diese ( $-\langle v^2 \rangle / 2c$ ) größer und das MÖßBAUER-Signal wird stärker zu einer negativen Geschwindigkeit verschoben. In den meisten Fällen ist der Beitrag der *Dopplerverschiebung zweiter Ordnung*  $\delta_{SOD}$  zu  $\delta_{total}$  jedoch vernachlässigbar klein, so dass als *chemische Isomerieverschiebung*  $\delta_C$  die *totale Isomerieverchiebung*  $\delta_{total}$  angegeben wird.

Besitzt der Atomkern ein Quadrupolmoment ( $I > 1/2$ ) und existiert am Kernort ein elektrischer Feldgradient infolge einer nichtkugelsymmetrischen Ladungsverteilung, so kommt es zur elektrischen Quadrupolwechselwirkung. Als Folge dessen spaltet der angeregte Zustand in zwei Niveaus auf (*Quadrupolaufspaltung*  $\Delta E_Q$ , Abb. 2-24). Daraus resultieren zwei Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand. Aus der Quadrupolaufspaltung erhält man Informationen über die Molekülsymmetrie, nominellen Wertigkeit und Bindungseigenschaften.

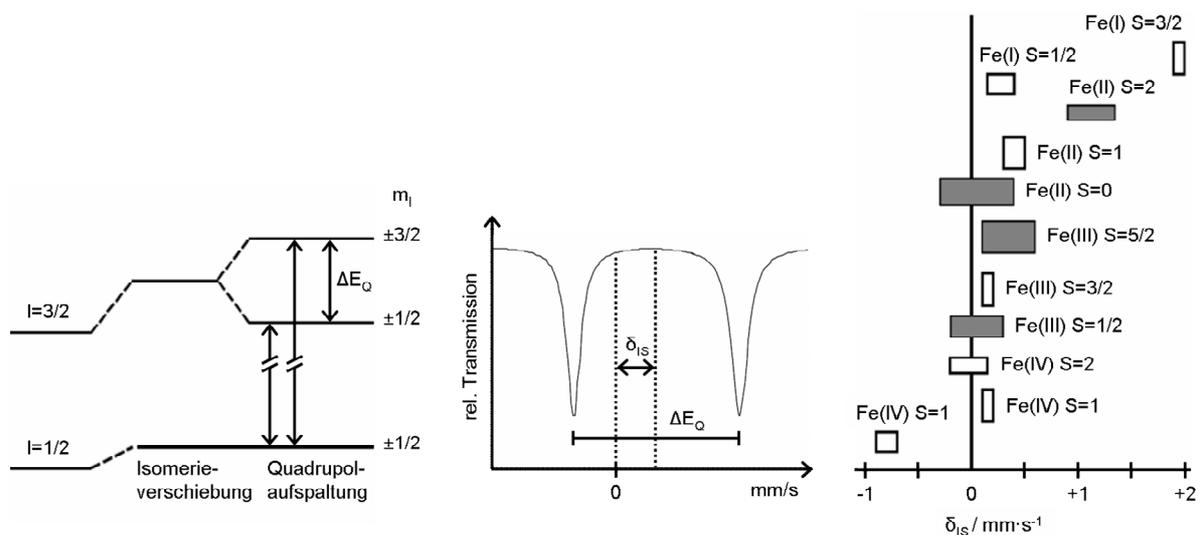


Abb. 2-24: Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im MÖßBAUER-Experiment. Rechts im Bild ist eine Übersicht der Isomerieverschiebungen verschiedener Eisenverbindungen relativ zu  $\alpha$ -Fe gezeigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von high-spin Fe(II)-Systemen ist auf eine unterschiedliche Besetzung der Zustände zurückzuführen.<sup>[178, 179]</sup> Der  ${}^5D$ -Term eines  $d^6$ -Ions im oktaedrischen Ligandenfeld spaltet in einen  ${}^5T_{2g}$ - und  ${}^5E_g$ -Term auf. Eine Verzerrung des oktaedrischen Feldes führt zu einer weiteren Term aufspaltung ( ${}^5T_{2g}$  in  ${}^5E$  und  ${}^5A$ ), wobei die Zustände bei Raumtemperatur gleichmäßig besetzt sind. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Besetzung der tiefer liegenden Elektronenterme zu und die Quadrupolaufspaltung wird größer.

Die zweifache Entartung der Subniveaus kann durch Einwirkung eines Magnetfeldes (ferro- oder antiferromagnetische Kopplungen oder ein externes Magnetfeld) aufgehoben werden. Als Folge der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment  $\mu$  des Kerns ( $I \geq 1/2$ ) und einem Magnetfeld am Kernort werden die Energieniveaus in insgesamt sechs Niveaus aufgespalten (*magnetische Aufspaltung*  $\Delta E_M$ ). Quantenmechanisch erlaubt sind sechs Übergänge ( $\Delta I = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ) zwischen den Subniveaus des Grundzustands und denjenigen des angeregten Zustands, so dass das Spektrum aus einem Sextett besteht.

### 3 Mononukleare Eisen-Komplexe mit gemischten E/N/E'-Liganden (E, E' = O, S, P)

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Darstellung gemischter E/E'PhNP<sub>x</sub>-Liganden sowie EPhNE'-Liganden (E = OH, E' = SH und x = 1, 2) und deren Komplexierung von Fe(II)-Zentren. Die dargestellten Liganden wurden mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und NMR-Spektroskopie und die erhaltenen Komplexe mittels Schwingungsspektroskopie und MÖßBAUER-Spektroskopie untersucht.

Wie in Kapitel 1 und 5 beschrieben, war das Ziel dieser Arbeit, einen binukleierenden Liganden mit einem EN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Donorset (E = O, S) herzustellen. Um herauszufinden, wie der Aufbau dieses Ligandensystems zu realisieren ist, wurde ein analoger tetradentater Ligand HOPhNP<sub>2</sub> (2-((Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)phenol, Abb. 3-1) synthetisiert. Zudem bieten sich die entsprechenden mononuklearen Fe(II)-Komplexe als Vergleichssysteme für spektroskopische Untersuchungen an (Abb. 3-3).

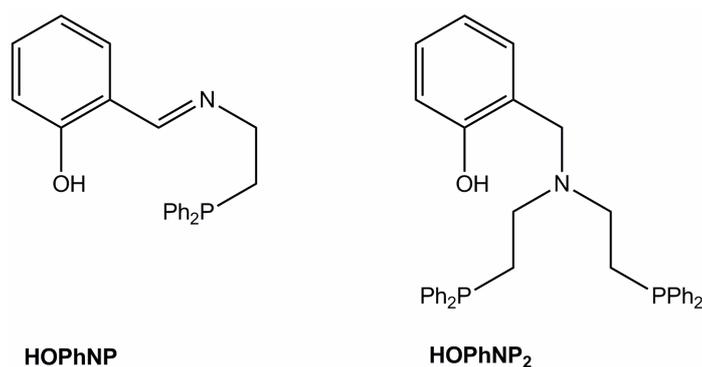


Abb. 3-1: Strukturformeln des tridentaten HOPhNP-Liganden und des tetradentaten HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden.

Mit Relevanz zum FeMoco wurden parallel dazu Versuche unternommen, den O-Donor oder P-Donor im Ligandenset durch einen S-Donor zu substituieren. Die entsprechenden Liganden HOPhNSH (2-(((2-Mercaptoethyl)imino)methyl)phenol)

und  $\text{HSPHNP}_2$  (2-((Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)thiophenol) sind in Abb. 3-2 gezeigt.

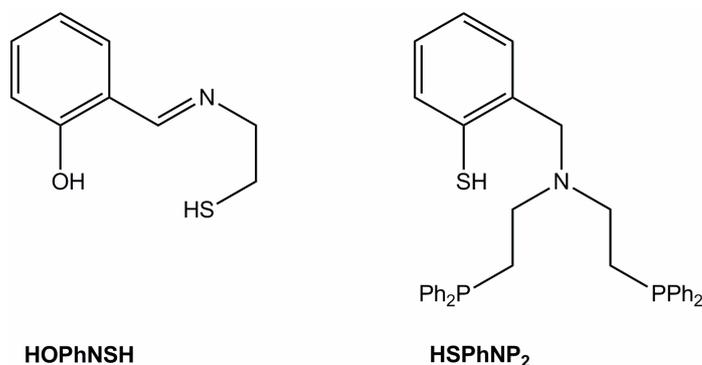
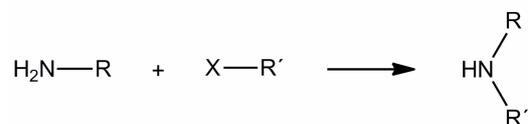


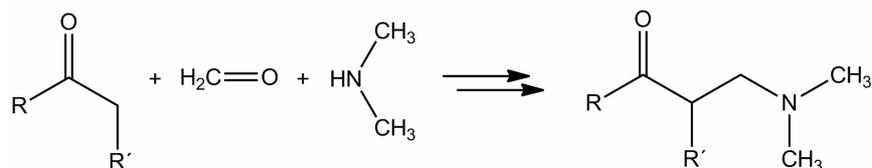
Abb. 3-2: Strukturformeln des HOPhNSH-Liganden und des HSPhNP<sub>2</sub>-Liganden.

Entscheidend für den Aufbau solcher Ligandensysteme ist eine geeignete Methode zur Knüpfung der C-N-Bindung. Im Folgenden werden diese vorgestellt:<sup>[180]</sup>

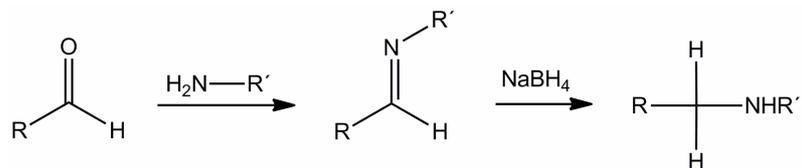
- Alkylierung von primären, sekundären und tertiären Aminen:



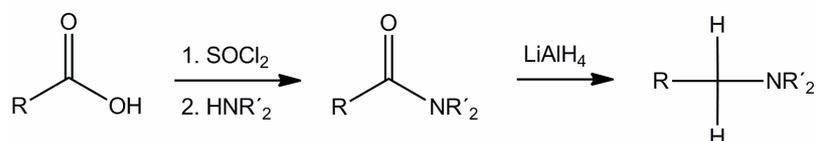
- MANNICH-Reaktion:



- Bildung von Iminen, gefolgt von Reduktion mit komplexen Hydriden:



- Bildung und Reduktion von Amiden:



Aufbauend auf diesen C-N-Knüpfungsreaktionen wurde ebenfalls der tridentate Ligand HOPhNP (2-(((2-(Diphenylphosphino)ethyl)imino)methyl)phenol, Abb. 3-1) mittels Kondensation des entsprechenden Aldehyds und primären Amins präpariert, was im folgenden Kapitel noch genauer erläutert wird. Aufgrund der relativ starren Molekülstruktur am neu erzeugten Imin-Stickstoff koordinieren solche Liganden bevorzugt meridional. Ausgehend von Iminverbindungen lassen sich durch Reduktion mit Natriumborhydrid die sekundären Amine gewinnen. Wird am N-Atom das Proton durch einen anderen Alkylrest substituiert, bilden sich die tertiären Amine, welche zu einer facialen Koordination an ein Metallzentrum befähigt sind.

Im Folgenden wurde untersucht, wie der Ligand HOPhNP an Fe(II)- bzw. Fe(III)-Zentren koordiniert. Daran schließen sich die entwickelten Syntheschemata zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden sowie dessen Komplexierungsreaktionen an. Abschließend werden die Versuche vorgestellt, die zu den HOPhNSH- und HSPhNP<sub>2</sub>-Liganden führen sollten.

### 3.1 Synthese und Charakterisierung des OPhNP-Systems

Ausgehend von Salicylaldehyd (HOPh(CHO)) wurde in einer säurekatalysierten SCHIFFSche-Base-Kondensation analog zu ALLEN *et al.* mit dem primären Amin 2-(Diphenylphosphino)ethyl-amin (NHP) der Ligand HOPhNP, ein Iminophenol, dargestellt (Abb. 3-3).<sup>[181]</sup> Die Synthese des Amins NHP wurde analog zu der in Kapitel 4 vorgestellten Synthese von PNHP durchgeführt.<sup>[182]</sup> Der erhaltene Ligand wurde in diversen Komplexreaktionen an Fe(II)- und Fe(III)-Zentren koordiniert. Zur Vervollständigung der oktaedrischen Koordination des Fe-Zentrums wurden Chlorid und Acetonitril als Coliganden gewählt. Dabei bieten sich Eisen(II)-triflat und Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat als Metallvorstufen aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (z. B. Acetonitril) an. Die koordinierten Acetonitril-Liganden lassen sich in Substitutionsreaktionen gut durch andere Liganden, vorzugsweise bi- bzw. polydentate Liganden, austauschen.

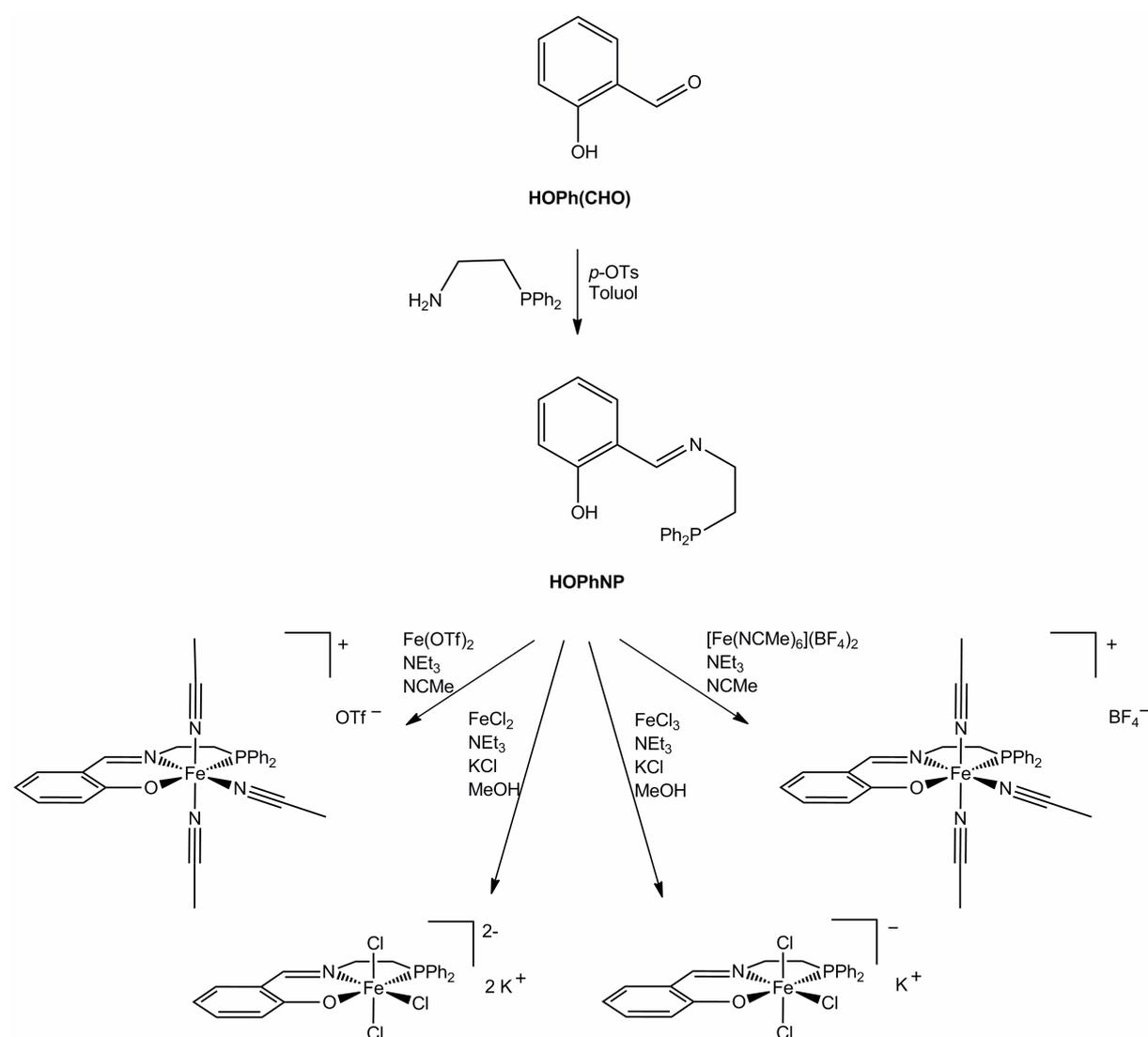


Abb. 3-3: Syntheschema zur Darstellung des HOPhNP-Liganden und der entsprechenden Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe.

### 3.1.1 Spektroskopische Untersuchung von HOPhNP

Der tridentate Ligand HOPhNP (Abb. 3-4) wurde aus der Kondensation des Aldehyds HOPh(CHO) und des primärenamins NHP präpariert.

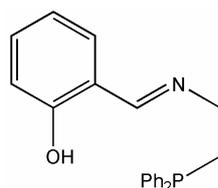


Abb. 3-4: Strukturformel von HOPhNP.

#### 3.1.1.1 NMR-Spektroskopie

Der Ligand HOPhNP erzeugt im  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ein Singulett bei -19.71 ppm. Dieses ist im Vergleich zu dem Edukt NHP (Abb. 5-16, unten) um 1.6 ppm tieffeldverschoben.

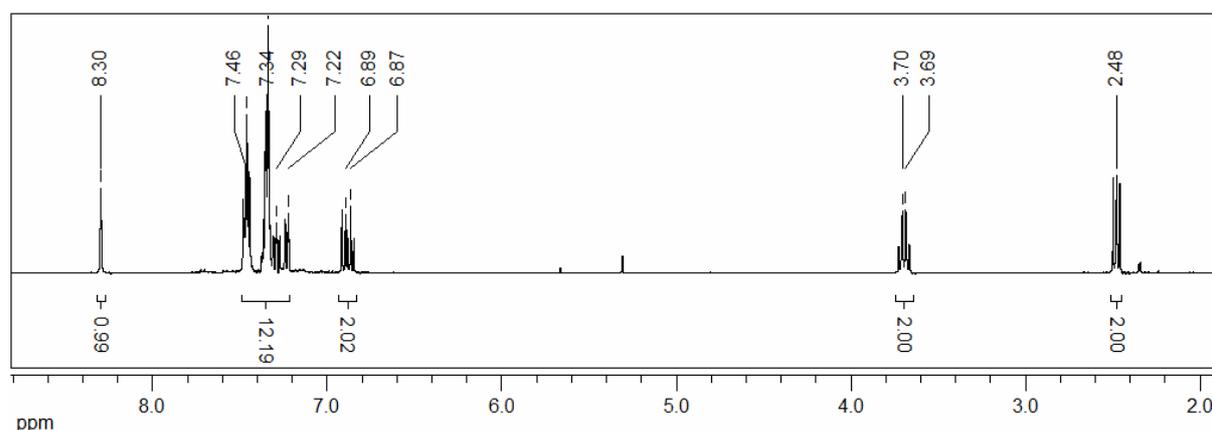


Abb. 3-5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von HOPhNP.

Die Signale bei 7.46 – 6.87 ppm ergeben ein Integralverhältnis von 12 zu 2 und entsprechen den aromatischen Protonen des Liganden. Charakteristisch für diesen Liganden ist das Singulett bei 8.30 ppm, das von dem Imin-Proton erzeugt wird. Bei 3.70 ppm und 2.48 ppm sind die Signale der Protonen der Ethylbrücke zu beobachten, die im Vergleich zu dem Edukt NHP (2.83 und 2.25 ppm) tieffeldverschoben sind.

### 3.1.1.2 IR-Spektroskopie

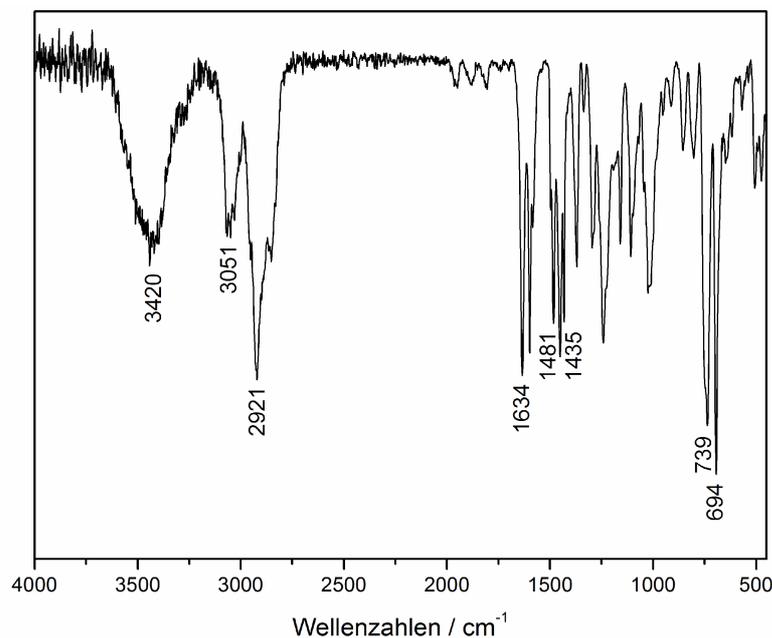


Abb. 3-6: MIR-Spektrum von HOPhNP.

Das in Abb. 3-6 dargestellte IR-Spektrum von HOPhNP zeigt bei  $3420 \text{ cm}^{-1}$  die OH-Valenzschwingung des Phenols. Die C-H-Valenzschwingungen erzeugen die Banden bei  $3051$  und  $2921 \text{ cm}^{-1}$ . Charakteristisch für den Liganden ist die Schwingung bei  $1634 \text{ cm}^{-1}$ , welche aus der C=N-Streckschwingung des Imins resultiert. Bei  $1481 \text{ cm}^{-1}$  und  $1435 \text{ cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Banden der Diphenylphosphinsubstituenten zu beobachten. Die zwei intensiven Banden bei  $739$  und  $694 \text{ cm}^{-1}$  können den Schwingungen des monosubstituierten Aromaten zugeordnet werden.

### 3.1.2 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$

Die Metallvorstufe Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat (Abb. 3-7) wurde durch Erhitzen einer Lösung aus Eisen(II)-tetrafluoroborat-hexahydrat in Acetonitril unter Rückfluss in einer Soxhlet-Apparatur mit frisch aktiviertem Molsieb hergestellt.

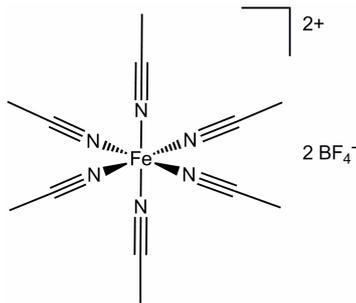


Abb. 3-7: Strukturformel von  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ .

#### 3.1.2.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

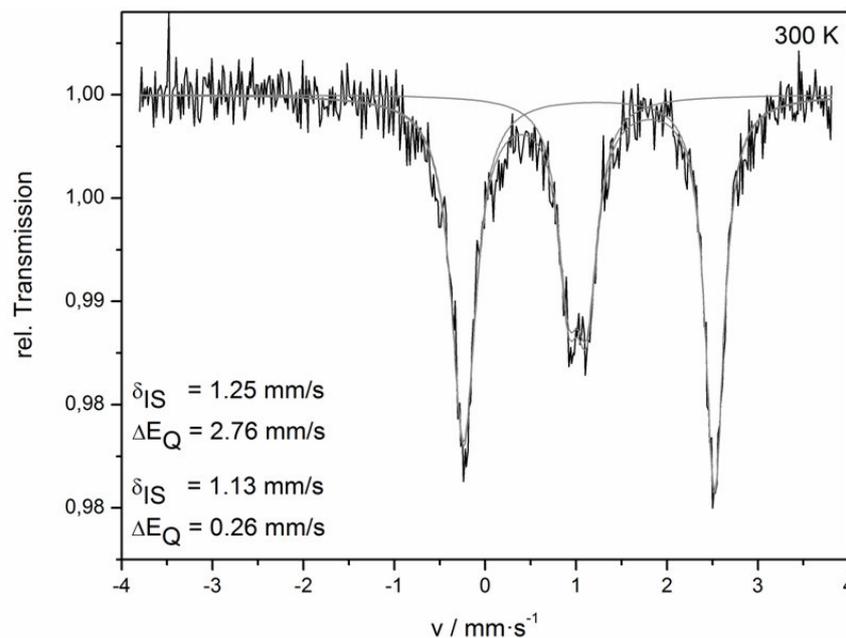


Abb. 3-8: MÖßBAUER-Spektrum von „ $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ “, gemessen bei 300 K.

Das MÖßBAUER-Spektrum von „ $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ “ weist zwei Dubletts auf. Das äußere Dublett hat eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 1.25 \text{ mm/s}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.76 \text{ mm/s}$ . Diese Parameter entsprechen einem

high-spin Fe(II)-Komplex ( $S = 2$ ). Das innere Dublett hat eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 1.13 \text{ mm/s}$ , was ebenfalls auf ein high-spin Fe(II)-Zentrum hindeutet. Allerdings ist die Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.2 \text{ mm/s}$  auffällig klein, was auf eine hoch symmetrische Ladungsverteilung der Ligandensphäre hindeutet. Dieses wäre bei einem Fe(II)-Zentrum mit sechs Acetonitril-Liganden durchaus der Fall. Die Quadrupolaufspaltung ist ein Maß für die Abweichung der Ligandensphäre von der idealen kubischen Symmetrie, dementsprechend wird das innere Dublett von der gewünschten Zielverbindung,  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ , erzeugt und das äußere Dublett von einem analogen Komplex, in dem sowohl Aqua-Liganden als auch Acetonitril-Liganden koordiniert sind. Entweder wurden bei der Reaktion nicht alle Aqua-Liganden durch Acetonitril-Liganden ausgetauscht oder die Substanz hat aufgrund ihres stark hygroskopischen Charakters mit Luftfeuchtigkeit reagiert.

### 3.1.2.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

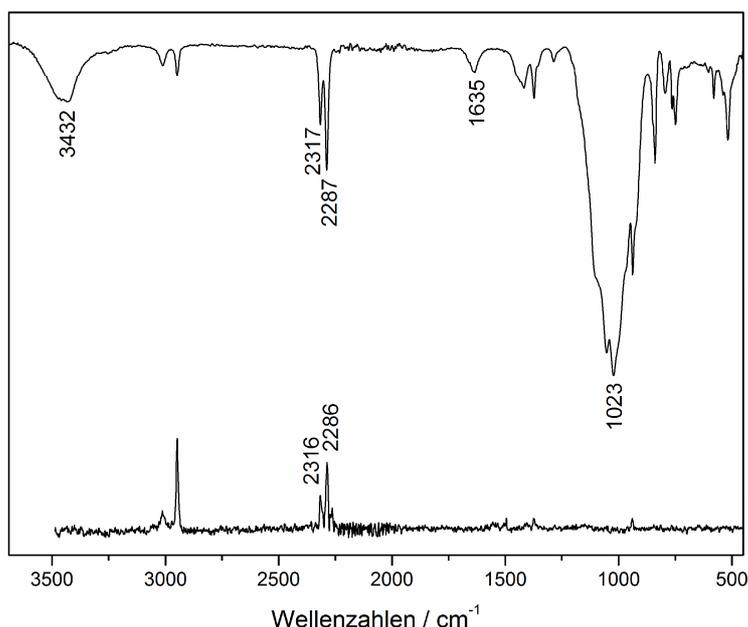


Abb. 3-9: MIR-Spektrum und FT-RAMAN-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ .

Die charakteristischen Schwingungen der Acetonitril-Liganden sind bei  $2287 \text{ cm}^{-1}$  und  $2317 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche der CN-Streckschwingung sowie einer Kombinationschwingung ( $\delta_{(\text{CH}_3)}$  und  $\nu_{(\text{C-C})}$ ) zugeordnet werden können.<sup>[183]</sup> Das Gegenion Tetra-

fluoroborat erzeugt die intensive Bande bei  $1023\text{ cm}^{-1}$ . Die breiten Banden bei  $3432$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$  verdeutlichen, dass die Probe nicht wasserfrei ist.

### 3.1.3 Spektroskopische Untersuchung von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)

Die Koordination von HOPhNP erfolgte zunächst an Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat. Die spektroskopischen Untersuchungen von der erhaltenen Verbindung wird im Folgenden vorgestellt.

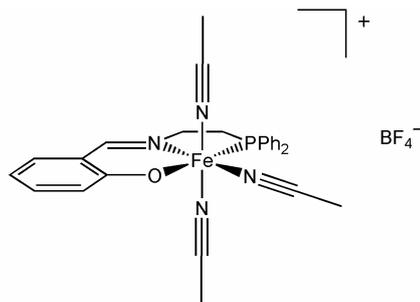


Abb. 3-10: Strukturformel von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>).

#### 3.1.3.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

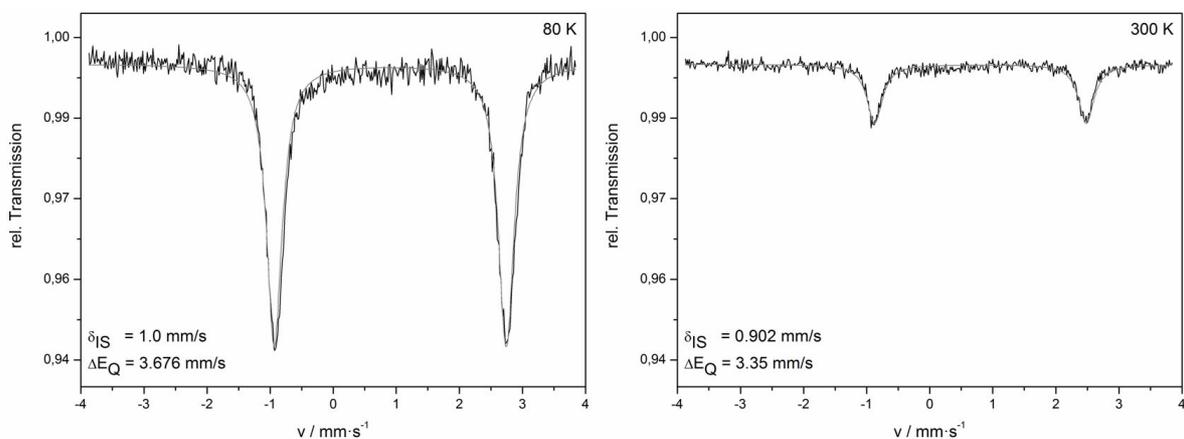


Abb. 3-11: MÖßBAUER-Spektren von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>), gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Der heteroleptische Fe(II)-Komplex erzeugt ein charakteristisches high-spin Fe(II)-Dublett mit einer großen Quadrupolaufspaltung. Des Weiteren ist die temperaturabhängige Veränderung der Signalintensität, der Isomerieverschiebung sowie der Quadrupolaufspaltung zu beobachten (s. 2.4).

### 3.1.3.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

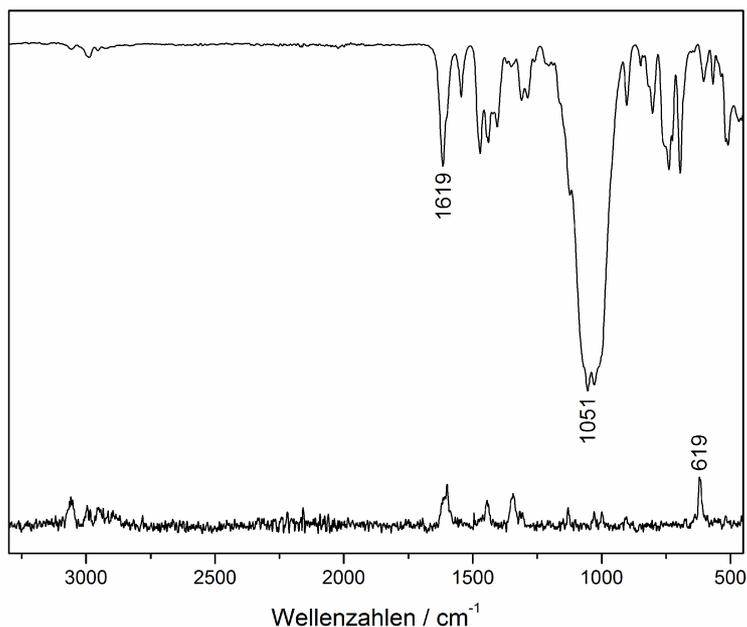


Abb. 3-12: MIR-Spektrum und FT-RAMAN-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)$ .

Die intensive Bande bei  $1051 \text{ cm}^{-1}$  wird von dem Gegenion Tetrafluoroborat erzeugt. Die C=N-Bande von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)$  befindet sich bei  $1619 \text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zum freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen ( $\Delta = 15 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben. Die Fe-O-Schwingung ist bei  $619 \text{ cm}^{-1}$  im RAMAN-Spektrum zu beobachten. Allerdings finden sich keine Schwingungen der Acetonitril-Liganden bei ca.  $2300 \text{ cm}^{-1}$  wieder.

Die Elementaranalyse deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich nicht um den gewünschten Komplex handelt. Die Bildung eines neutralen Komplex mit zwei HOPhNP-Liganden und ohne Acetonitril-Liganden ist ebenfalls unwahrscheinlich, da der Kohlenstoff-Wert tendenziell deutlich höher sein müsste (70.01 % statt 54.21 %) und dann kein Fluor gefunden werden dürfte (0 % statt 15.96 %).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nur eine high-spin Fe(II)-Spezies erhalten wurde, deren genaue Zusammensetzung jedoch nicht ermittelt werden konnte.

### 3.1.4 Spektroskopische Untersuchung von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](OTf)

Da die Umsetzung von HOPhNP mit Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat nicht zu dem gewünschten Komplex führte, wurde die Koordination an Eisen(II)-triflat in Acetonitril durchgeführt.

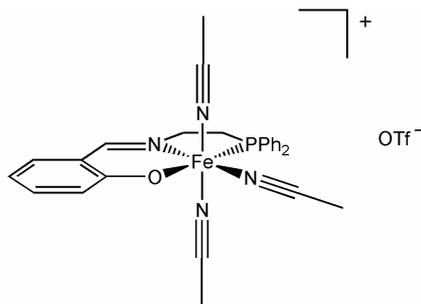


Abb. 3-13: Strukturformel von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](OTf).

#### 3.1.4.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

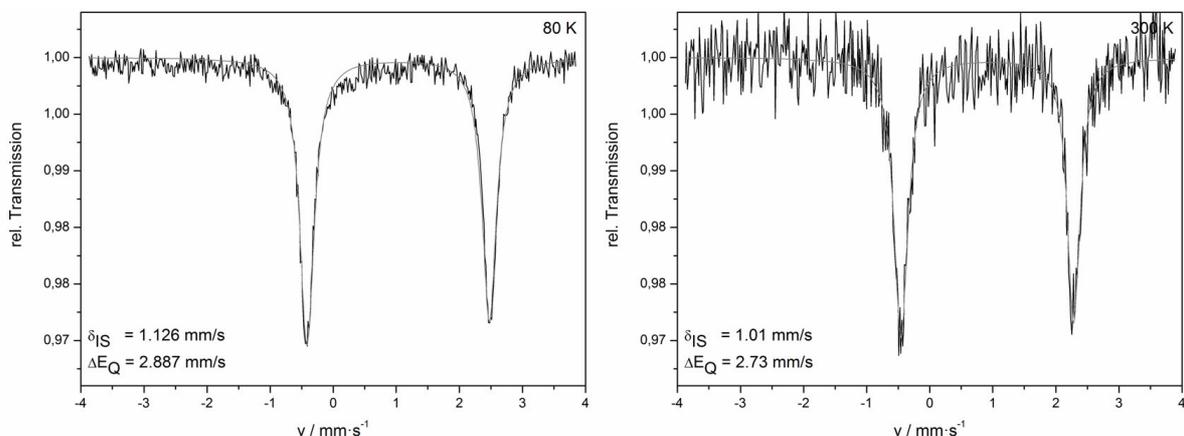


Abb. 3-14: MÖßBAUER-Spektren von [Fe(OPhNP)(NCMe)<sub>3</sub>](OTf), gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

In den MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{OTf})$ , gemessen bei 80 K und 300 K, ist jeweils ein Dublett auszumachen, welches charakteristisch für einen high-spin Fe(II)-Komplex ist.

### 3.1.4.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

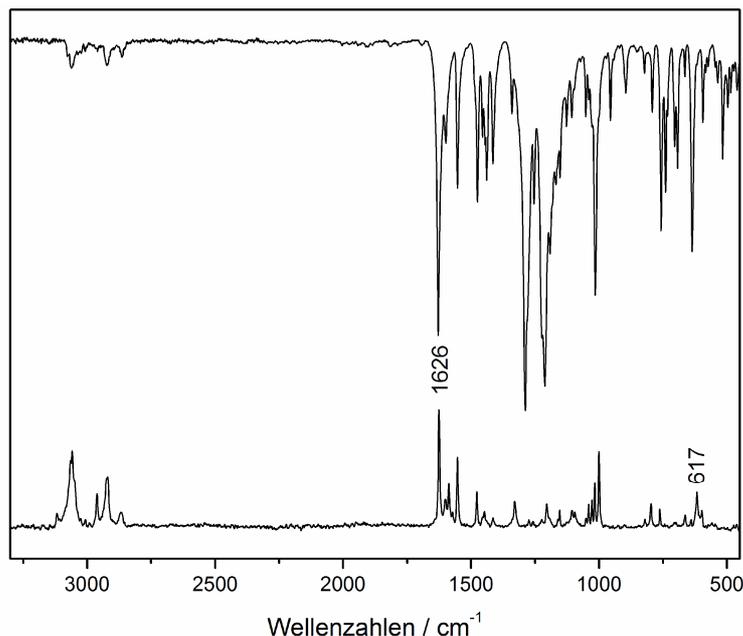


Abb. 3-15: MIR-Spektrum und FT-RAMAN-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{OTf})$ .

Die C=N-Bande wird von  $1634\text{ cm}^{-1}$  in dem freien Liganden auf  $1626\text{ cm}^{-1}$  in dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{OTf})$  verschoben. Die Fe-O-Schwingung ist bei  $617\text{ cm}^{-1}$  im RAMAN-Spektrum zu beobachten. Allerdings sind keine Schwingungen der Acetonitril-Liganden bei ca.  $2300\text{ cm}^{-1}$  auszumachen.

Ebenso wie bei  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)$  verdeutlichen die elementaranalytische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen, dass es sich nicht um den gewünschten Komplex handelt. Jedoch wurde nur eine high-spin Fe(II)-Spezies erhalten, die MÖßBAUER-Spektren weisen keine messbaren Verunreinigungen auf.

### 3.1.5 Spektroskopische Untersuchung von $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$

Eine weitere Komplexierungsreaktion des Liganden wurde an Eisen(II)-chlorid untersucht.

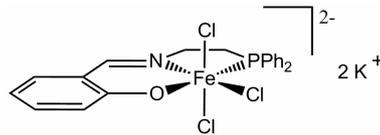


Abb. 3-16: Strukturformel von  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$ .

#### 3.1.5.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

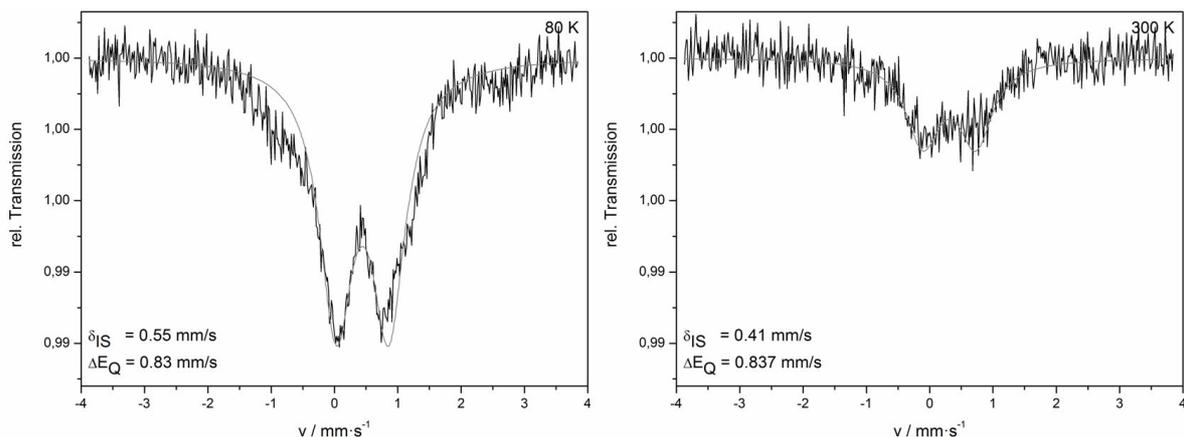


Abb. 3-17: MÖßBAUER-Spektren von  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Das in Abb. 3-17 gezeigte MÖßBAUER-Spektrum zeigt ein sehr breites Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{IS} = 0.5$  mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.3$  mm/s. Des Weiteren ist eine nicht genauer identifizierbare Verunreinigung zu sehen, die sich als Schulter bei ca.  $\delta_{IS} = -1$  mm/s und bei  $\delta_{IS} = 2.7$  mm/s bemerkbar macht.

Eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{IS} = 0.5$  mm/s ist ein Wert, der oft als empirische Trennungslinie zwischen paramagnetischen und diamagnetischen Fe(II)-Spezies angesehen wird.<sup>[184]</sup> Allerdings ist aufgrund der elektronischen Eigenschaften des HOPhNP-Liganden sowie der Chlorido-Coliganden kein low-spin Fe(II)-Komplex zu erwarten. Es kann sich ebenfalls nicht um den oktaedrischen high-spin Fe(II)-Ziel-

komplex handeln, da Fe(II)-Komplexe mit einem Gesamtspin von  $S = 2$  eine Isomerieverschiebung von ca.  $\delta_{\text{IS}} = 0.9 - 1.4$  mm/s und eine deutlich größere Quadrupolaufspaltung aufweisen (Abb. 3-11, Abb. 3-14).

Die vorliegenden Parameter entsprechen entweder einem high-spin Fe(III)-Komplex mit  $S = 5/2$  (Abb. 3-22) oder einem Fe(II)-Komplex mit  $S = 1$ . Ein Gesamtspin von  $S = 1$  liegt z. B. in quadratisch-pyramidalen Fe(II)-Komplexen vor. Demnach könnte sich ein entweder ein Fe(II)-Komplex gebildet haben, der einfach negativ geladenen ist, oder ein neutraler Komplex, in dem die fünfte Koordinationsstelle durch ein Lösungsmittelmolekül abgesättigt wird (Abb. 3-18). Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung eines neutralen Dimers, deren Fe(II)-Zentren über Phenolate miteinander verbrückt sind.

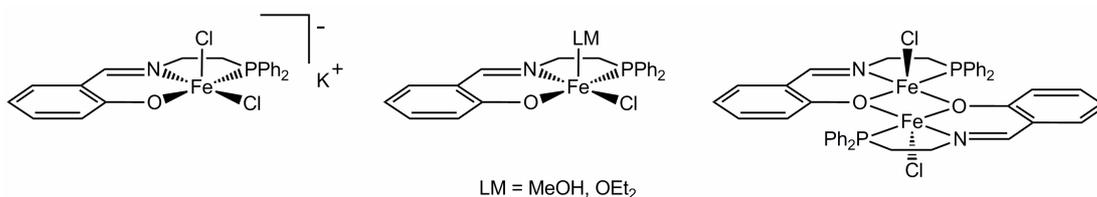


Abb. 3-18: Quadratisch-pyramidale Fe(II)-OPhNP-Komplexe.

Die Elementaranalyse deutet eher auf einen Fe(III)-Komplex hin als auf einen der dargestellten fünffach koordinierten Fe(II)-Komplexe (s. 3.5.6). Allerdings ist nicht ersichtlich, wie sich eine Fe(III)-Spezies gebildet haben könnte, da eine Oxidation durch einen Reaktanden auszuschließen ist. Eine Oxidation durch Luftsauerstoff ist ebenfalls unwahrscheinlich, da unter Schlenkbedingungen gearbeitet wurde.

### 3.1.5.2 UV/Vis-Spektroskopie

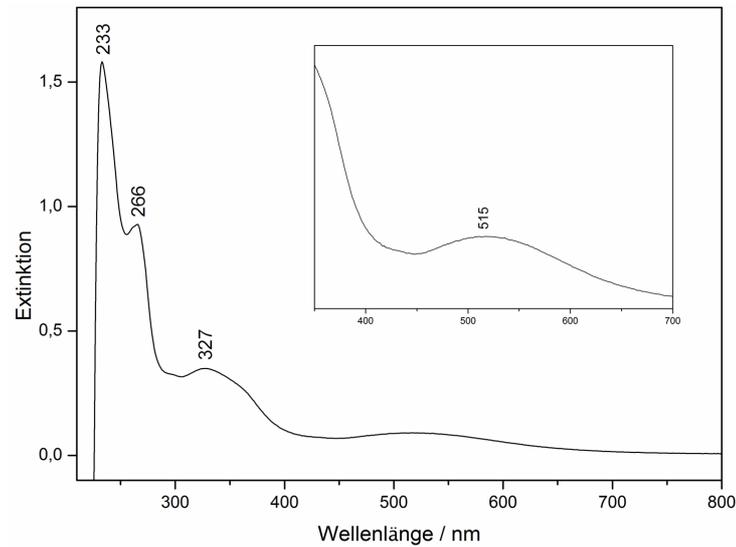


Abb. 3-19: Qualitatives UV/Vis-Spektrum von  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$ , gemessen in  $CH_2Cl_2$ .

Bei 515 nm erscheint eine Bande, die charakteristisch für einen Phenolat-Fe(III)-Charge-Transfer-Übergang ist.<sup>[185]</sup> Das bestärkt die Vermutung, dass es sich bei dem erhaltenen Komplex um einen Fe(III)-Komplex handelt.

### 3.1.5.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

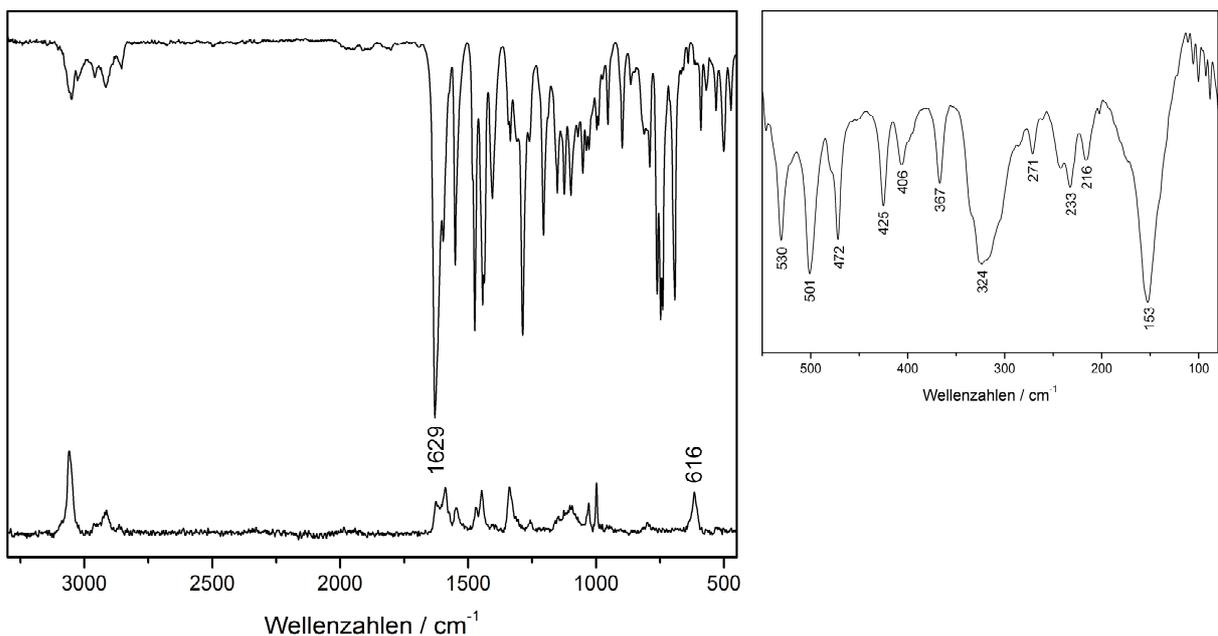


Abb. 3-20: MIR-, FT-RAMAN- und FIR-Spektrum von  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$ .

Die C=N-Bande von  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$  ist bei  $1629\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten und ist somit im Vergleich zu dem freien Liganden ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Bande bei  $616\text{ cm}^{-1}$  im RAMAN-Spektrum ist der Fe-O-Schwingung zuzuordnen. Im FIR-Spektrum befindet sich eine Bande bei  $271\text{ cm}^{-1}$ , die vermutlich von der Fe-Cl-Schwingung erzeugt wird. In dem Bereich ist ebenfalls eine sehr breite intensive Bande bei  $324\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die ebenfalls von Fe-Cl-Schwingungen stammen könnte.

Die spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass der high-spin Fe(II)-Komplex  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$  nicht erhalten wurde. Stattdessen liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Verbindung um den analogen Fe(III)-Komplex handelt. Zur Bestätigung dieser These wurde im Folgenden der Komplex  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$  synthetisiert, um ihn spektroskopisch mit der erhaltenen Verbindung vergleichen zu können.

### 3.1.6 Spektroskopische Untersuchung von $K[Fe^{III}Cl_3(OPhNP)]$

Der Ligand HOPhNP wurde mit Eisen(III)-chlorid als Präkursor umgesetzt und spektroskopisch untersucht.

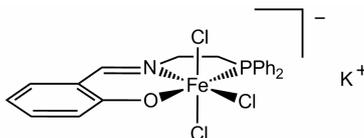


Abb. 3-21: Strukturformel von  $K[FeCl_3(OPhNP)]$ .

### 3.1.6.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

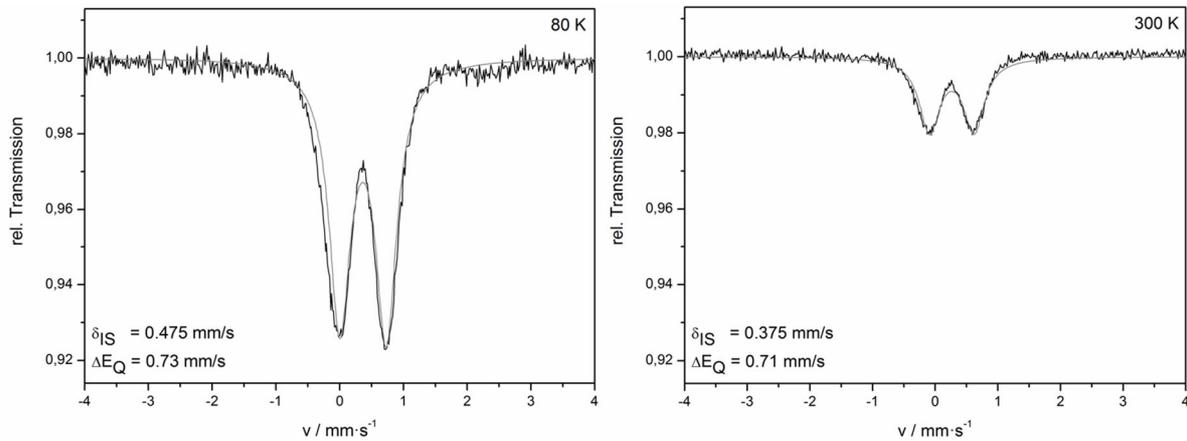


Abb. 3-22: MÖßBAUER-Spektren von  $K[FeCl_3(OPhNP)]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Die MÖßBAUER-Spektren von  $K[FeCl_3(OPhNP)]$  weisen jeweils ein Dublett auf, dessen Isomerieverschiebung und kleine Quadrupolaufspaltung mit denen in der Literatur gefundenen Werten für high-spin Fe(III)-Komplexe ( $S = 5/2$ ) übereinstimmen.

### 3.1.6.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

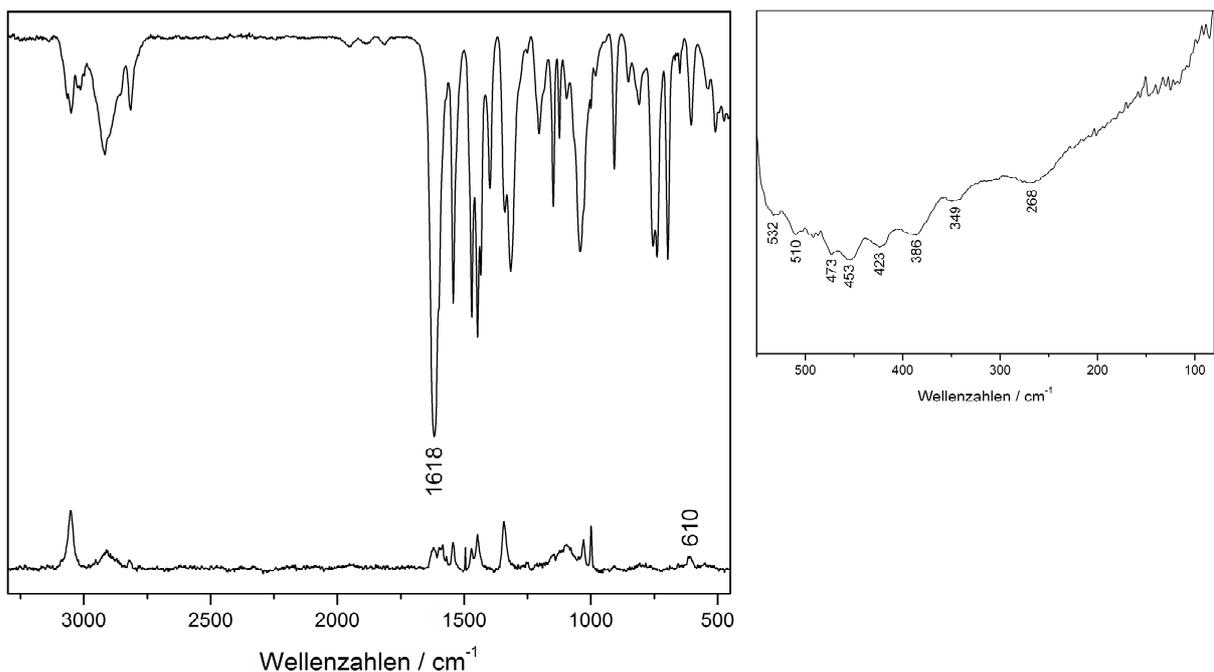


Abb. 3-23: MIR-, FT-RAMAN- und FIR-Spektrum von  $K[FeCl_3(OPhNP)]$ .

Die charakteristische Imin-Bande liegt im IR-Spektrum bei  $1618\text{ cm}^{-1}$  und die Fe-O-Schwingung im RAMAN-Spektrum bei  $610\text{ cm}^{-1}$ , was veranschaulicht, dass der HOPhNP-Ligand an dem Fe(III)-Zentrum koordiniert ist. Des Weiteren ist eine Bande bei  $268\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die von einer Fe-Cl-Schwingung stammen könnte. Die Intensität dieser Schwingung ist jedoch sehr gering. Zudem deutet die Elementaranalyse darauf hin, dass der Zielkomplex nicht erhalten wurde. Da der rote Feststoff aus der methanolischen Lösung ausgefallen ist, bevor Kaliumchlorid zugegeben wurde, besteht die Möglichkeit, dass sich ein Dimer oder Polymer gebildet hat, in dem die Fe(III)-Zentren durch Phenolate verbrückt sind.

Da kein eindeutig definierter Fe(III)-Komplex erhalten werden konnte, war es nicht möglich, einen spektroskopischen Vergleich mit  $\text{K}_2[\text{FeCl}_3(\text{OPhNP})]$  anzustellen (3.1.5).

## 3.2 Synthese und Charakterisierung des OPhNP<sub>2</sub>-Systems

Zur Darstellung des OPhNP<sub>2</sub>-Systems wurde im einleitenden Schritt der Syntheseroute die Phenolfunktion des Ausgangsmoleküls HOPh(CHO) als Benzylether geschützt (Abb. 3-24). In diesem Fall hat sich die Reaktion nach einer Variation von KATO-TOMA *et al.* mit Benzylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton als geeignet herausgestellt.<sup>[186]</sup> Die Schützung von HOPh(OH)<sub>2</sub> und HOPh(CHO)<sub>2</sub> als Benzylether (Kapitel 5.2) ergab nach der Variation von GUPTA *et al.* mit Benzylchlorid und NaI in Ethanol bessere Ausbeuten und Reinheiten.<sup>[187]</sup> O<sub>Bn</sub>Ph(CHO) wurde in einer SCHIFFSche-Base-Kondensation mit NHP zu dem entsprechenden Imin O<sub>Bn</sub>PhNP umgesetzt. Die Iminfunktion wurde im nächsten Syntheseschritt mittels Natriumborhydrid reduziert und versucht, das Proton durch 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan zu substituieren.<sup>[188]</sup> Die Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppe sollte mit wässriger HBr erfolgen und der erhaltene Ligand als Phenolat an ein Fe(II)-Zentrum koordiniert werden.

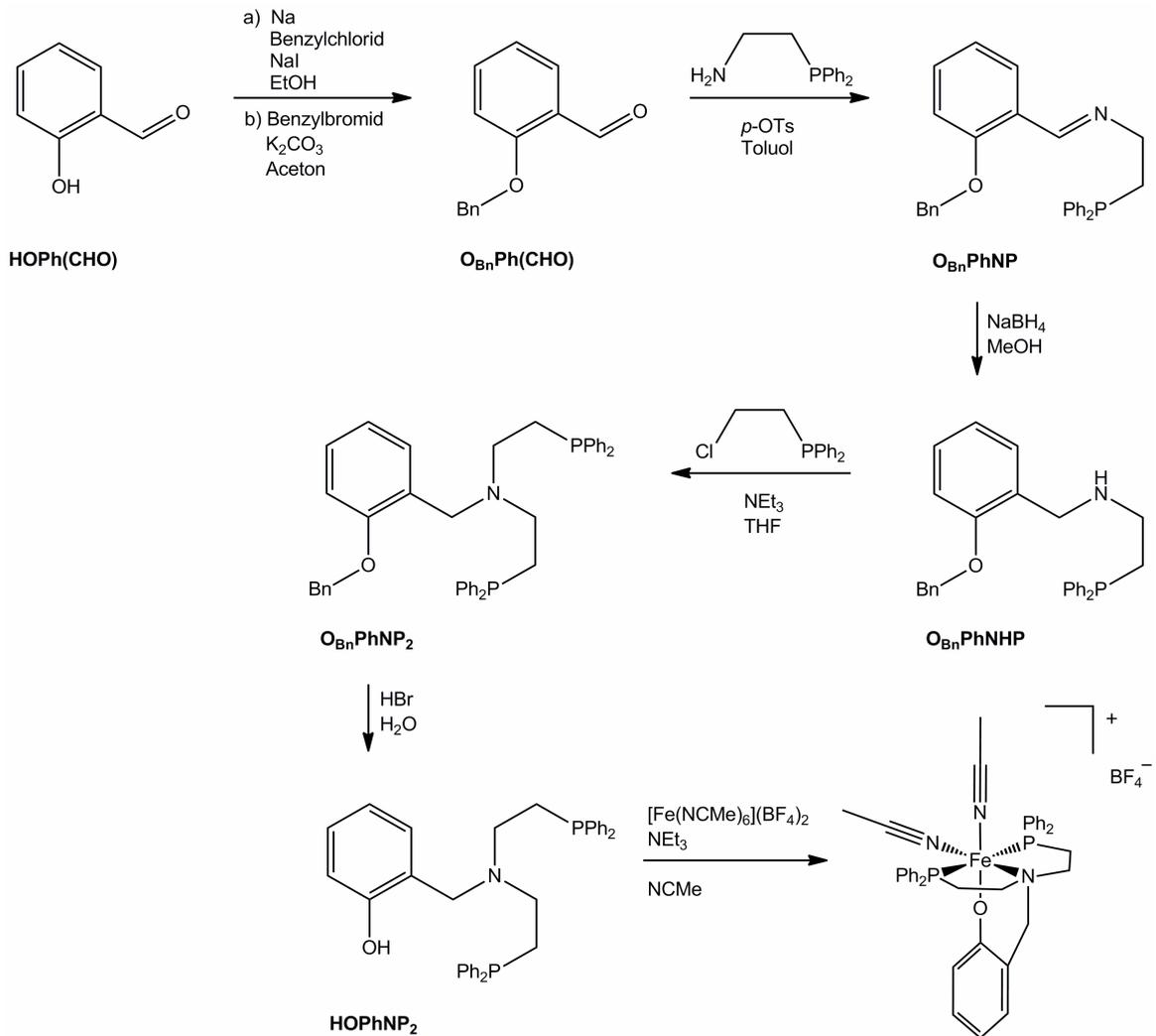


Abb. 3-24: Syntheschema zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden und die anschließende Umsetzung zu einem Fe(II)-Komplex. Variante A ausgehend aus Salicylaldehyd.

Bei einer Verwendung von HBr können jedoch Nebenreaktionen in Form von Quaternisierungen an den Phosphoratomen stattfinden. Beispielsweise wird Tribenzylphosphin mit 1,2-Dibromethan unter Rückfluss zu 1,2-Bis(tribenzylphosphonium)ethandibromid quaternisiert.<sup>[189]</sup>

Alternativ kann die Hydrogenolyse der Benzyl-Schutzgruppe auch mit Wasserstoff in Gegenwart eines Palladium-auf-Kohlenstoff-Katalysators erfolgen.<sup>[186]</sup> Des Weiteren wurden parallel zu dieser Syntheseroute andere Schutzgruppen ausprobiert (TMS, TIPS, Acetyl), um zu testen, welche Schutzgruppe sich für diesen Syntheseweg am besten eignet. Allerdings stellten sie sich entweder bei der Einführung hinsichtlich Ausbeute und Reinheit oder im weiteren Reaktionsverlauf als ungeeignet heraus.

Bei der zweiten Variante zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden wurde das Amin PNHP als Hydrochlorid mit einem Säurechlorid nach einer Variation von WHITESIDES *et al.* umgesetzt.<sup>[190]</sup> Dabei wurden zwei verschiedene Schutzgruppen für die Phenolfunktion verwendet. Zum einen wurde das Phenol als Methylether geschützt und zum anderen als Acetylesther (s. 3.2.2). Nach der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> wurde der Benzylmethylether mittels 9-I-9-BBN entschützt.<sup>[191, 192]</sup> Im Falle der Acetylgruppe sollte die Reduktion in einem Schritt mit der Entschützung erfolgen. Bei der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion sind die Reaktionsbedingungen insofern wichtig, als dass andernfalls die entsprechenden Aldehyde und Alkohole gebildet werden könnten. GYOUNG *et al.* berichten, dass bei den verwendeten Testamiden ausschließlich die entsprechenden Amine gebildet werden, wenn die Reaktion nicht bei 0 °C sondern bei 67 °C durchgeführt wird, die Lithiumaluminiumhydrid-Äquivalente von zwei auf vier erhöht werden und vor allem die Reaktionszeit von 0.5 h auf 3 h erhöht wird.<sup>[192]</sup>

Die Liganden O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> und HOPhNP<sub>2</sub> wurden mit Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat bzw. Eisen(II)-chlorid umgesetzt.

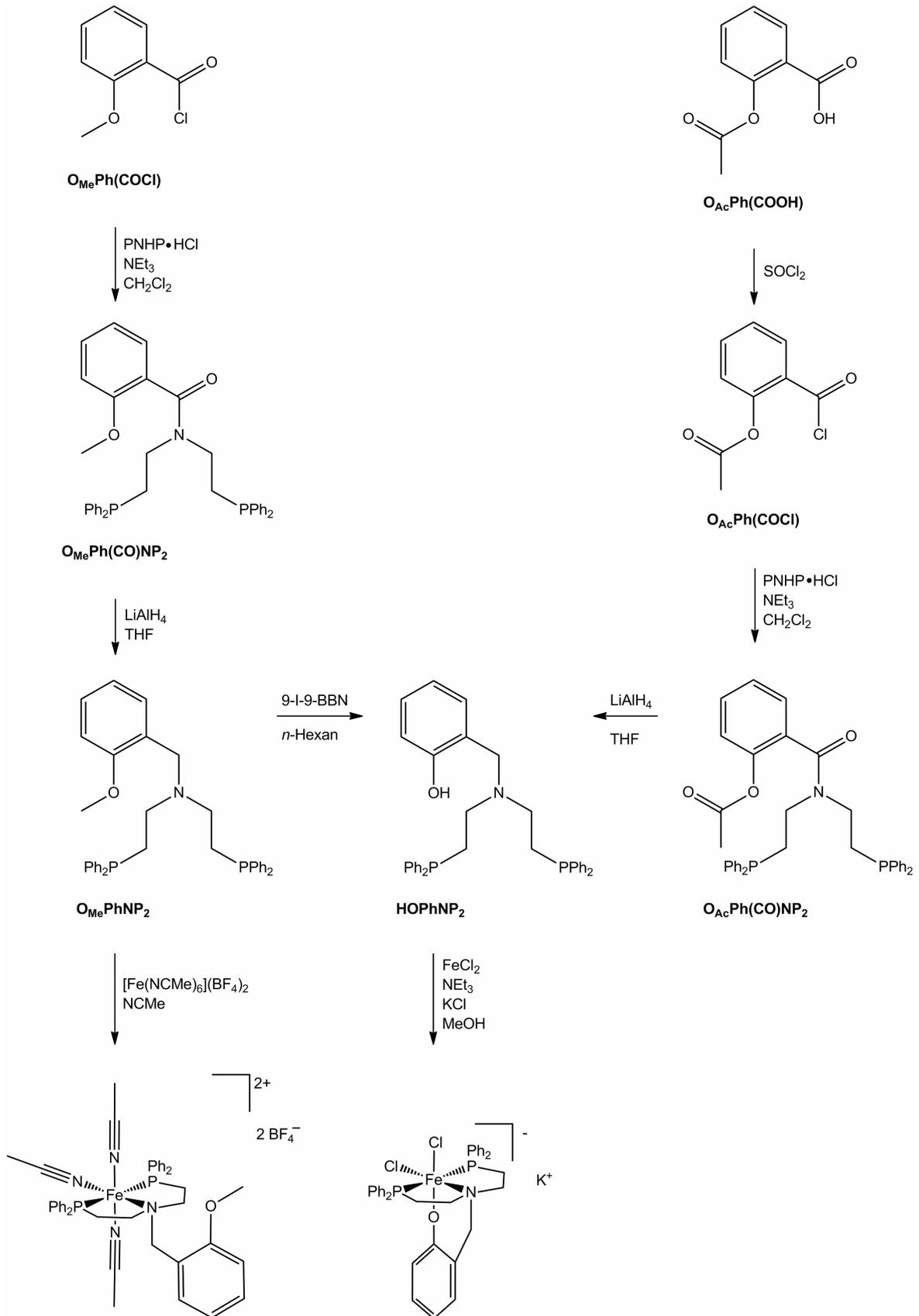


Abb. 3-25: Syntheschema zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden und die anschließende Umsetzung zu einem Fe(II)-Komplex. Variante B ausgehend aus 2-Methoxybenzoylchlorid oder Acetylsalicylsäure.

### 3.2.1 Spektroskopische Untersuchung von $O_{Bn}PhNP_2$

Nach der Variante A waren die ersten drei Stufen bis zu dem sekundären Amin  $O_{Bn}PhNHP$  erfolgreich. Die folgende NMR-spektroskopische Untersuchung gibt die Spektren wieder, die nach der Umsetzung von  $O_{Bn}PhNHP$  mit 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan erhalten wurden.

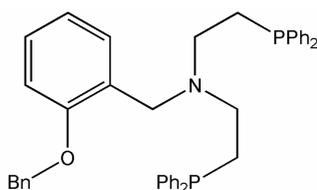


Abb. 3-26: Strukturformel von  $O_{Bn}PhNP_2$ .

#### 3.2.1.1 NMR-Spektroskopie

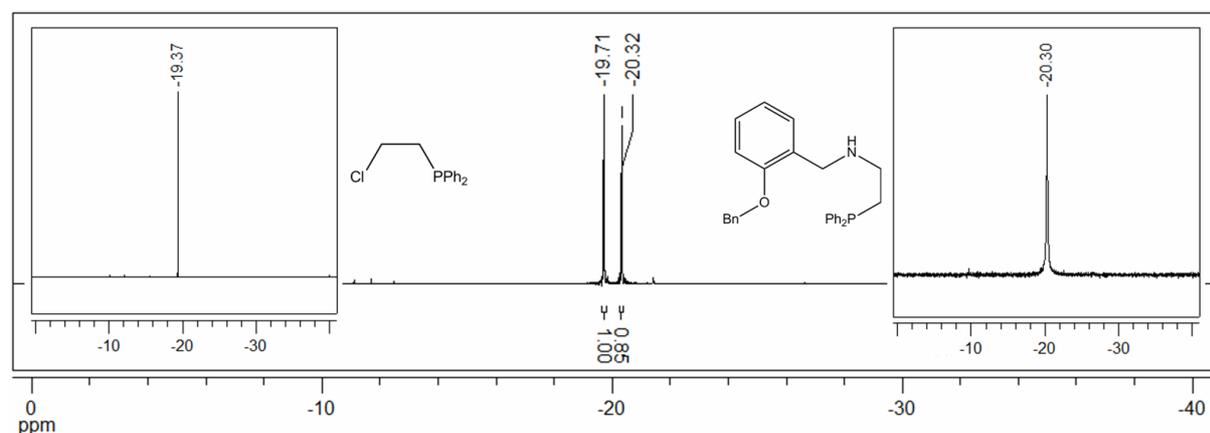
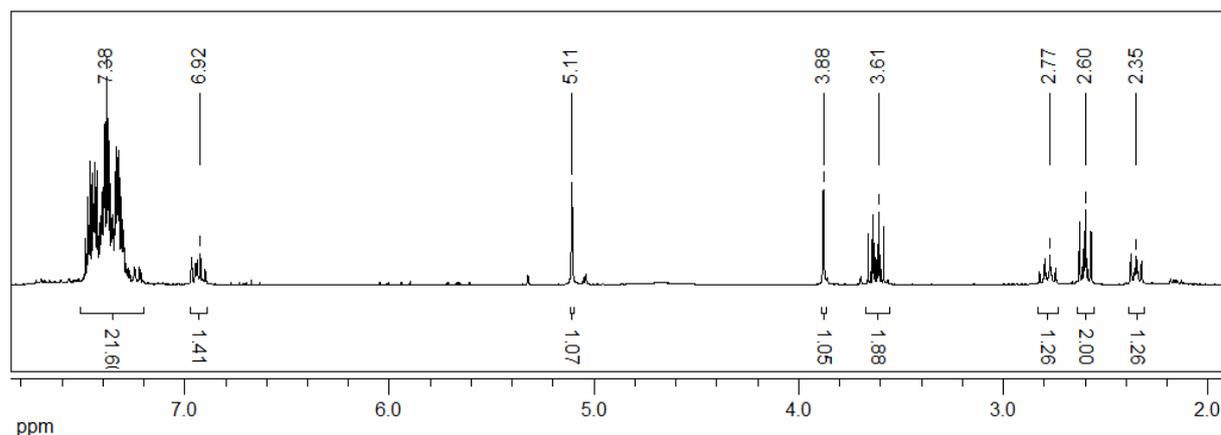


Abb. 3-27:  $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum von  $O_{Bn}PhNP_2$  und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Edukte.

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von  $O_{Bn}PhNP_2$  zeigt nicht wie erwartet ein Singulett, sondern zwei Singuletts bei -19.71 ppm und -20.32 ppm in einem Verhältnis von 1 zu 0.85. Der Vergleich des Spektrums mit den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Edukte, 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan (links) und  $O_{Bn}PhNHP$  (rechts), zeigt, dass die Signallagen des vermeintlichen Produkts mit denen der Edukte übereinstimmen. 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan erzeugt im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -19.37 ppm und  $O_{Bn}PhNHP$  eins bei -20.30 ppm. Dementsprechend liegen die Edukte nebeneinander vor und es wurde nicht das gewünschte Produkt erhalten.

Abb. 3-28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhNP}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt das Vorhandensein beider Edukte. Die Signale bei 3.61 und 2.60 ppm können 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan zugeordnet werden, wobei das Multiplett bei 3.61 ppm der  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart zum Cl-Atom und das Multiplett bei 2.60 ppm der  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart zum P-Atom zugeordnet werden kann.<sup>[193]</sup> Die Signale bei 5.11, 3.88, 2.77 und 2.35 ppm werden durch  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhNHP}$  hervorgerufen. Das Singulett bei 5.11 ppm kann der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Benzyl-Schutzgruppe zugeordnet werden, das bei 3.88 ppm der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe und das Multiplett bei 2.77 ppm sowie das Triplet bei 2.35 ppm der  $\text{CH}_2$ -Gruppen benachbart zum N-Atom bzw. zum P-Atom. Die Signallagen der Phenylsubstituenten beider Edukte überlagern sich bei 7.38 ppm und 6.92 ppm. Ob das Proton desamins zum Teil substituiert wurde, kann nicht erkannt werden, da das zugehörige Signal bei 3.61 ppm läge und demnach überdeckt wäre.

### 3.2.2 Die Wahl der Schutzgruppe, Ac vs. Me

Für die Kupplung eines Säurechlorids mit dem sekundären Amin PNHP nach der Variante B wurde zunächst als Schutzgruppe der zur Säurechloridgruppe *ortho*-ständigen Hydroxylfunktion die Acetyl-Schutzgruppe gewählt (Abb. 3-25). Der Vorteil eines Esters als Schutzgruppe liegt in dessen Entschützung, da diese in einem Schritt mit der Reduktion des Amids mittels Lithiumaluminiumhydrid durchführbar ist. Der Nachteil ist das Vorhandensein einer zweiten Carbonylfunktion.

Die verschiedenen Carbonylverbindungen lassen sich in etwa in folgender Reihenfolge nach sinkender Carbonylreaktivität einordnen:

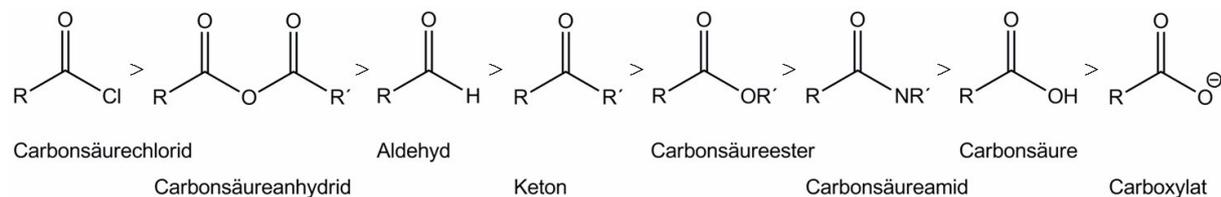


Abb. 3-29: Carbonylreaktivitätsreihe verschiedener Carbonylderivate nach sinkender Reaktivität geordnet.

Die Reaktivitätsabnahme geht einher mit der Fähigkeit der Substituenten, die positive Teilladung am Carbonyl-C-Atom kompensieren zu können. Die Kompensation ist im Carboxylat durch dessen starken +M-Effekt am stärksten ausgeprägt. Im Carbonsäurechlorid hingegen überwiegt der starke -I-Effekt den +M-Effekt. Carbonsäurechloride reagieren mit primären und sekundären Aminen nach folgendem Mechanismus zu den entsprechenden Carbonsäureamiden:

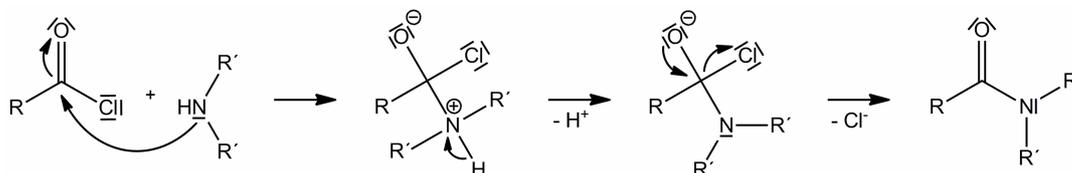


Abb. 3-30: Mechanismus der Reaktion eines Carbonsäurechlorids mit einem sekundären Amin zu einem Carbonsäureamid.

Bei der Reaktion primärer und sekundärer Amine mit Carbonsäureestern erhält man ebenfalls Säureamide nach einem analogen Mechanismus.

Da nach der Reaktivitätsreihe Carbonsäurechloride eine viel höhere Reaktivität als Carbonsäureester aufweisen, lag die Vermutung nahe, dass die Reaktion von Acetylsalicylsäurechlorid mit dem sekundären Amin PNHP·HCl selektiv an der Säurechloridfunktion vonstatten geht und die Esterfunktion intakt bleibt. WHITESIDES *et al.* haben PNHP·HCl mit einem aromatischen Säurechlorid umgesetzt, das in *meta/para*-Stellung einen Anhydridsubstituenten trägt (Trimellitsäurechlorid-anhydrid). Laut Literatur verläuft die Reaktion selektiv am reaktiveren Säurechlorid. In dem Fall der *ortho*-ständigen Acetylgruppe war dies trotz der deutlich größeren

Reaktivitätsdifferenz nicht der Fall. Es wurde ein Gemisch erhalten, aus dem auch säulenchromatographisch nicht das gewünschte Produkt isoliert werden konnte. Die Wiederholung der Synthese ergab ebenfalls ein Gemisch. Ein Grund für den unerwarteten geringen Reaktivitätsunterschied könnte die Position der Substituenten am Aromaten sein. Die Acetylgruppe befindet sich im Gegensatz zu dem Anhydridsubstituenten in direkter Nachbarschaft zu der Säurechloridgruppe, wodurch Nebenreaktionen begünstigt werden.

Die Wahl der Schutzgruppe ist nicht trivial, da sie verschiedensten Reaktionsbedingungen Stand halten muss. Bei der Syntheseplanung bietet sich als Startmolekül ein Phenol mit einer bzw. zwei benachbarten Carbonsäurefunktionen an. Diese Verbindungen sind in der Regel jedoch nicht kommerziell erhältlich. Daher ergibt sich die in Abb. 3-31 dargestellte Syntheseroute. Carbonsäurefunktionen in Alkylaromaten sind durch Oxidation von Methylsubstituenten mit Kaliumpermanganat einföhrbar.<sup>[194]</sup> Die Reaktion wird im Basischen (pH  $\approx$  12) durchgeföhrt.

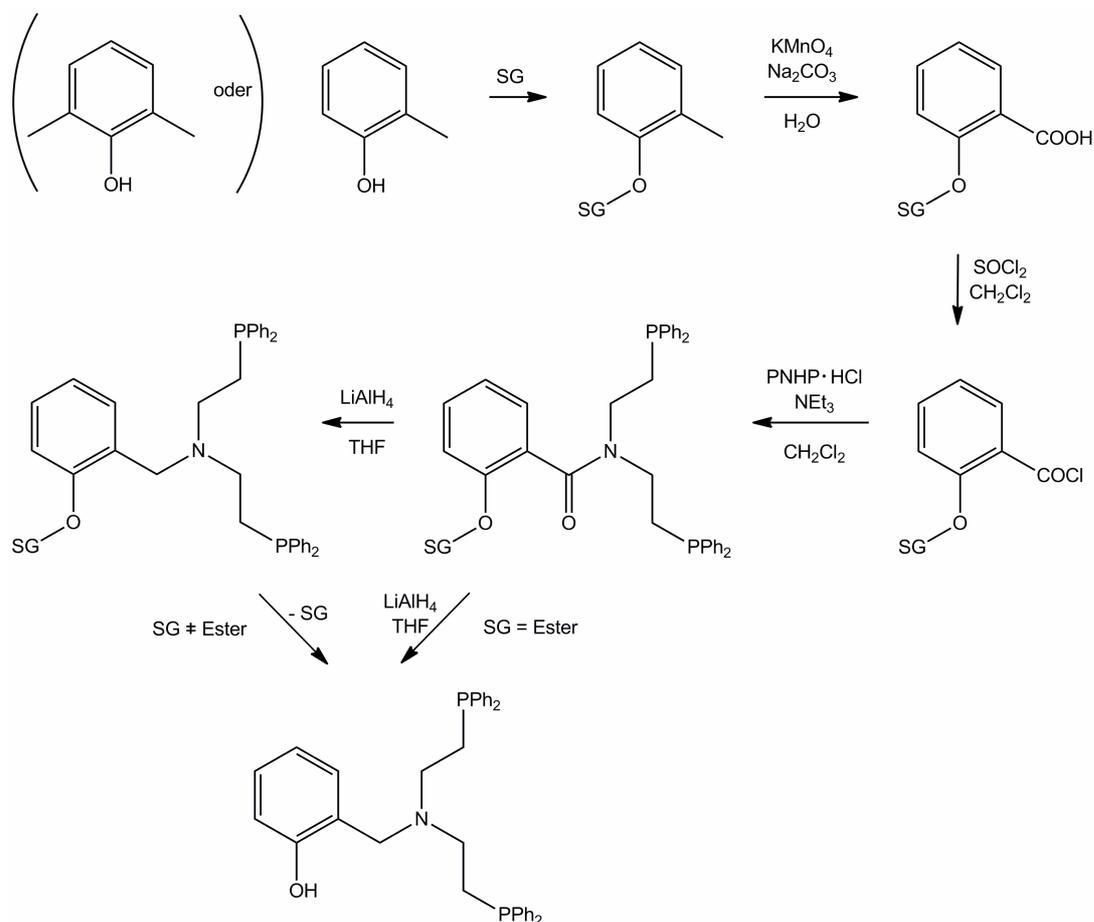


Abb. 3-31: Syntheschema zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden mittels Kupplung eines Säurechlorids und des sekundären Amins PNHP·HCl zum Amid.

Die Umsetzung mit Thionylchlorid ergibt das Säurechlorid, das in dem nächsten Schritt mit dem Amin, eingesetzt als Hydrochlorid, zu dem entsprechenden Amid gekuppelt wird.<sup>[190, 194]</sup> Da Hydrochloride nicht nucleophil sind, muss das Amin im einleitenden Schritt freigesetzt werden. Der Grund für die Verwendung des Amins als Hydrochlorid wird in der Literatur nicht beschrieben, nur dass es als Hydrochlorid sauerstoffstabil ist. Die Vermutung liegt nahe, dass ein geeigneter pH-Wert für diese Reaktion erforderlich ist, da unter denselben Reaktionsbedingungen das freie Amin PNHP nicht mit einem Säurechlorid (Benzoylchlorid getestet) zu dem entsprechenden Amid reagiert.

Phenole können als Ether, Silylether, Ester, Carbamate, Carbonate oder Sulfonate geschützt werden (Abb. 3-32).<sup>[195]</sup>

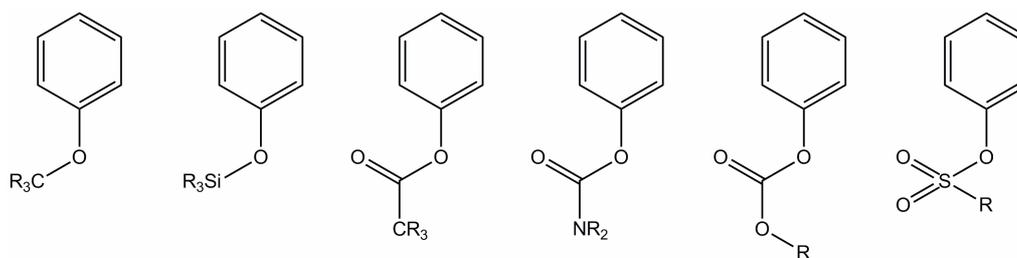


Abb. 3-32: Schützung der Phenolfunktion als Ether, Silylether, Ester, Carbamat, Carbonat oder Sulfonat.

Wie oben bereits beschrieben, sind Ester unter diesen Reaktionsbedingungen (Abb. 3-31, vierte Stufe) nicht geeignet. Dasselbe gilt für Carbamate. Carbonate und Sulfonate sind gegenüber einer Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  und einer Chlorierung mit  $\text{SOCl}_2$  stabil, jedoch sind sie in der Regel ab  $\text{pH} = 10$  labil. Ether und Silylether verhalten sich generell gegenüber allen hier angegebenen Reaktionsbedingungen stabil. Weiterhin muss beachtet werden, dass eine Schutzgruppe verwendet wird, die mit Reagenzien abgespaltet werden kann, die nicht mit den eingeführten Phosphinen Nebenreaktionen eingehen.

Daher wurde als Schutzgruppe ein Arylmethylether gewählt, der den denkbar kleinsten sterischen Anspruch hat. In diesem Fall war das entsprechende (*ortho*) Säurechlorid kommerziell erhältlich.

### 3.2.3 Spektroskopische Untersuchung von $O_{Me}Ph(CO)NP_2$

Der  $HOPhNP_2$ -Ligand konnte nach WHITESIDES *et al.* mit der Acetyl-Schutzgruppe nicht rein erhalten werden. Demnach wurde aus den oben beschriebenen Gründen als Schutzgruppe ein Methylether gewählt. Die folgenden spektroskopischen Untersuchungen befassen sich mit den Verbindungen, die nach der Variante B, ausgehend von 2-Methoxybenzoylchlorid, erhalten wurden. Die spektroskopische Untersuchung von  $PNHP \cdot HCl$  wird in Kapitel 5.2.1 aufgeführt.

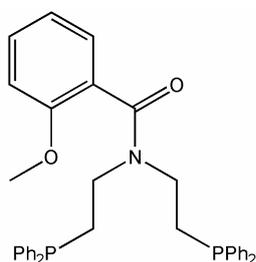


Abb. 3-33: Strukturformel von  $O_{Me}Ph(CO)NP_2$ .

Das IR-Spektrum von  $O_{Me}Ph(CO)NP_2$  weist eine charakteristische  $N,N$ -disubstituierte Amidschwingung bei  $1687 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 3-38).

#### 3.2.3.1 NMR-Spektroskopie

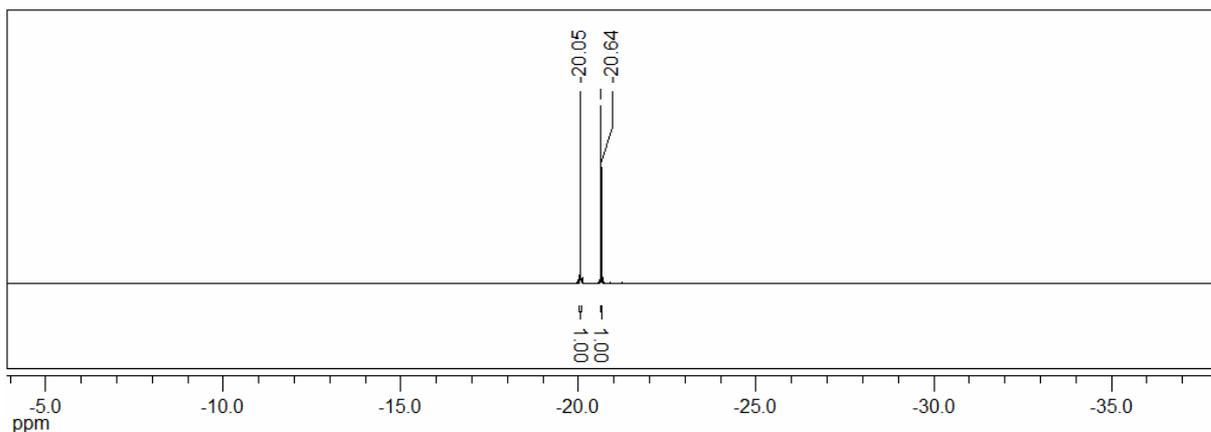


Abb. 3-34:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von  $O_{Me}Ph(CO)NP_2$ .

In dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale bei -20.05 und -20.64 ppm in einem Verhältnis von 1:1. Dabei handelt es sich um zwei Singulets, die aus der eingeschränkten Rotation um die Amidbindung resultieren. Dadurch sind die Phosphinsubstituenten chemisch nicht mehr äquivalent.

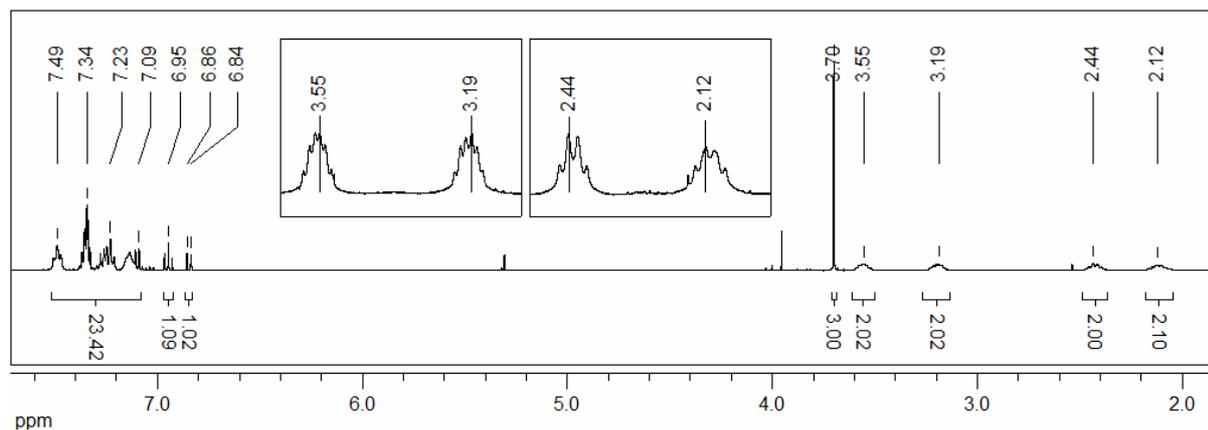


Abb. 3-35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$ .

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist der gleiche Effekt der eingeschränkten Drehbarkeit um die Amidbindung zu beobachten wie im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Multipletts der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ethylbrücke spalten jeweils in zwei Signalsets auf. Die Signale der N-benachbarten Methylengruppen sind bei 3.55 und 3.19 ppm wiederzufinden und die der P-benachbarten Methylengruppen liegen bei 2.44 und 2.12 ppm. Die Integrale stimmen überein.

### 3.2.4 Spektroskopische Untersuchung von $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2$

Die Reduktion des Amids  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$  mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das entsprechende Amin  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2$ .

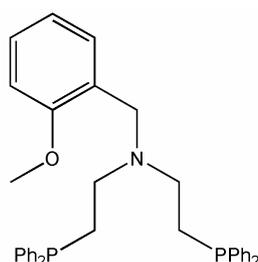


Abb. 3-36: Strukturformel von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2$ .

### 3.2.4.1 NMR-Spektroskopie

Der Ligand  $O_{Me}PhNP_2$  erzeugt in dem  $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum ein Signal bei -19.98 ppm, das den P-Atomen der Diphenylphosphinsubstituenten zuzuordnen ist. Durch die Reduktion des Amids zum Amin wird die freie Drehbarkeit um die C-N-Achse wiederhergestellt und die P-Atome sind wieder chemisch äquivalent, so dass ein Singulett erhalten wird. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $O_{Me}PhNP_2$  ist in Abb. 3-37 dargestellt.

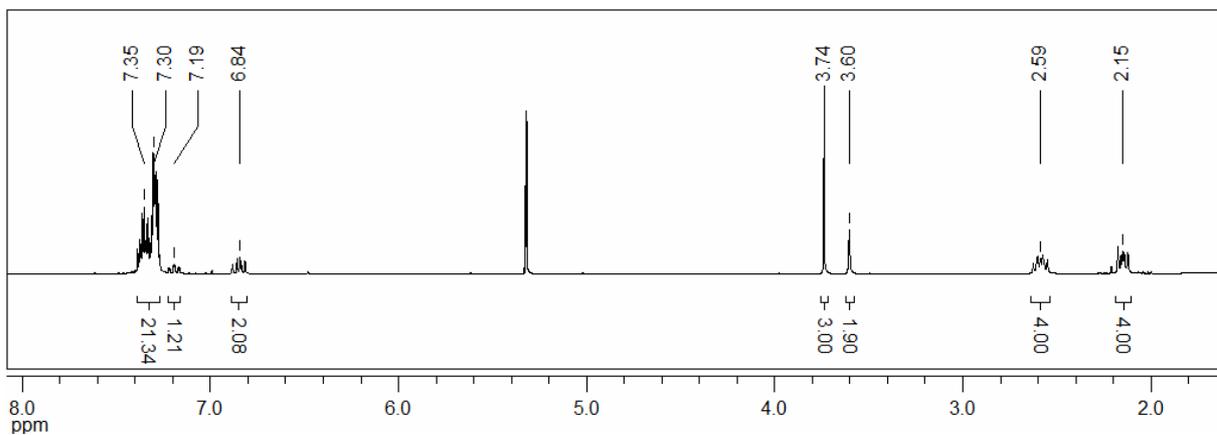


Abb. 3-37:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $O_{Me}PhNP_2$ .

Die Multipletts der aromatischen Protonen liegen in dem Bereich von 7.35 - 6.84 ppm. Das Singulett der Methylgruppe erscheint bei 3.74 ppm und das der Methylengruppe benachbart zum Phenol bei 3.60 ppm. Die Multipletts der Ethylbrücken liegen bei 2.59 und 2.15 ppm, wobei diejenige benachbart zum N-Atom von allen Signalen den größten Shift im Vergleich zu  $O_{Me}Ph(CO)NP_2$  erfährt. Die Integrale stimmen überein und es sind keine weiteren Verunreinigungen zu beobachten.

### 3.2.4.2 IR-Spektroskopie

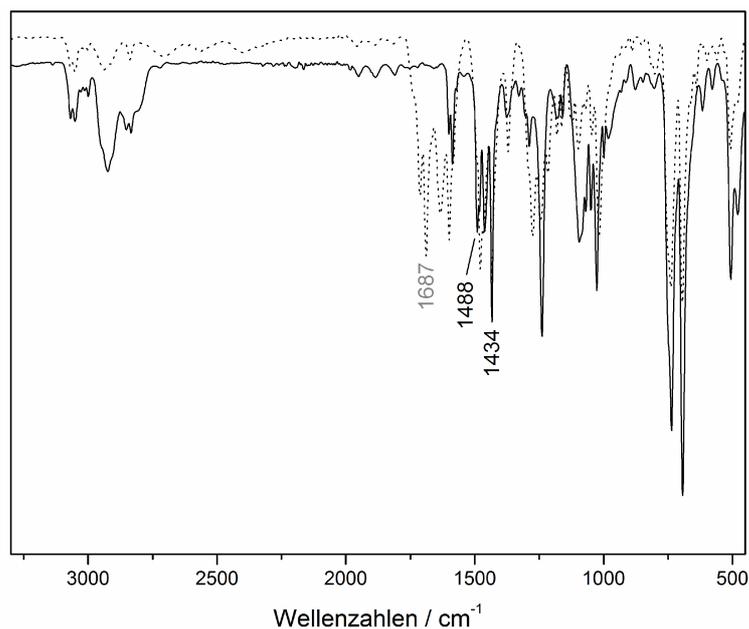
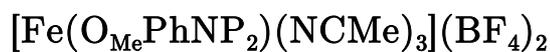


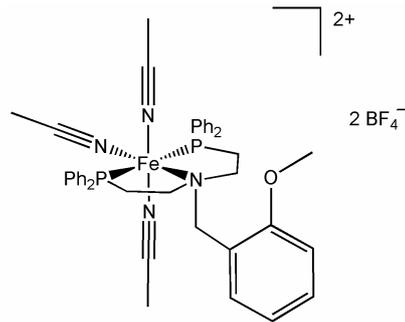
Abb. 3-38: MIR-Spektrum von O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> (Linie) und MIR-Spektrum von O<sub>Me</sub>Ph(CO)NP<sub>2</sub> (Punkte).

In dem IR-Spektrum von O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> ist keine Amidschwingung bei 1687 cm<sup>-1</sup> mehr zu beobachten. Ansonsten zeigt sich eine Übereinstimmung der Spektren von O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> und O<sub>Me</sub>Ph(CO)NP<sub>2</sub>.

### 3.2.5 Spektroskopische Untersuchung von

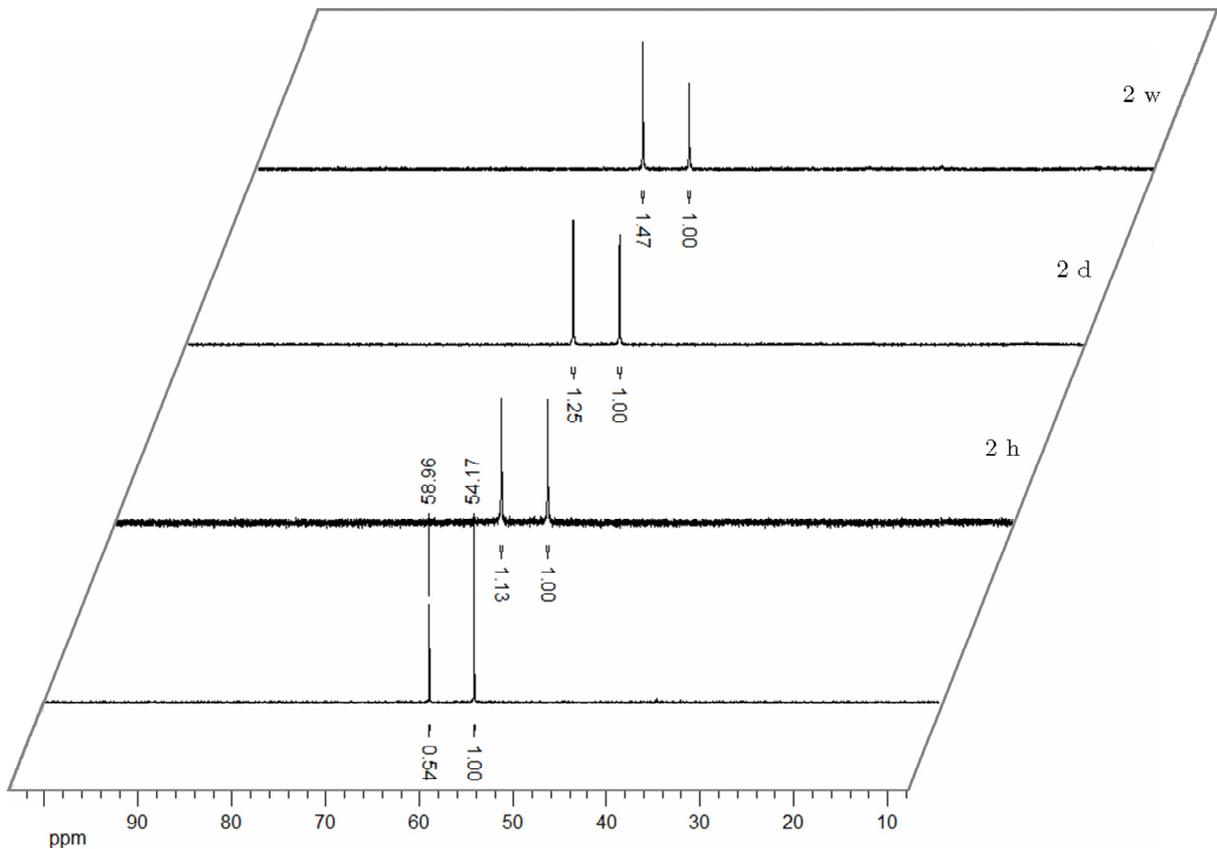


Der Ligand O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> konnte in guter Ausbeute und Reinheit hergestellt werden und wurde vor der Entschützung ebenfalls an ein Fe(II)-Zentrum koordiniert. Für die Reaktion wurde [Fe(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt.

Abb. 3-39: Strukturformel von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ .

### 3.2.5.1 NMR-Spektroskopie

Wider Erwarten erscheinen in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  zwei Singulets bei 54.17 ppm und 58.96 ppm in einem Verhältnis von 1.00 zu 0.54 (Abb. 3-40 unten).

Abb. 3-40:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Aufgrund des Intensitätsverhältnisses liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Singulett bei 54.17 ppm um das Signal des Produkts handelt. Die Verunreinigung bei 58.96 ppm kann nicht weiter identifiziert werden. Weitere Messungen nach 2 h, 2 d und 2 w verdeutlichen, dass sich der Komplex  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  in Lösung weiter zersetzt. Die Intensität der Verunreinigung nimmt zusehends zu. Die Signale in dem zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können nicht eindeutig zugeordnet werden, da die Integrale aufgrund der paramagnetischen Verunreinigung nicht auswertbar sind.

### 3.2.5.2 MÖßBAUER-Spektroskopie

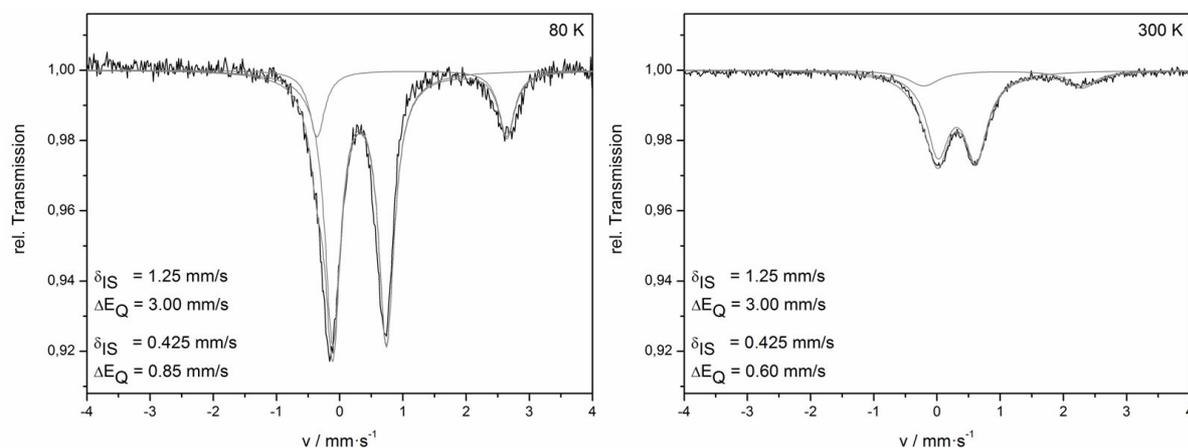


Abb. 3-41: MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  (violett), gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Die MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  weisen jeweils ein Dublett bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.425 \text{ mm/s}$  mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.85 \text{ mm/s}$  bzw.  $0.60 \text{ mm/s}$  auf, was auf einen low-spin Fe(II)-Komplex hindeutet. Des Weiteren ist eine Verunreinigung bei  $\delta_{\text{IS}} = 1.25 \text{ mm/s}$  mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 3.00 \text{ mm/s}$  zu beobachten, die von einer nicht weiter identifizierten high-spin Fe(II)-Spezies herrührt.

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  zersetzte sich in dem Probenhalter innerhalb eines Tages zu einem hellroten Feststoff, von dem erneut ein MÖßBAUER-Spektrum bei 300 K aufgenommen wurde (Abb. 3-42).

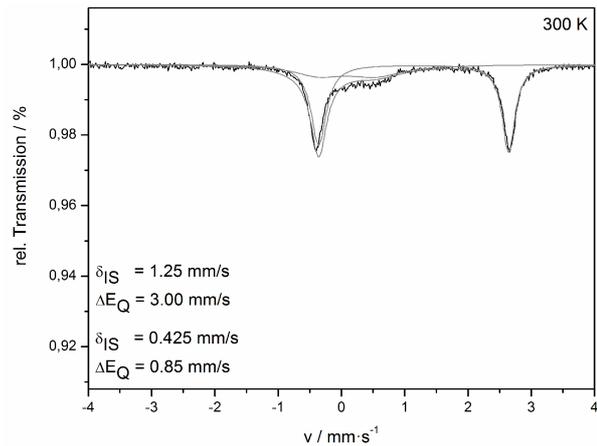


Abb. 3-42: MÖSSBAUER-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  (rot), gemessen bei 300 K.

Anhand der Parameter wird deutlich, dass es sich um dieselben Dubletts handelt, die Intensitätsverhältnisse sich aber umgekehrt haben. Von dem inneren Dublett ist nur noch wenig im Spektrum erkennbar. Nach wenigen Tagen hat sich der hellrote Feststoff weiter zu einem gelben Öl zersetzt.

### 3.2.5.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

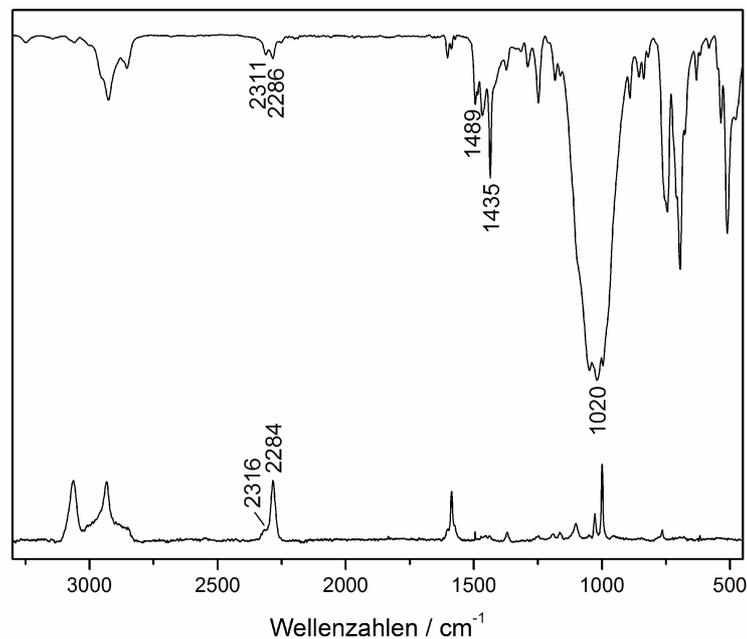


Abb. 3-43: MIR-Spektrum und FT-RAMAN-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$ .

In dem IR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$  sind zum einen die Schwingungen der Diphenylphosphingruppen des Liganden bei 1489 sowie  $1435\text{ cm}^{-1}$  wiederzufinden als

auch die des koordinierten Acetonitrils bei 2311 und 2286  $\text{cm}^{-1}$ . Dabei handelt es sich um eine Kombinationsschwingung ( $\delta_{(\text{CH}_3)}$  und  $\nu_{(\text{C-C})}$ ) sowie um die C=N-Streckschwingung. Das Gegenion Tetrafluoroborat erzeugt bei 1020  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive Bande.

Theoretisch wäre auch eine Koordination des Methoxy-Substituenten in Form von  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$  denkbar. Die zugehörige Fe-OMe-Streckschwingung läge im Fingerprintbereich (600-450  $\text{cm}^{-1}$ ) und ist somit schwer zu identifizieren.<sup>[196]</sup> Die Elementaranalyse und insbesondere der gefundene Stickstoff-Wert deutet darauf hin, dass drei und nicht zwei Acetonitril-Liganden koordiniert sind.

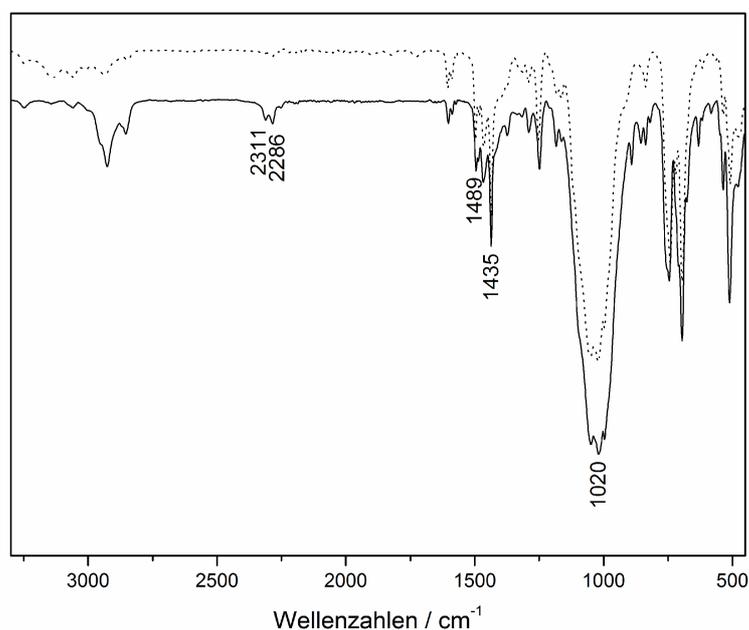


Abb. 3-44: MIR-Spektrum von violettem  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)_2$  (Linie) und MIR-Spektrum von hellrotem  $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$  (Punkte).

Beide IR-Spektren zeigen eine Übereinstimmung in dem Bereich von 1600 - 450  $\text{cm}^{-1}$ . Die Intensität der Acetonitril-Schwingungen in dem IR-Spektrum des hellroten Feststoffes hingegen hat im Vergleich zu der in dem IR-Spektrum des violetten Feststoffes (2311 und 2286  $\text{cm}^{-1}$ ) stark abgenommen. Das lässt darauf schließen, dass die Instabilität des Komplexes auf den Verlust von Acetonitril-Liganden zurückzuführen ist.

### 3.2.6 Spektroskopische Untersuchung von HOPhNP<sub>2</sub>

Die Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe von O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> wurde mit 9-I-9-BBN durchgeführt.

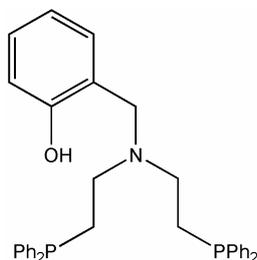


Abb. 3-45: Strukturformel von HOPhNP<sub>2</sub>.

#### 3.2.6.1 NMR-Spektroskopie

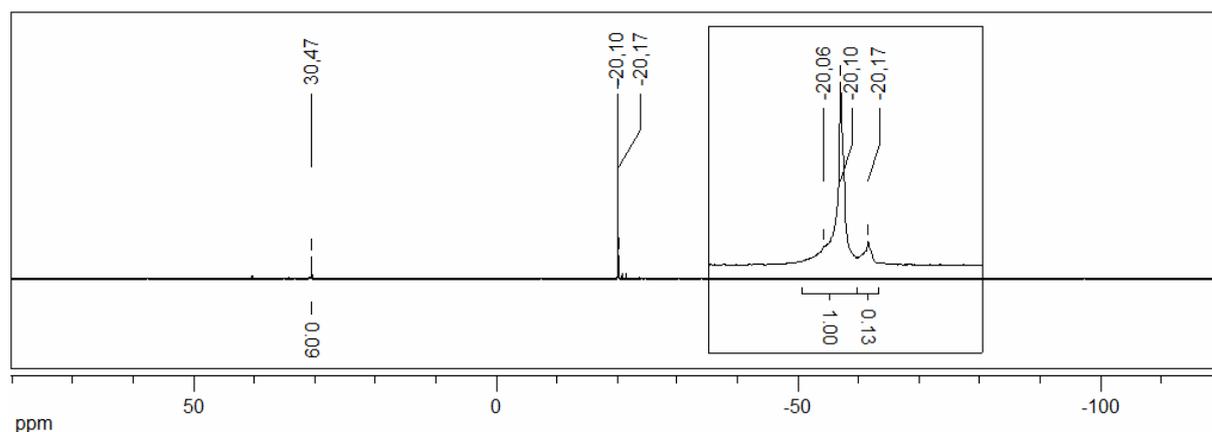


Abb. 3-46: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von HOPhNP<sub>2</sub>.

In dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von HOPhNP<sub>2</sub> sind vier Singulets zu beobachten. Das breite Hauptsignal liegt bei -20.10 ppm. Unter diesem befindet sich ein weiteres Signal bei -20.06 ppm und direkt daneben eins bei -20.17 ppm. Da sich im Vergleich zu dem Edukt, O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> (-19.98 ppm), die Phosphinumgebung nicht ändert, ist keine signifikante chemische Verschiebung des Singulets im Spektrum zu erwarten. Daher kann keine genaue Zuordnung getroffen werden. Des Weiteren ist eine Verunreinigung von 9 % bei 30.47 ppm zu finden, welche eventuell von einer oxidierten Spezies stammt.

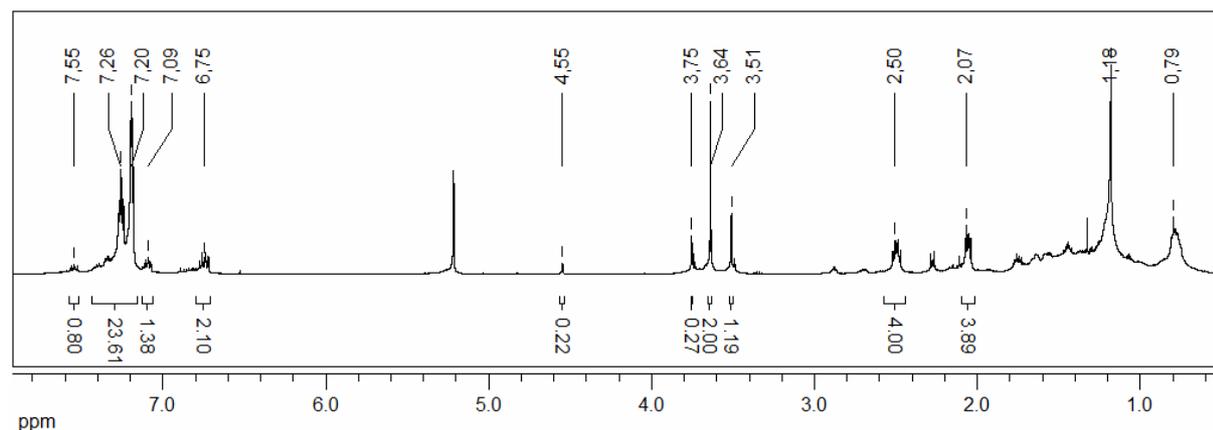


Abb. 3-47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhNP}_2$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhNP}_2$  gibt die charakteristischen Signale des gewünschten Produkts wieder, allerdings konnte die Verbindung nicht sauber dargestellt werden. Die aromatischen Protonen befinden sich bei ca. 7.20 ppm und die der Ethylbrücke bei 2.50 ppm sowie 2.07 ppm. Das Signal bei 3.64 ppm resultiert aus der Methylengruppe benachbart zum Phenol und das Singulett bei 4.55 ppm ist dem Phenolsubstituenten zuzuordnen. Die Entschützung war jedoch nicht vollständig, was anhand des Signals bei 3.75 ppm zu erkennen ist, welches von der Methoxy-Gruppe stammt. Demnach liegt ein Produkt-Edukt-Gemisch von 1 zu 0.43 vor. Des Weiteren sind Verunreinigungen bei 3.51 ppm und 1.18 ppm sowie 0.79 ppm zu erkennen, welche u. a. von den verwendeten Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Diethylether) stammen könnten.

### 3.2.6.2 IR-Spektroskopie

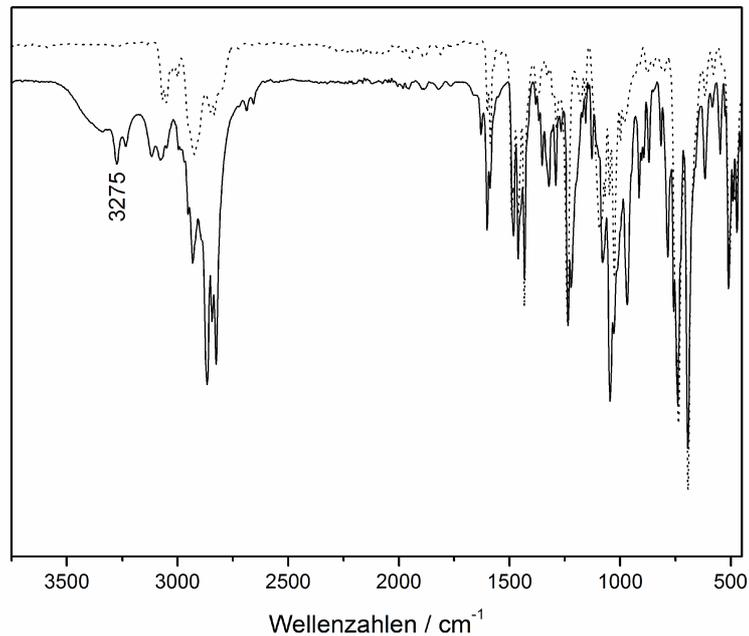


Abb. 3-48: MIR-Spektrum von HOPhNP<sub>2</sub> (Linie) im Vergleich zu dem MIR-Spektrum des Edukts O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> (Punkte).

Die IR-Spektren von HOPhNP<sub>2</sub> und O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> stimmen in dem Bereich von 1600 - 450 cm<sup>-1</sup> überein. Neu dazugekommen ist die Bande bei 3275 cm<sup>-1</sup>, welche von der OH-Valenzschwingung stammt und nach der Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe zu erwarten war.

Sowohl die NMR- als auch die IR-spektroskopische Untersuchung deutet darauf hin, dass der Ligand HOPhNP<sub>2</sub> dargestellt werden konnte. Allerdings verlief die Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe nicht quantitativ.

### 3.3 Versuche zur Darstellung eines OPhNS-Systems und SPhNP<sub>2</sub>-Systems

Parallel zu der Darstellung des HOPhNP- und HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden wurden Versuche unternommen, Donoren im Ligandenset durch Schwefel zu substituieren. Der Austausch des Phosphinsubstituenten von HOPhNP durch ein Thiol führt zu dem HOPhNSH-Liganden (2-(((2-Mercaptoethyl)imino)methyl)phenol, Abb. 3-2 und Abb. 3-49) und die Überführung des Phenols HOPhNP<sub>2</sub> in ein Thiophenol ergibt den HSPhNP<sub>2</sub>-Liganden (2-((Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)benzenethiol, Abb. 3-2 und Abb. 3-50).

Die Reaktion von HOPhNSH wurde analog zu HOPhNP in einer SCHIFFSche-Base-Kondensation zu dem Imin durchgeführt (Abb. 3-49).

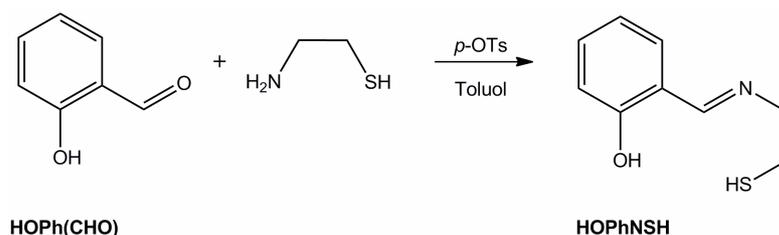


Abb. 3-49: Reaktion von Salicylaldehyd und Cysteamin zu HOPhNSH.

Im Gegensatz zu der Umsetzung mit NHP sind bei der Reaktion mit Cysteamin Nebenreaktionen denkbar. Alkohole bzw. Thiole reagieren mit Aldehyden in Gegenwart eines Säure-Katalysators zu den entsprechenden Halbthioacetalen (Abb. 3-50).<sup>[180]</sup> Bei dieser Additionsreaktion liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Carbonylverbindung, weshalb Halbthioacetale in der Regel nicht isolierbar sind. In Gegenwart eines Überschusses an Thiol bildet sich das Thioacetal. Möglich wäre auch ein Ringschluss des Halbthioacetals zu einem Fünfring.

Es lag die Vermutung nahe, dass die Reaktion zum stabilen Imin (Abb. 3-49) schneller verläuft als die Konkurrenzreaktion zum Thioacetal über das instabile Halbthioacetal.

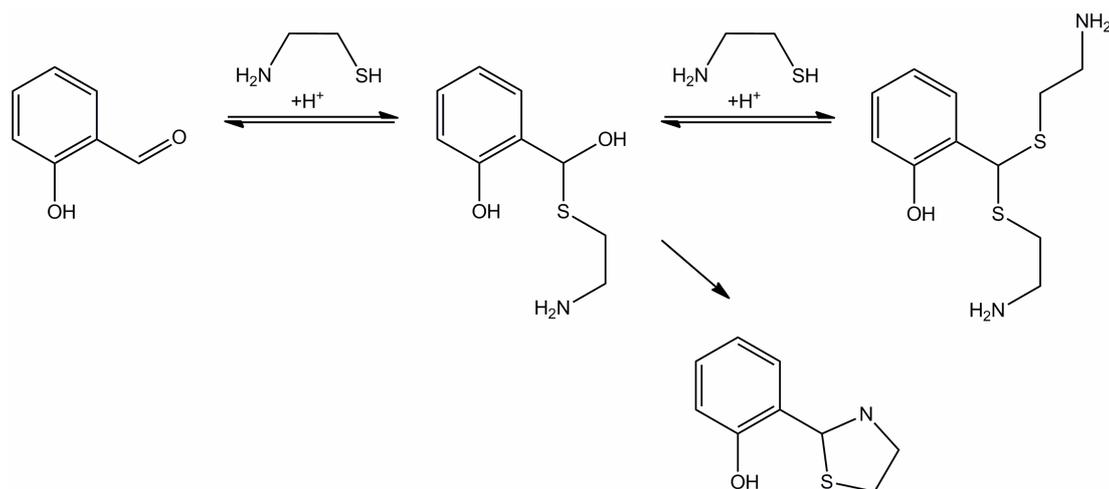


Abb. 3-50: Säurekatalysierte Halbthioacetal- und Thioacetalbildung aus Salicylaldehyd und Cysteamin sowie Ringschlussbildung des Halbthioacetals.

Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwar das Vorhandensein des gewünschten Imins  $\text{HOPhNSH}$  an (Singulett bei 8.30 ppm), allerdings befinden sich in dem Bereich der erwarteten zwei Multipletts der Methylenprotonen sieben Multipletts (3.90 - 2.70 ppm), die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Vermutlich handelt es sich um die genannten Nebenprodukte (Abb. 3-50). Demnach ist der Ligand  $\text{HOPhNSH}$  nicht nach der analogen Syntheseroute zu  $\text{HOPhNP}$  zugänglich.

Eine milde Methode zur Darstellung von Thiophenolaten ist die Bildung des *O*-Thiocarbamats aus dem Phenol und die anschließende Umlagerung zu dem *S*-Thiocarbamat, wie sie nach BROOKER *et al.* in Kapitel 5 durchgeführt wird.<sup>[197]</sup> Dazu wurde erneut von Salicylaldehyd ausgegangen und das *O*-Thiocarbamat  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})$  hergestellt. Die Umlagerung zu  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})$  erfolgte mit Trifluorbor-etherat (Abb. 3-51). Die weiteren Syntheseschritte sollten analog zu der Route zur Darstellung des  $\text{HOPhNP}_2$ -Liganden, gezeigt in Abb. 3-24, durchgeführt werden. Die Entschützung wird *in situ* mit Natronlauge durchgeführt.

Eine erfolgreiche Darstellung der Thiocarbamate lässt sich mit der Hilfe der Schwingungsspektroskopie feststellen. Charakteristisch von  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})$  ist die CHO-Schwingung der Aldehydgruppe ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die C=S-Schwingung der Thiocarbamatgruppe ( $1139\text{ cm}^{-1}$ ).

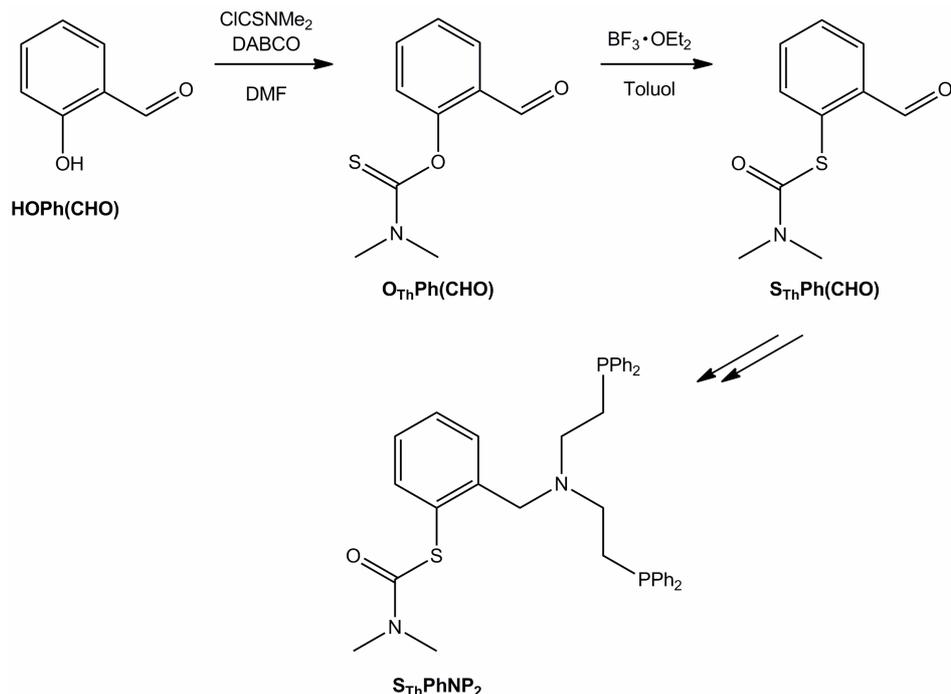


Abb. 3-51: Syntheschema zur Darstellung eines SPhNP<sub>2</sub>-Systems.

Eine erfolgreiche Umlagerung zu  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph(CHO)}$  wäre in dem zugehörigen IR-Spektrum durch das Verschwinden der C=S-Bande sowie dem Auftauchen einer neuen Bande bei ca.  $1664 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, bedingt durch die neu erzeugte C=O-Gruppe. Das konnte anhand der Überführung von  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph(CHO)}_2$  zu  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph(CHO)}_2$  beobachtet werden (5.5.15 und 5.5.25). Daraus lässt sich schließen, dass das *O*-Thiocarbamat  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph(CHO)}$  zwar hergestellt, jedoch nicht in das *S*-Thiocarbamat  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph(CHO)}$  überführt werden konnte.

### 3.4 Zusammenfassung

Das primäre Amin NHP konnte in guter Ausbeute und Reinheit hergestellt werden. Die anschließende säurekatalysierte SCHIFFSche-Base-Kondensation mit Salicylaldehyd lieferte den Liganden HOPhNP ebenfalls in guter Ausbeute und Reinheit (Abb. 3-52). Die Liganden HSPhNP<sub>2</sub> und HOPhNSH konnten nicht bzw. nicht rein dargestellt werden.

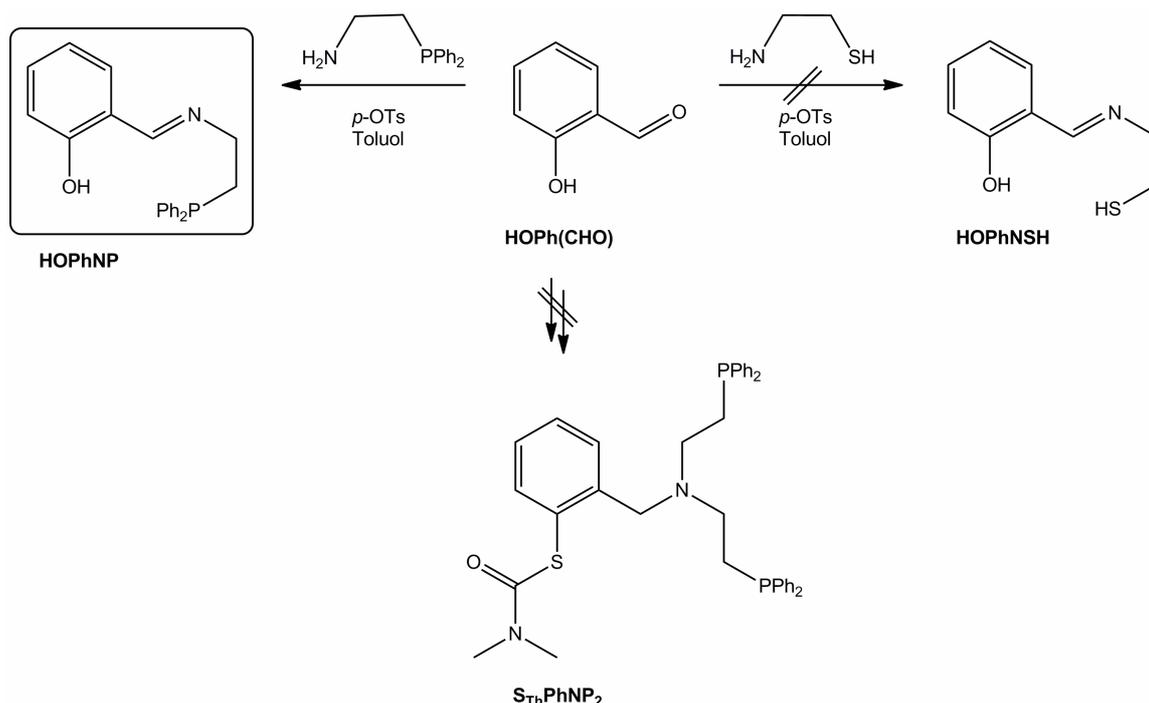


Abb. 3-52: Übersicht zur Darstellung der Liganden HOPhNP, HOPhNSH und HSPhNP<sub>2</sub>, ausgehend von HOPh(CHO).

Aus den Umsetzungen von HOPhNP mit Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat und Eisen(II)-triflat wurde jeweils eine high-spin Fe(II)-Spezies erhalten, deren genaue Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Auch die Reaktion mit Eisen(II)-chlorid führte nicht zu dem gewünschten Komplex  $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$ . Die spektroskopischen Untersuchungen ließen darauf schließen, dass anstelle des high-spin Fe(II)-Komplexes eine high-spin Fe(III)-Spezies erhalten wurde. Daher sollte ebenfalls der Fe(III)-Komplex  $K[FeCl_3(OPhNP)]$  präpariert werden. Die Analytik der erhaltenen Verbindung zeigte zwar eine Koordination des HOPhNP-Liganden an, jedoch konnte sie nicht eindeutig identifiziert werden. Möglicherweise hat sich ein Dimer oder Polymer gebildet, in dem die Fe(III)-Zentren durch Phenolate verbrückt sind.

Zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden wurde zunächst nach einer Variante vorgegangen, bei der das Imin  $O_{Bn}PhNP$  hergestellt, reduziert und mit 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan alkyliert werden sollte. Die entsprechenden Vorstufen konnten in guten Reinheiten und Ausbeuten erhalten werden, jedoch führte die Alkylierungsreaktion nicht zum gewünschten tertiären Amin HOPhNP<sub>2</sub>.

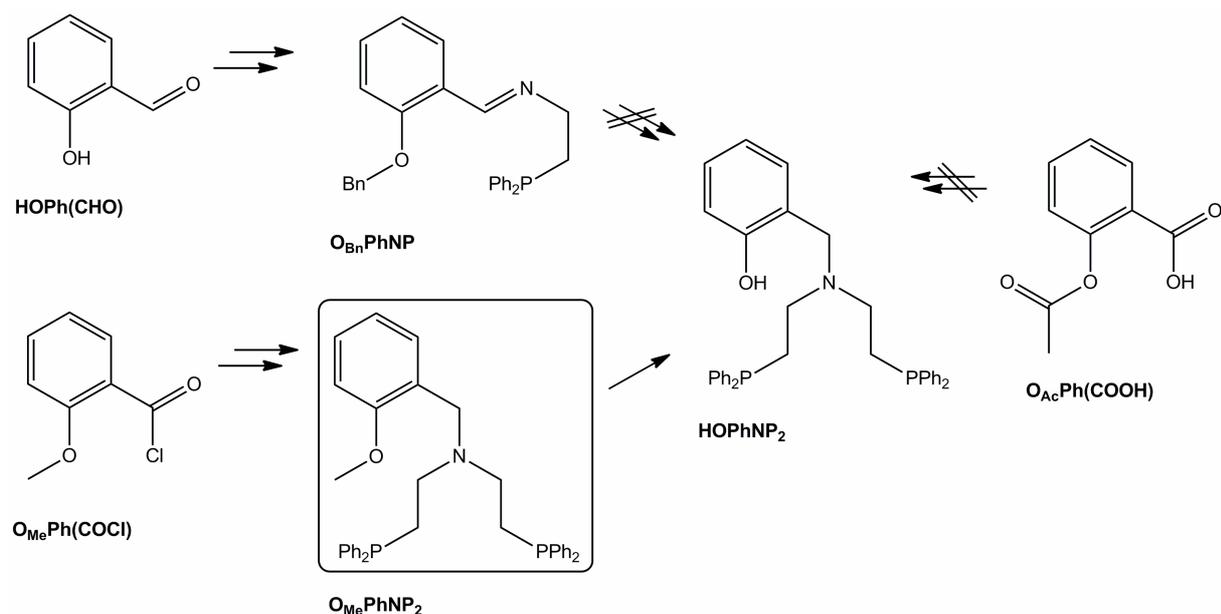


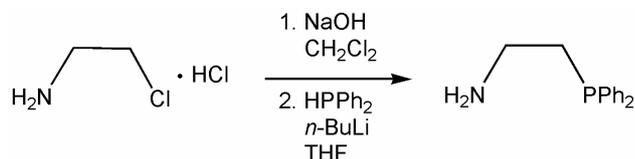
Abb. 3-53: Übersicht zur Darstellung des HOPhNP<sub>2</sub>-Liganden.

Eine weitere Möglichkeit der C-N-Knüpfung ist die Darstellung und anschließende Reduktion eines Amids. Ebenfalls wie bei den binukleierenden Liganden (Kapitel 5.2) zeigte sich, dass die einzige Möglichkeit, das Amin PNHP zu funktionalisieren, die Umsetzung eines Säurechlorids mit PNHP Hydrochlorid ist. Dabei stellte sich die Acetyl-Schutzgruppe der *ortho*-ständigen Phenol-Funktion als ungeeignet heraus (O<sub>Ac</sub>Ph(COCl)). Die Kupplung zum Amid O<sub>Me</sub>Ph(CO)NP<sub>2</sub> konnte erfolgreich mit einer Methyl-Schutzgruppe durchgeführt werden. Die Reduktion zum Amin lieferte das Produkt ebenfalls in einer guten Ausbeute und Reinheit. Die Koordination desamins O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> an ein Fe(II)-Zentrum zur Darstellung des low-spin Fe(II)-Komplexes [Fe(O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> führte zu keinem definierten Komplex. Die MÖßBAUER- und NMR-Spektren lassen auf das Vorhandensein einer zweiten, paramagnetischen Spezies schließen, die anhand des IR-Spektrums nicht zuzuordnen war. Weiterhin zeigte sich, dass der Anteil an paramagnetischer Verunreinigung innerhalb kurzer Zeit weiter zunimmt, sowohl in Lösung als auch im Feststoff. Dies veranschaulicht den Zersetzungsprozess von [Fe(O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Der Zielligand HOPhNP<sub>2</sub> konnte nicht rein dargestellt werden, obwohl die Entschützung mit verlängerter Reaktionszeit (15 h und 5 d) als in der Literatur angegeben (1 - 4 h) durchgeführt wurde.

## 3.5 Synthesen

### 3.5.1 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)ethylamin, NHP



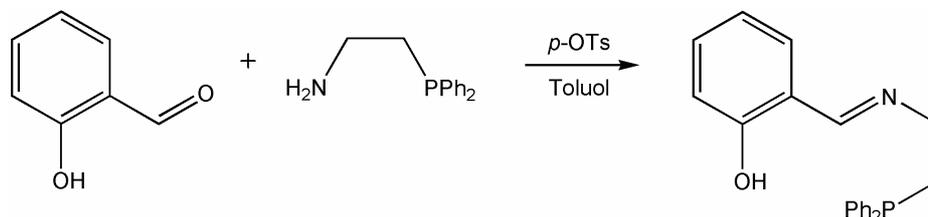
Es wurden 3.80 g (32.4 mmol) 2-Chloroethylamin Hydrochlorid in 20 mL 10%-iger Natriumhydroxidlösung gelöst und die farblose Lösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und man erhielt 1.37 g (17.13 mmol) eines farblosen Öls, 2-Chloroethylamin. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam eine Lösung aus LiPPh<sub>2</sub> in THF zugegeben, welche durch Zugabe von 6.6 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu 3.00 mL (17.26 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF hergestellt wurde. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene hellgelbe Öl i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 3.12 g (80 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	73.35	7.03	6.11
gefunden	72.99	7.19	6.28

Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

### 3.5.2 Synthese von 2-(((2-(Diphenylphosphino)ethyl)imino)-methyl)phenol, HOPhNP



Zu einer Lösung aus 394 mg (1.72 mmol) NHP in 30 mL Toluol wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 210 mg (1.72 mmol) Salicylaldehyd sowie eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und der gelbe Reaktionsansatz für 4 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Der Ansatz wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 546 mg (95 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	75.66	6.05	4.20
gefunden	75.57	7.18	3.93

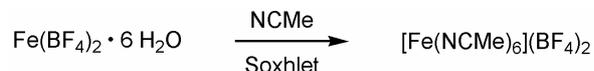
**MIR** (KBr):  $\nu = 1634$  (C=N) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -19.71$  (s, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.30$  (s, 1H, CHN), 7.46 – 7.22 (m, 12H, CH<sub>aromat.</sub>), 6.88 (m, 2H, NCH-C-CH<sub>meta</sub>), 3.70 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (110 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 165.10$  (1C, CHN), 161.09 (1C, C-OH), 138.21 (2C, P-C), 132.80 – 128.49 (12C, C<sub>aromat.</sub>), 118.84 (1C, NCH-C), 118.46 (1C, OH-C-C<sub>para</sub>), 116.73 (1C, OH-C-C<sub>ortho</sub>), 56.26 (1C, CH<sub>2</sub>NCH), 29.70 (1C, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm.

### 3.5.3 Synthese von Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluoroborat, [Fe(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[198]</sup>



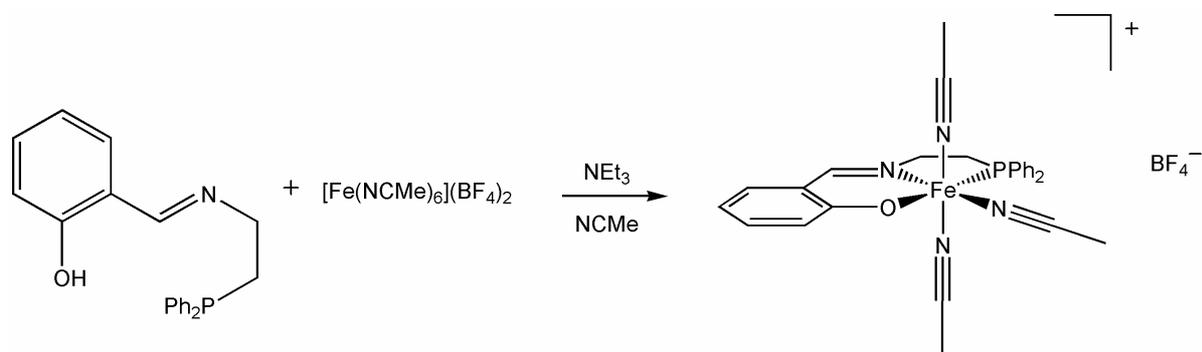
In einer Soxhlet-Apparatur wurden 4.0 g (12 mmol) Eisen(II)-tetrafluoroborat-hexahydrat unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 150 mL Acetonitril gelöst. Der Extraktor wurde mit frisch aktiviertem Molsieb (Porengröße 3 Å) befüllt und die Lösung für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und die orange Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens i. Vak. eingengt. Durch die Zugabe von 60 mL Diethylether zu der Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 4.18 g (74 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	F (%)
berechnet	30.29	3.81	17.66	31.95
gefunden	25.93	3.60	15.06	24.0*
berechnet				
für [Fe(NCMe) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26.53	3.78	15.47	33.57

\* hygroskopisch

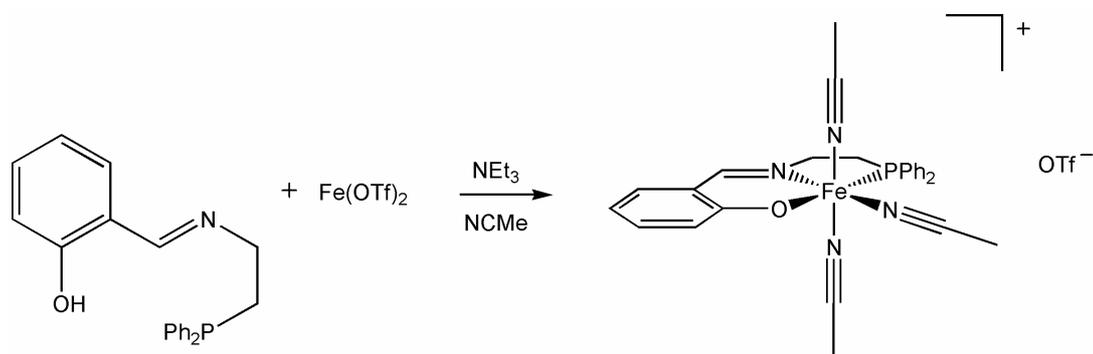
Eine Wiederholung der Synthese mit doppelter Reaktionszeit und zwischenzeitlichem Austausch des Molsiebs erbrachte kein besseres Ergebnis.

3.5.4 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{BF}_4)$ 

Zu einer gelben Lösung aus 400 mg (1.20 mmol) HOPhNP in 20 mL Acetonitril wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.17 mL (1.20 mmol) Triethylamin gegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus 571 mg (1.2 mmol)  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$  in 20 mL Acetonitril langsam zugegeben und der rotbraune Reaktionsansatz 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf ca. ein Drittel ihres Volumens i. Vak. eingengt und mit 40 mL Diethylether überschichtet. Der erhaltene dunkelviolette Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	F (%)
berechnet	54.21	4.72	9.37	12.70
gefunden	46.73	7.54	5.89	15.96
berechnet				
für $[\text{Fe}(\text{OPhNP})_2]$	70.01	5.32	3.89	0

Bei einem weiteren Reaktionsansatz wurde verdünnter gearbeitet und bei der dritten Variante wurde erst nach der Zugabe von  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$  Triethylamin zugegeben. Beide Male wurde ebenfalls ein dunkelvioletter Feststoff erhalten, die keine höhere Reinheit aufwiesen.

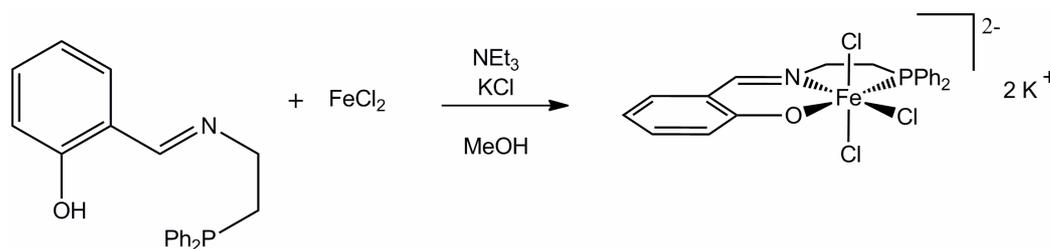
3.5.5 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{OPhNP})(\text{NCMe})_3](\text{OTf})$ 

Es wurden 304 mg (0.913 mmol) HOPhNP unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in 20 mL Acetonitril gelöst. Zu dieser gelben Lösung wurde langsam eine Lösung aus 318 mg (0.898 mmol) Eisen(II)-triflat in 10 mL Acetonitril getropft, wobei sich die Mischung grün färbte. Durch Zugabe von 0.13 mL (0.913 mmol) Triethylamin erfolgte ein Farbumschlag nach rotbraun und nach kurzer Zeit nach grünbraun. Der Reaktionsansatz wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, der entstandene braune Feststoff abfiltriert und die Lösung auf wenige Milliliter i. Vak. reduziert. Die Überschichtung mit 10 mL Diethylether ergab einen goldgrünen Feststoff, der abfiltriert, mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	F (%)
berechnet	50.92	4.27	8.48	4.86	10.92
gefunden	49.84	3.83	4.84	5.54	9.69
berechnet					
für $[\text{Fe}(\text{OPhNP})_2]$	70.01	5.32	3.89	0	0

Wie im vorigen Fall ergaben weitere Reaktionsansätze, in denen erst nach der Zugabe von Eisen(II)-triflat Triethylamin zugegeben wurde oder verdünnter gearbeitet wurde, keine besseren Ergebnisse. Diese Synthesen führten ebenfalls zu einem goldgrünen Feststoff.

### 3.5.6 Synthese von $K_2[FeCl_3(OPhNP)]$

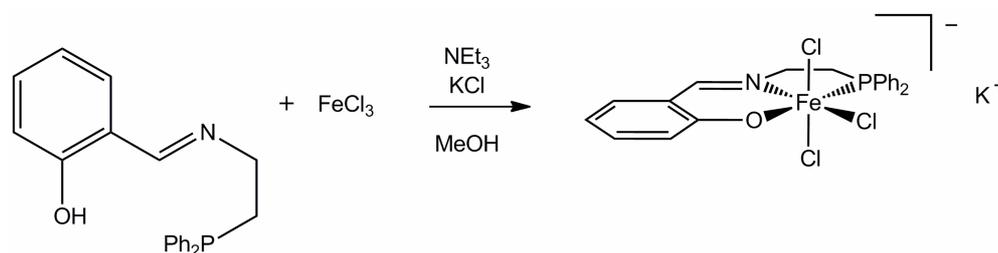


Zu einer Lösung aus 400 mg (1.20 mmol) HOPhNP in 60 mL Methanol wurde unter  $N_2$ -Atmosphäre 0.17 mL (1.2 mmol) entgastes Triethylamin zugegeben. Die langsame Zugabe von 152 mg (1.20 mmol) Eisen(II)-chlorid in 20 mL Methanol ergab eine dunkelrote Lösung, die 1 h unter Raumtemp. gerührt wurde. Anschließend wurden 179 mg (2.4 mmol) Kaliumchlorid in 20 mL Methanol zugegeben und die rotbraune Reaktionsmischung für weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wurde filtriert, die Lösung auf ca. 10 mL i. Vak. eingengt und mit 30 mL Diethylether überschichtet. Es fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert, mit 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	44.04	3.34	2.45	18.57
gefunden	42.57	3.68	2.48	19.03
berechnet				
für $K[FeCl_2(OPhNP)]$	50.63	3.84	2.81	14.23
für $[FeCl(MeOH)(OPhNP)]$	58.56	5.77	2.97	7.52
für $[FeCl(OEt_2)(OPhNP)]$	60.32	5.87	2.81	7.21
für $[Fe_2Cl_2(OPhNP)_2]$	54.94	4.17	3.05	15.44

Die Wiederholung der Synthese führte zu dem gleichen Produkt.

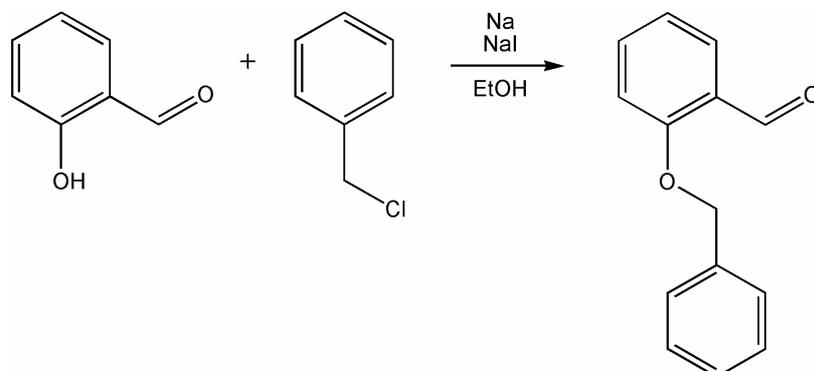
Es konnten zwar orange Kristalle von der Verbindung aus einer Dichlormethanol-Lösung erhalten werden, jedoch waren diese mittels Einkristallstrukturanalyse nicht messbar. Sie waren zu instabil. Aus weiteren Kristallisationsansätzen verschiedener Lösungsmittel und Konzentrationen konnten keine Einkristalle erhalten werden.

3.5.7 Synthese von  $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{OPhNP})]$ 

Eine gelbe Lösung aus 230 mg (0.690 mmol) HOPhNP in 20 mL Methanol wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre langsam zu einer Lösung aus 112 mg (0.690 mmol) Eisen(III)-chlorid in 20 mL Methanol gegeben. Die orange Lösung wurde mit 0.10 mL (0.690 mmol) entgastem Triethylamin versetzt, woraufhin ein roter Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 51 mg (0.69 mmol) Kaliumchlorid in 5 mL Methanol gegeben und erneut über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf wenige Milliliter i. Vak. reduziert und mit 10 mL Diethylether überschichtet. Es konnte kein Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	47.26	3.59	2.62	19.93
gefunden	57.09	5.19	2.81	2.75
berechnet				
für $[\text{FeCl}(\text{OPhNP})_2]$	66.73	5.07	3.71	4.69
für $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OPhNP})_2]$	54.94	4.17	3.05	15.44

3.5.8 Synthese von 2-Benzyloxybenzaldehyd, O<sub>Bn</sub>Ph(CHO)

Es wurden 0.75 g (33 mmol) Natrium unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 130 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden 4.0 g (33 mmol) Salicylaldehyd, 4.2 g (33.0 mmol) Benzylchlorid und 1.0 g (6.5 mmol) Natriumiodid hinzugegeben. Der Ansatz wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und anschließend auf 150 mL Eiswasser gegeben. Die Mischung wurde mit konz. Natronlauge auf pH 14 eingestellt und über Nacht stengelassen. Da kein Feststoff entstanden ist, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und die Lösung dreimal mit 30 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.05 g (31 %)

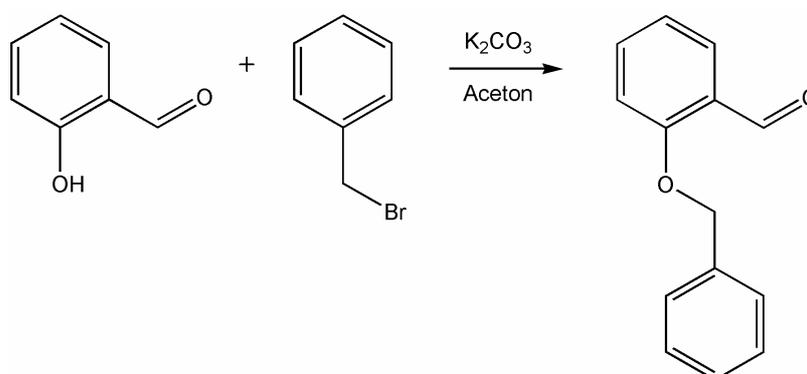
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	79.22	5.70	0
gefunden	79.46	6.27	0

**MIR** (KBr):  $\nu = 1687$  (C=O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 10.54$  (s, 1H, CHO), 7.82 (ddd, 1H, CHO-C-CH, <sup>3</sup>J = 7.69 Hz, <sup>4</sup>J = 1.86 Hz, <sup>5</sup>J = 0.28 Hz), 7.55 (m, 1H, CHO-C-C<sub>para</sub>H), 7.41 (m, 5H, Bn-Aromat), 7.07 (m, 2H, CHO-C-C<sub>meta</sub>H), 5.20 (s, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-Ar) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 189.39$  (CHO), 161.07 ( $\text{C-O-CH}_2\text{-Ar}$ ), 136.35 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-C}$ ), 135.82 ( $\text{CHO-C-CH}_{\text{para}}$ ), 128.65 ( $\text{CHO-C-CH}$ ), 128.19 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-C-CH}_{\text{meta}}$ ), 128.16 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-C-CH}_{\text{para}}$ ), 127.41 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-C-CH}_{\text{ortho}}$ ), 125.28 ( $\text{CHO-C}$ ), 120.92 ( $\text{CHO-C-CH-CH}$ ), 113.18 ( $\text{CHO-C-C-CH}$ ), 70.48 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-Ar}$ ) ppm.

### 3.5.9 Synthese von 2-Benzyloxybenzaldehyd, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{Ph}(\text{CHO})$



Es wurden 1.00 g (8.19 mmol) Salicylaldehyd in 60 mL Aceton vorgelegt und 1.26 g (8.19 mmol) Benzylbromid sowie 2.26 g (16.4 mmol) Kaliumcarbonat hinzugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

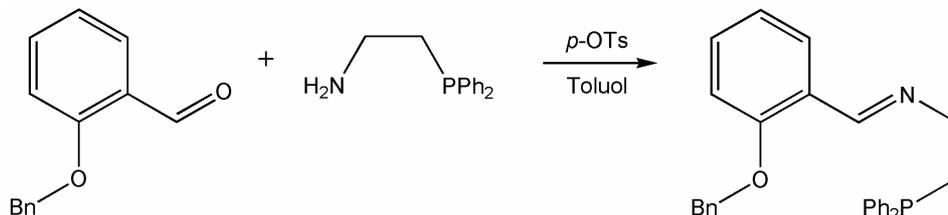
Das erhaltene Produkt hat sich jedoch nach ca. einer Woche zu einem violetten Öl zersetzt.

Ausbeute: 1.35 g (78 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	79.22	5.70	0
gefunden	79.69	6.29	0

IR- und NMR-Auswertung s. 3.5.8.

### 3.5.10 Synthese von *N*-(2-(Benzyloxy)benzyliden)-(2-(diphenylphosphino)ethyl)imin, O<sub>Bn</sub>PhNP



Der Reaktionsansatz aus 522 mg (2.61 mmol) O<sub>Bn</sub>Ph(CHO) in 50 mL Toluol, einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure sowie 613 mg (2.62 mmol) NHP wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 6 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab ein gelbes Öl, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 989 mg (90 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	79.41	6.19	3.31
gefunden	76.13	6.99	3.68

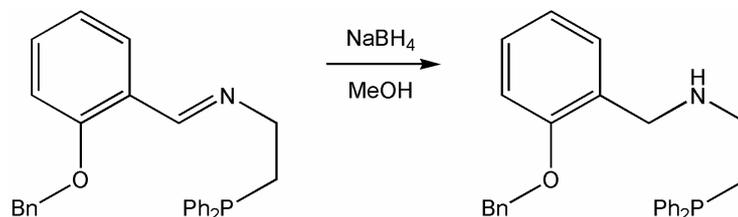
**MIR** (KBr):  $\nu = 1634$  (C=N) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -18.64$  (s, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.71$  (s, 1H, CHN), 7.86 (dd, 1H, NCH-C-CH<sub>ortho</sub>), <sup>3</sup>*J* = 7.69 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.83 Hz), 7.49 – 7.31 (m, 16H, NCH-C-CH<sub>para</sub>, Ar-O-CH<sub>2</sub>-Ar, PPh<sub>2</sub>), 6.97 (m, 2H, NCH-C-CH<sub>meta</sub>), 3.71 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.46 (t, 2H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, <sup>3</sup>*J* = 7.73 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (110 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 159.3$  (1C, C-O-CH<sub>2</sub>-Ar), 157.9 (1C, Ar-CHN), 138.84 – 120.97 (22C, C<sub>aromat.</sub>), 112.65 (1C, Ar-CH<sub>2</sub>-O-C-CH<sub>ortho</sub>), 70.41 (1C, Ar-CH<sub>2</sub>-O-Ar), 58.48 (1C, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 29.91 (1C, CH<sub>2</sub>NCH) ppm.

### 3.5.11 Synthese von *N*-(2-(Benzyloxy)benzyl)-(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin, O<sub>Bn</sub>PhNHP



Es wurden 1.00 g (2.36 mmol) O<sub>Bn</sub>PhNHP in 20 mL Methanol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gelöst und 270 mg (7.09 mmol) Natriumborhydrid portionsweise hinzugegeben. Der Ansatz wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und bei Raumtemp. über Nacht weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch langsames Zutropfen von 10 M Salzsäure auf pH = 2 eingestellt und anschließend mit 5 M Natronlauge auf pH = 8 alkalisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde und ohne weitere Aufreinigung für die folgende Synthese eingesetzt wurde.

Ausbeute: 745 mg (74 %)

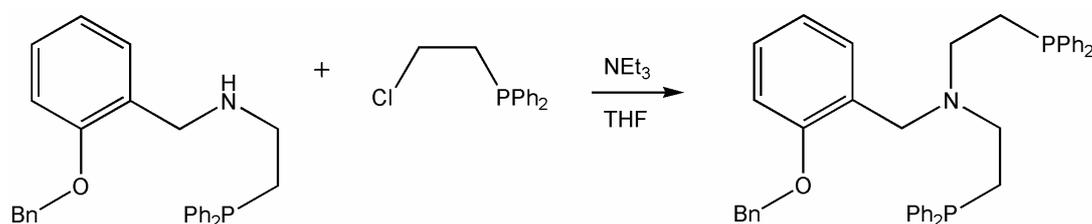
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	79.04	6.63	3.29
gefunden	72.56	7.37	4.88

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -20.30 (s, PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.46 – 7.20 (m, 17H, arom.), 6.93 (m, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>para</sub>, Ar-CH<sub>2</sub>-O-C-CH<sub>ortho</sub>), 5.10 (s, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.84 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-NH), 3.61 (s, 1H, NH), 2.75 (m, 2H, NHCH<sub>2</sub>), 2.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 157.04$  (1C,  $\text{C-O-CH}_2\text{-Ar}$ ),  $138.89 - 120.96$  (22C,  $\text{C}_{\text{aromat.}}$ ),  $111.92$  (1C,  $\text{Ar-CH}_2\text{-O-C-CH}_{\text{ortho}}$ ),  $70.19$  (1C,  $\text{Ar-O-CH}_2\text{-Ar}$ ),  $48.52$  (1C,  $\text{Ar-C-NH}$ ),  $45.88$  (1C,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ),  $28.59$  (1C,  $\text{CH}_2\text{NH-CH}_2\text{-Ar}$ ) ppm.

### 3.5.12 Synthese von *N,N*-(2-(Benzyloxy)benzyl)-bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhNP}_2$

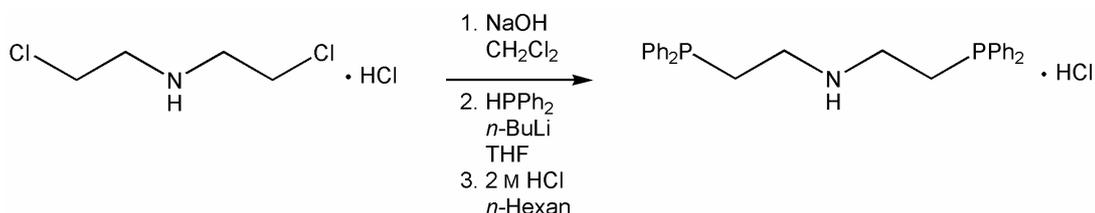


Zu einer Lösung aus 700 mg (1.65 mmol)  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhNHP}$  in 20 mL THF wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine Lösung aus 410 mg (1.65 mmol) 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan in 10 mL THF langsam zutropft. Im Anschluss wurden zu dem Reaktionsgemisch 0.23 mL (1.65 mmol) Triethylamin hinzutropft. Der Ansatz wurde für 2 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein hellbraunes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	79.10	6.48	2.20
gefunden	60.25	5.46	2.96

Da in dem NMR-Spektrum nur die Edukte identifiziert werden konnten, wurde die Synthese erneut durchgeführt und der Ansatz 6 h unter Rückfluss erhitzt. Allerdings führte auch diese Reaktion nicht zu dem gewünschten Produkt.

### 3.5.13 Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin hydrochlorid, PNHP·HCl<sup>[182, 190]</sup>



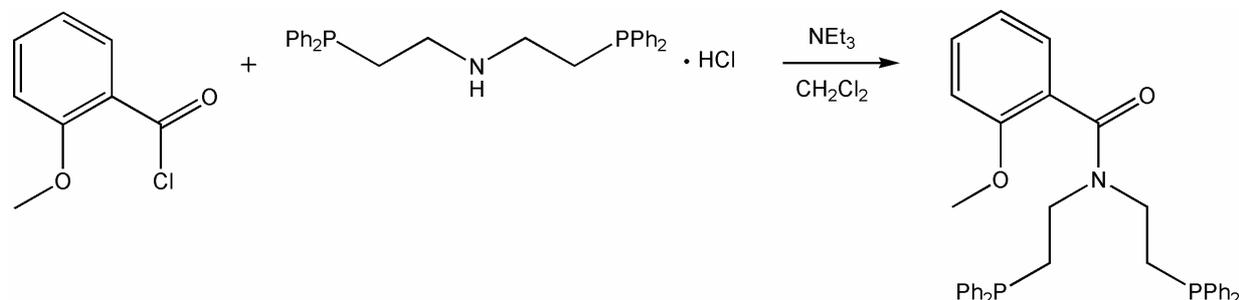
Es wurden 2.7 g (15 mmol) Bis(2-chloroethyl)amin Hydrochlorid in 10 mL 10%-iger Natriumhydroxidlösung unter  $N_2$ -Atmosphäre gelöst und die farblose Lösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erhielt man 1.983 g (13.96 mmol) eines farblosen Öls, Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen und langsam eine Lösung aus  $LiPPh_2$  in THF zugegeben, welche durch Zugabe von 11 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu 4.86 mL (27.9 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF hergestellt wurde. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ansatz wurde in 150 mL *n*-Hexan gegeben und mit 150 mL 2 M Salzsäure über Nacht bei Raumtemp. stark gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und aus 75 mL Acetonitril umkristallisiert. Es wurden farblose Nadeln erhalten, die i. Vak. getrocknet wurden.

Ausbeute: 5.74 g (86 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	70.36	6.33	2.93	7.42
gefunden	69.45	6.34	3.16	7.59

Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

### 3.5.14 Synthese von *N,N*-Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-2-methoxybenzamid, $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$



Zu einer Lösung aus 478 mg (1.00 mmol) PNHP·HCl in 20 mL Dichlormethan wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.65 mL Triethylamin gegeben und anschließend eine Lösung aus 188 mg (1.10 mmol) 2-Methoxybenzoylchlorid in 3 mL Dichlormethan zutropft. Der hellgelbe Reaktionsansatz wurde für 1 w bei 30 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit zweimal 10 mL 2 M HCl und einmal 10 mL 0.1 M NaOH. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene farblose Öl 1 w i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 546 mg (95 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	75.12	6.13	2.43
gefunden	73.31	7.00	2.51

**MIR** (KBr):  $\nu = 1687$  (OC=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

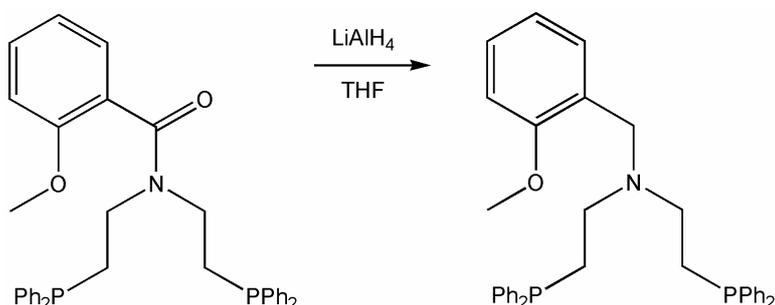
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -20.05$  (s,  $\text{PPh}_2$ ),  $-20.64$  (s,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.49 - 7.09$  (m, 22H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 6.95 (dt, 1H,  $\text{MeO}-\text{CH}_{\text{para}}$ ,  $^3J = 7.44$  Hz,  $^4J = 0.95$  Hz), 6.85 (dd, 1H,  $\text{MeO}-\text{CH}_{\text{ortho}}$ ,  $^3J = 8.36$  Hz,  $^4J = 0.84$  Hz), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.55 und 3.19 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.44 und 2.12 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 168.61$  (1C,  $\text{C}=\text{O}$ ), 154.99 (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C}$ ), 138.31 (4C, P-C), 132.79 - 132.27 (8C, P-C- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 130.10 (1C,  $\text{CO-C}-\text{CH}_{\text{para}}$ ),

128.69 - 128.48 (12C, P-C- $CH_{\text{meta, para}}$ ), 127.51 (1C, CO-C- $CH_{\text{ortho}}$ ), 126.52 (1C, CO-C), 120.77 (1C,  $CH_3$ -O-C- $CH_{\text{para}}$ ), 111.11 (1C,  $CH_3$ -O-C- $CH_{\text{ortho}}$ ), 55.37 (1C,  $CH_3$ ), 44.44 (2C,  $NCH_2$ ), 26.86 (2C,  $CH_2PPh_2$ ) ppm.

### 3.5.15 Synthese von *N,N*-Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-(2-methoxybenzyl)amin, $O_{\text{Me}}\text{PhNP}_2$



Es wurden 832 mg (1.45 mmol)  $O_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$  in 10 mL THF unter  $N_2$ -Atmosphäre gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eine heiße Lösung aus 249 mg (6.55 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL THF zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 2 mL entgastes Wasser zugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene farblose Öl i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 682 mg (84 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.99	6.64	2.49
gefunden	74.72	8.26	2.66

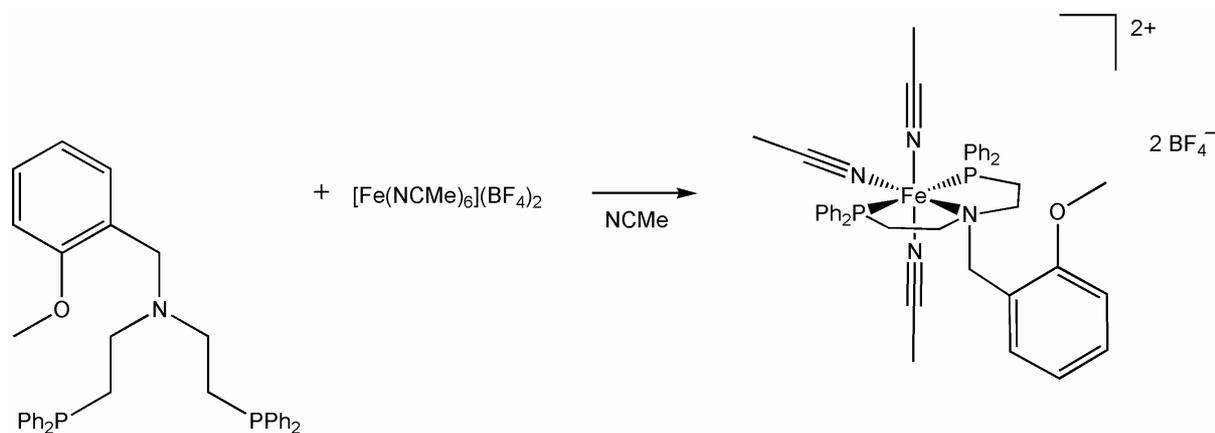
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -19.98$  (s,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.35 - 7.30$  (m, 21H,  $CH_{\text{aromat.}}$ ), 7.19 (m, 1H,  $CH_3$ -O-C- $CH_{\text{para}}$ ), 6.84 (m, 2H,  $CH_3$ -O-C- $CH_{\text{meta}}$ ,  $N-CH_2-C-CH_{\text{para}}$ ), 3.74 (s, 3H,  $\text{Ar-O-CH}_3$ ),

3.60 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 2.59 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 2.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (110 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 157.93 (1C, CH<sub>3</sub>-O-C), 139.24 (4C, CH<sub>2</sub>-P-C), 132.96 (8C, P-C-C<sub>ortho</sub>), 130.37 (1C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>ortho</sub>), 128.76 – 128.62 (12C, P-C-C<sub>meta, para</sub>), 127.96 (1C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>para</sub>), 127.71 (1C, N-CH<sub>2</sub>-C), 120.52 (1C, CH<sub>3</sub>-O-C-CH<sub>para</sub>), 110.44 (1C, CH<sub>3</sub>-O-C-CH<sub>ortho</sub>), 55.51 (1C, Ar-O-CH<sub>3</sub>), 51.38 (1C, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 49.92 (2C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 25.58 (2C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>) ppm.

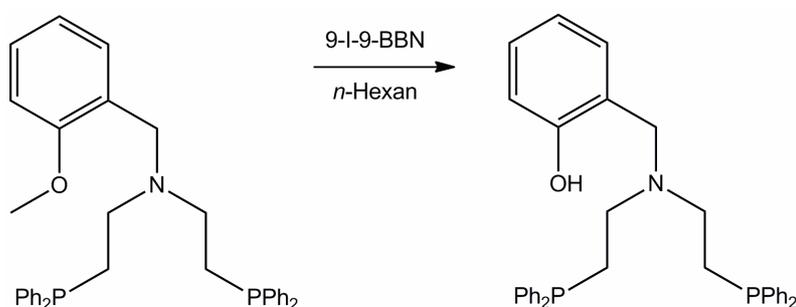
### 3.5.16 Synthese von [Fe(O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



Eine farblose Lösung aus 510 mg (909 μmol) O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> in 20 mL Acetonitril wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu einer farblosen Lösung aus 433 mg (909 μmol) [Fe(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 10 mL Acetonitril getropft. Der dunkelrote Reaktionsansatz wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und bei -40 °C über Nacht gelagert. Es wurde kein Feststoff erhalten, woraufhin die Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens i. Vak. eingengt und erneut bei -40 °C über Nacht gelagert wurde. Da kein Feststoff erhalten wurde, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene violette Feststoff wurde zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	F (%)
berechnet	55.18	5.07	6.13	16.62
gefunden	52.70	5.67	6.70	16.80
berechnet				
für $[\text{Fe}(\text{O}_{\text{Me}}\text{PhNP}_2)(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$	55.02	4.96	4.81	17.41

### 3.5.17 Synthese von 2-((Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)phenol, HOPhNP<sub>2</sub>

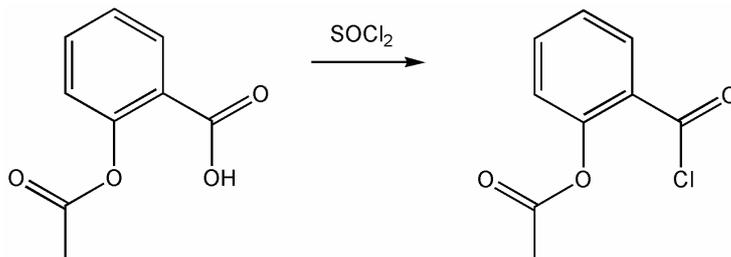


Es wurden 913 mg (1.63 mmol) O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> in 20 mL *n*-Hexan gelöst und 1.8 mL 1 M 9-I-9-BBN in *n*-Hexan unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung entfärbte. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und der Rückstand in 60 mL Diethylether aufgenommen. Die Zugabe von einer Lösung aus 0.32 mL (1.87 mmol) Ethanolamin in 1.5 mL THF bewirkte die Bildung eines farblosen Feststoffes, des 9-BBN-Ethanolamin-Addukts. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt ein gelbes Öl, das i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.77	6.44	2.56
gefunden	54.20	9.47	1.81

Eine Wiederholung der Synthese mit verlängerter Reaktionszeit von 5 d erbrachte kein besseres Ergebnis.

### 3.5.18 Synthese von Acetylsalicylsäurechlorid, $O_{Ac}Ph(COCl)$ <sup>[194]</sup>



Es wurden 5.0 g (0.028 mmol) Acetylsalicylsäure in 10.00 mL Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde abdestilliert. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, die i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.87 g (52 %)

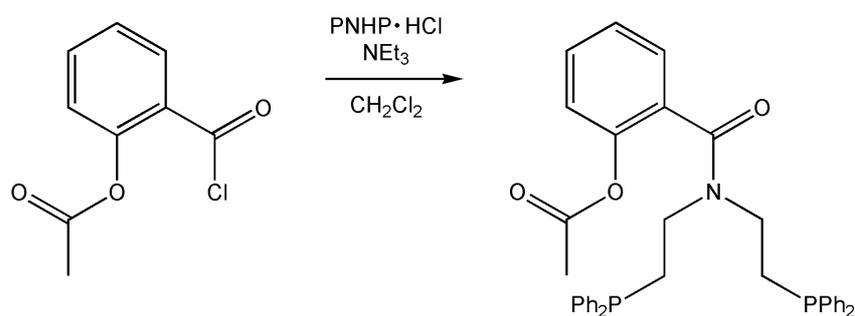
Chlorid-Analyse:	Cl (%)
berechnet	17.85
gefunden	12.35

Die Substanz hat innerhalb kurzer Zeit das Zinntöpfchen zersetzt, so dass keine Daten aus der Elementaranalyse erhalten werden konnten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.24 (dd, 1H, COCl-CH<sub>ortho</sub>, <sup>3</sup>J = 8.13 Hz, <sup>4</sup>J = 1.54 Hz), 7.71 (ddd, 1H, COCl-CH<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J = 7.49, 8.10 Hz, <sup>4</sup>J = 1.66 Hz), 7.44 (ddd, 1H, AcC-CH<sub>para</sub>, <sup>3</sup>J = 7.49, 8.01 Hz, <sup>4</sup>J = 1.21 Hz), 7.19 (dd, 1H, AcC-CH<sub>ortho</sub>, <sup>3</sup>J = 8.10 Hz, <sup>4</sup>J = 1.21 Hz), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 169.01$  (1C,  $\text{MeOCOPh}$ ),  $164.63$  (1C,  $\text{COCl}$ ),  $150.37$  (1C,  $\text{Ac-C}$ ),  $136.19$  (1C,  $\text{COCl-CH}_{\text{para}}$ ),  $134.19$  (1C,  $\text{COCl-CH}_{\text{ortho}}$ ),  $126.48$  (1C,  $\text{AcC-CH}_{\text{para}}$ ),  $126.40$  (1C,  $\text{COCl-C}$ ),  $126.26$  (1C,  $\text{AcC-CH}_{\text{ortho}}$ ),  $20.63$  (1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 3.5.19 Synthese von *N,N*-Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-2-acetoxybenzamid, $\text{O}_{\text{Ac}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$

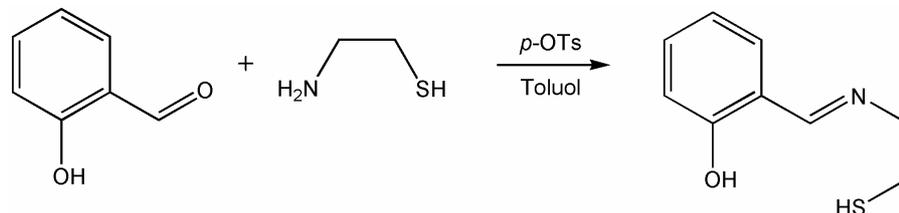


Zu einer farblosen Lösung aus 478 mg (1.00 mmol) PNHP·HCl in 20 mL Dichlormethan wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.65 mL Triethylamin gegeben und anschließend eine farblose Lösung aus 218 mg (1.10 mmol)  $\text{O}_{\text{Ac}}\text{Ph}(\text{COCl})$  in 3 mL Dichlormethan zugetropft. Der nun gelbe Reaktionsansatz wurde für 1 w bei 30 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit zweimal 10 mL 2 M HCl und einmal 10 mL 0.1 M NaOH. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene hellgelbe Öl 1 w i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	73.62	5.84	2.32
gefunden	70.18	6.56	2.53

Das gewünschte Produkt wurde nicht rein erhalten, es konnte auch nicht säulenchromatographisch isoliert werden. Die Wiederholung der Synthese ergab ebenfalls ein Produktgemisch.

### 3.5.20 Synthese von 2-(((2-Mercaptoethyl)imino)methyl)phenol, HOPhNSH

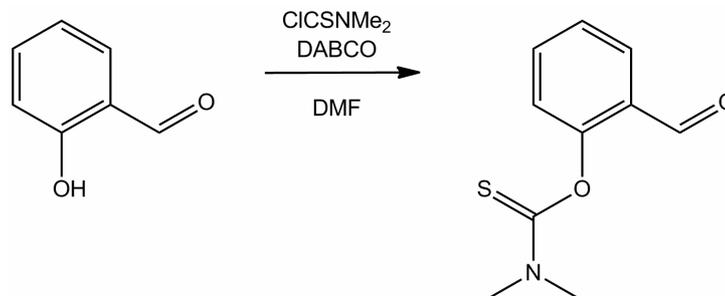


Zu einer Lösung aus 347 mg (4.51 mmol) Cysteamin in 50 mL Toluol wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 550 mg (4.51 mmol) Salicylaldehyd sowie eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und der gelbe Reaktionsansatz für 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	59.67	6.08	7.73	17.68
gefunden	62.10	6.79	7.09	15.75

MIR (KBr):  $\nu = 1632$  (C=N) cm<sup>-1</sup>.

### 3.5.21 Synthese von *O*-(2-Formylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{Th}Ph(CHO)$



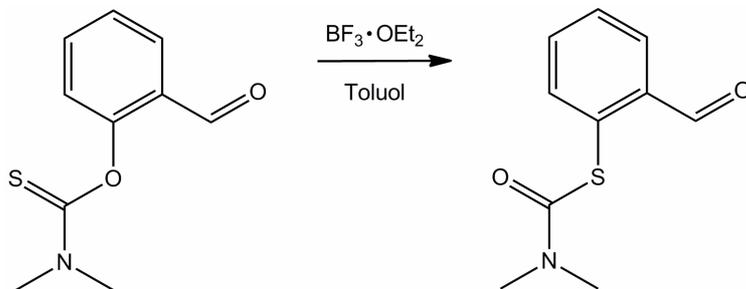
Zu einer gelben Suspension aus 3.00 g (25 mmol) Salicylaldehyd in 30 mL DMF wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 4.50 g (40.1 mmol) DABCO gegeben und die rote Lösung auf 35 °C erhitzt. Nach 15 min wurden 5.38 g (37.6 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid zugegeben und weitere 18 h bei 35 °C gerührt, wobei ein gelber Niederschlag entstanden ist. Zu dem Ansatz wurden 130 mL Wasser gegeben und auf 0 °C gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, fünfmal mit 100 mL Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.65 g (89 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	57.39	5.30	6.69	15.32
gefunden	56.63	5.21	7.04	15.76

MIR (KBr):  $\nu = 1692$  (C=O),  $1139$  (C=S) cm<sup>-1</sup>.

### 3.5.22 Synthese von *S*-(2-Formylphenyl)dimethylthiocarbamat, $S_{Th}Ph(CHO)$



Eine Lösung aus 1.6 g (7.6 mmol)  $O_{Th}Ph(CHO)$  in 100 mL Toluol wurde auf 60 °C erwärmt und unter  $N_2$ -Atmosphäre 1.1 mL (8.8 mmol) Trifluorboretherat langsam zugegeben. Nach weiteren 15 h Rühren bei 85 °C wurde die gelbe Lösung vom entstandenen braunen Öl dekantiert und fünfmal mit 200 mL Wasser gewaschen. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab einen hellgelben Feststoff, der i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	57.39	5.30	6.69	15.32
gefunden	54.79	5.24	5.78	12.03

## 4 Mononukleare Eisen-Komplexe mit NP<sub>2</sub>-Liganden

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der Koordinationseigenschaften der dargestellten Aminodiphosphin-Liganden PNHP und PNMeP an Fe(II)-Zentren (Abb. 4-1). Die erhaltenen Komplexe wurden mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und MÖßBAUER-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden die charakteristischen beobachteten Fe-Ligand-Schwingungen mit den mittels DFT berechneten verglichen.

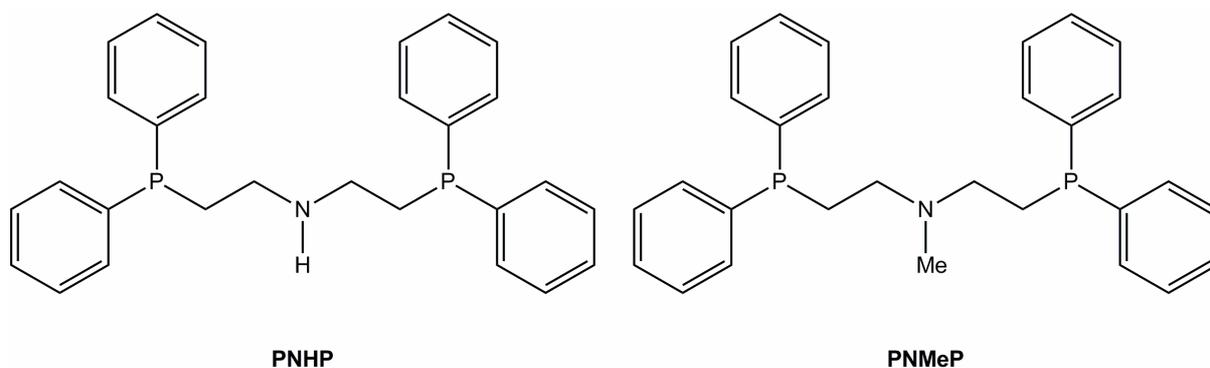


Abb. 4-1: Strukturformeln von den NP<sub>2</sub>-Liganden PNHP und PNMeP.

Es wurde zunächst der Fe(II)-Dichlorido-Komplex mit PNHP und Trimethylphosphin als Coligand hergestellt. Die durchgeführten Versuche, den entsprechenden Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex zu erhalten, führten jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Daher wurden Alternativrouten entwickelt. Wie in Kapitel 2.3.4.1 erläutert, weisen Eisen-N<sub>2</sub>-Phosphin-Komplexe mit Hydrid statt Halogenid *trans* zu dem N<sub>2</sub>-Liganden aufgrund der hohen  $\sigma$ -Donor- und fehlenden  $\pi$ -Donor-Eigenschaften eine höhere thermische Stabilität auf. Dementsprechend wurden ausgehend von dem Fe(II)-Dichlorido-Komplex Fe(II)-Hydrido-Komplexe mit unterschiedlichen Coliganden *trans* zu dem Hydrido-Ligand synthetisiert (Abb. 4-2). Die erhaltenen Komplexe wurden hinsichtlich einer Substitution des *trans*-Liganden durch N<sub>2</sub> weiter umgesetzt.

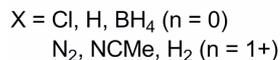
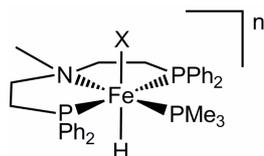


Abb. 4-2: Fe(II)-Hydrido-Komplexe mit unterschiedlichen *trans*-ständigen Coliganden.

Die Fe(II)-Hydrido-Komplexe wurden jedoch nicht mit PNHP als  $\text{NP}_2$ -Liganden präpariert, da das Proton am N-Atom mit den komplexen Hydriden Nebenreaktionen eingehen könnte. Der PNHP wurde folglich derivatisiert, indem das tertiäre Amin PNMeP hergestellt wurde, welches über eine Methylgruppe am N-Atom verfügt.

## 4.1 Synthese der PNHP- und PNMeP-Systeme

Die Liganden PNHP und PNMeP wurden aus Bis(2-chloroethyl)amin Hydrochlorid bzw. Bis(2-chloroethyl)methylamin Hydrochlorid und Lithiumdiphenylphosphid hergestellt (Abb. 4-3).<sup>[182]</sup> Die Koordination erfolgte an Eisen(II)-chlorid, wobei Trimethylphosphin zur koordinativen Absättigung hinzugegeben wurde. Der Komplex  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  wurde zunächst nach einer Variation von WIESLER *et al.* mit 0.25 Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid präpariert.<sup>[199]</sup> Da die Verbindung nicht in einer annehmbaren Ausbeute erhalten werden konnte, wurde dieser Komplex ebenso wie die anderen Hydrido-Komplexe nach einer Variation von BIANCHINI *et al.* synthetisiert.<sup>[200]</sup>

Zur Darstellung des Komplexes  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  wurde  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  mit einer stöchiometrischen Menge Lithiumtriethylborhydrid („Superhydrid“) zur Reaktion gebracht. Laut Literatur wird ebenfalls selektiv der Hydrido-Chlorido-Komplex erhalten, wenn ein großer Überschuss an Superhydrid zugegeben wird, hingegen die Zugabe von zwei oder mehr Äquivalenten Natriumborhydrid ausschließlich zu dem Hydrido-Borhydrido-Komplex führt.<sup>[200]</sup> Diese Komplexe,  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ , dienen ebenso wie  $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$  der Darstellung des Fe(II)- $\text{N}_2$ -Komplexes

[FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>). Der Fe(II)-Hydrido-Diwasserstoff-Komplex sollte dabei aus dem Fe(II)-Dihydrido-Komplex [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellt werden. Da der Diwasserstoff-Ligand ein sehr schwach gebundener Ligand ist, bietet er sich für Substitutionsreaktionen, z. B. mit Distickstoff oder Acetonitril, an.

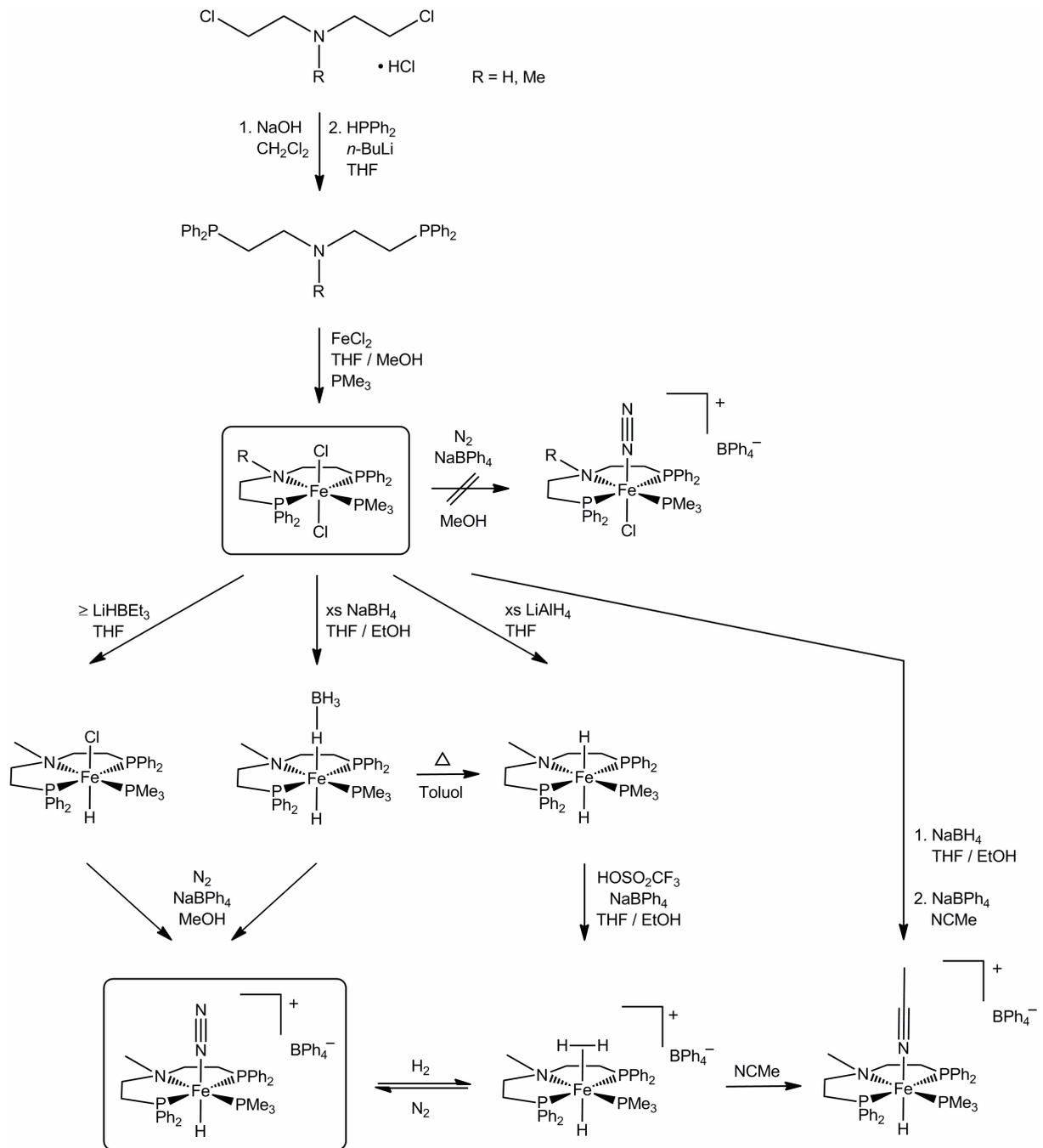


Abb. 4-3: Syntheschema zur Darstellung der NP<sub>2</sub>-Liganden PNHP und PNMeP, der Fe(II)-Dichlorido-Komplexe und die aus [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] resultierenden Fe(II)-Hydrido-Komplexe.

Schließlich wurde der Komplex  $[\text{FeH}(\text{NCMe})(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$  *in situ* aus  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  über  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  unter Ar-Atmosphäre in Acetonitril hergestellt. Der Fe(II)-Dihydrido-Komplex  $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  kann entweder aus  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  durch Zugabe eines großen Überschusses an Lithiumaluminiumhydrid gewonnen werden oder durch thermische Zersetzung des Fe(II)-Hydrido-Borhydrido-Komplexes  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ .

Schließlich wurde  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  mit Natriumbordeuterid umgesetzt, um den entsprechenden deuterierten Komplex  $[\text{FeD}(\text{BD}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  herzustellen.

## 4.2 Geometrische Isomere bei oktaedrischen Komplexen mit PNHP und PNMeP als Liganden

Bei der Koordination der  $\text{NP}_2$ -Liganden an Eisen(II)-chlorid sind aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten der räumlichen Anordnung der Liganden folgende geometrische Isomere von dem oktaedrischen Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PNRP})(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) denkbar.

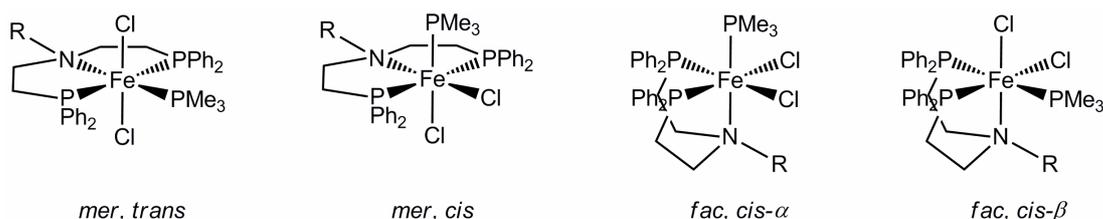


Abb. 4-4: Mögliche Isomere der Komplexe  $[\text{FeCl}_2(\text{PNRP})(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ).

Die tridentaten  $\text{NP}_2$ -Liganden PNHP und PNMeP können entweder meridional (*mer*) oder facial (*fac*) koordinieren und die unterschiedlichen Coliganden führen zu *trans*- und *cis*-Isomeren. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften der Liganden wird bei den hier vorliegenden möglichen Isomeren voraussichtlich die *mer,trans*-Form die bevorzugte sein, in der der  $\text{NP}_2$ -Ligand sowie  $\text{PMe}_3$  äquatorial und die Chlorido-Liganden axial binden und somit *trans* zueinander stehen.

Um das jeweilige Isomer identifizieren zu können, stehen unterschiedliche spektroskopische Hilfsmittel zur Verfügung. Die Schwingungsspektroskopie, insbesondere die FIR-Spektroskopie, gibt Hinweise auf die Fe-Cl-Schwingungen. Weitere Informationen liefert die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, da sich die P-Atome der Isomere in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden und somit unterschiedliche Kopplungsmuster erzeugen. Allerdings konnte die Methode bei diesen Komplexen nicht angewandt werden, da sie paramagnetisches Verhalten zeigen. Die aufschlussreichste Methode ist daher die Einkristallstrukturanalyse.

Ein System, an dem die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten von PNHP und PNMeP beobachtet wurden, das sich jedoch grundlegend von dem hier vorliegenden System unterscheidet, sind die von PORCHIA *et al.* hergestellten Rhenium(V)-Phenylimido-Komplexe.<sup>[201]</sup> Diese sind durch Substitution der monodentaten Triphenylphosphine in dem Präkursor-Komplex [Re(NPh)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zugänglich (Abb. 4-5). Des Weiteren wird ein Chlorido-Ligand abgespalten, welcher der neu gebildeten Komplexe als Gegenion dient.

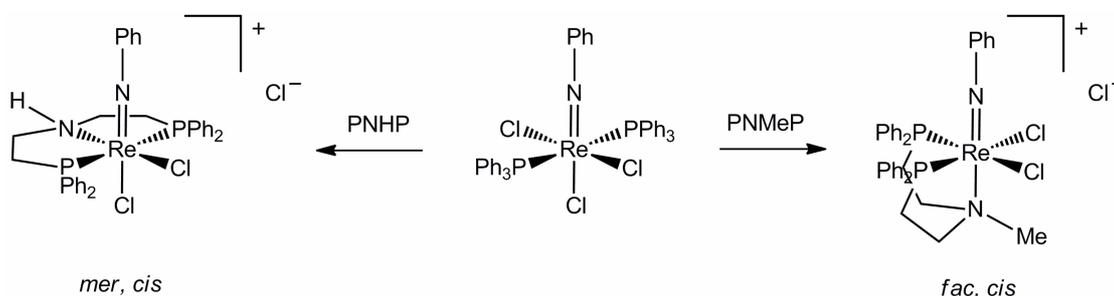


Abb. 4-5: Rhenium(V)-Phenylimido-Komplexe mit PNHP in der *mer*-Koordination und PNMeP in der *fac*-Koordination.

Die Stereoisomerie der gebildeten Komplexe  $[\text{ReCl}_2(\text{NPh})(\text{PNP})]^+$  (PNP = PNHP, PNMeP) wird dabei von dem Phenylimido-Liganden und von der Natur der Amingruppe bestimmt. Das im Vergleich weniger nucleophile sekundäre Amin-N in PNHP koordiniert in Gegenwart von anderen Nucleophilen (Chlorido-Liganden) bevorzugt äquatorial, so dass sich das *mer, cis*-Isomer bildet. Hingegen stärkere nucleophile Donoren wie das tertiäre Amin-N in PNMeP die Bindung *trans* zu dem Imido-Liganden und somit die Bildung der *fac, cis*-Form begünstigen. Letzteres wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Phenyl-Ringe der *cis* zueinander stehenden P-Donoren stabilisiert.

## 4.3 Charakterisierung der PNHP- und PNMeP-Systeme

Die spektroskopischen Untersuchungen der Liganden PNHP und PNMeP werden in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Im Folgenden werden die spektroskopischen Untersuchungen vorgestellt, die an den Fe(II)-Dichlorido-Komplexen vorgenommen wurden, gefolgt von denjenigen zur Charakterisierung der Fe(II)-Hydrido-Komplexe.

### 4.3.1 Spektroskopische Untersuchung von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)]

#### 4.3.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Von dem Komplex [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung blassgrüne Einkristalle erhalten werden. Der Komplex, dargestellt in Abb. 4-6, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die Phosphoratome des PNHP-Liganden und des PMe<sub>3</sub>-Liganden befinden sich in einer Ebene des Koordinationsoktaeders. Die vierte Position der äquatorialen Ebene wird durch den Amin-Stickstoff besetzt. Die Chlorido-Liganden sind axial angeordnet, so dass der Komplex als *mer,trans*-Isomer vorliegt.

Die Fe-N-Bindungslänge beträgt 2.264 Å (Tab. 4-1) und ist somit länger als für high-spin Fe(II)-Komplexe generell erwartet wird (~ 2.18 Å).<sup>[202]</sup> Die Fe-Cl-Bindungslängen sind mit 2.4117 und 2.3767 Å ebenfalls etwas länger als beobachtet (~ 2.34 - 2.36 Å).<sup>[147, 203, 204]</sup> Die Fe-P-Abstände liegen in dem normalen Bereich für high-spin Fe(II)-Komplexe (~ 2.27 - 2.67 Å), wobei der sterische Anspruch des koordinierten tridentaten Liganden an das Eisenzentrum zu einer Verlängerung der Fe-P<sub>PPH<sub>2</sub></sub>-Abstände von 2.6002 und 2.6079 Å gegenüber dem Fe-P<sub>PMe<sub>3</sub></sub>-Abstand von 2.4963 Å führt.<sup>[147, 203, 205]</sup> Deutlich wird dies ebenfalls beim Vergleich der Fe-P<sub>PPH<sub>2</sub></sub>-Bindungslängen von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] und [FeCl<sub>2</sub>(PNMeP)] (Abb. 4-9 und Tab. 4-3), dessen Fe-P-Abstände 2.4431 und 2.4324 Å betragen. Bei diesem Komplex ist der Ligand PNMeP bi- und nicht tridentat koordiniert.

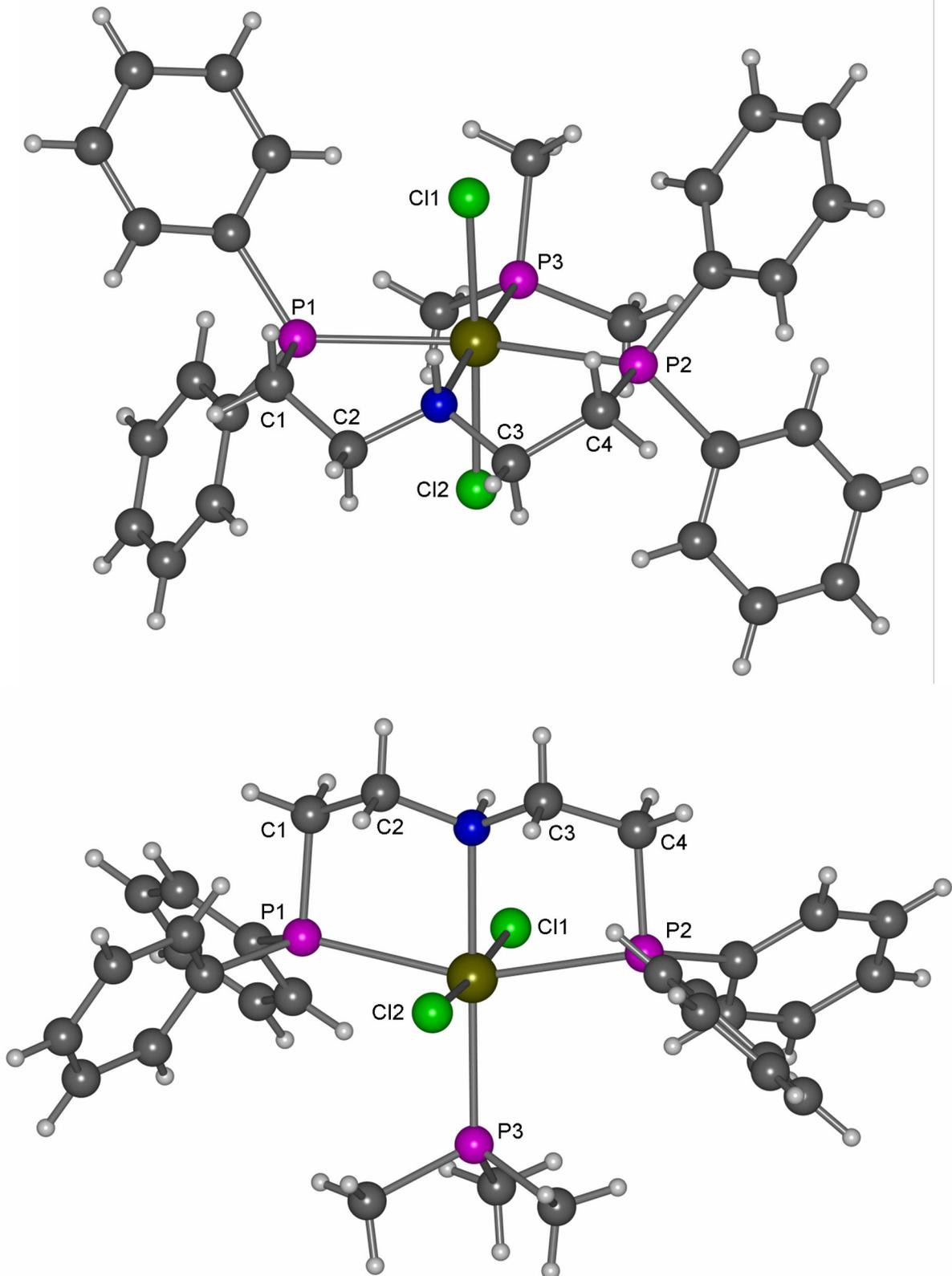


Abb. 4-6: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)]. Olivgrün: Eisen, magenta: Phosphor, blau: Stickstoff, grün: Chlor, grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe(1)-N(1)	2.264(2)	N(1)-Fe(1)-Cl(2)	89.35(7)
Fe(1)-Cl(1)	2.4117(9)	N(1)-Fe(1)-Cl(1)	85.65(7)
Fe(1)-Cl(2)	2.3767(10)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	174.95(3)
Fe(1)-P(1)	2.6002(11)	N(1)-Fe(1)-P(3)	177.09(8)
Fe(1)-P(2)	2.6079(11)	Cl(2)-Fe(1)-P(3)	87.94(3)
Fe(1)-P(3)	2.4963(9)	Cl(1)-Fe(1)-P(3)	97.07(3)
		N(1)-Fe(1)-P(1)	79.67(8)
		Cl(2)-Fe(1)-P(1)	90.04(4)
		Cl(1)-Fe(1)-P(1)	88.34(4)
		P(3)-Fe(1)-P(1)	101.40(4)
		N(1)-Fe(1)-P(2)	79.18(8)
		Cl(2)-Fe(1)-P(2)	92.08(4)
		Cl(1)-Fe(1)-P(2)	87.71(4)
		P(3)-Fe(1)-P(2)	99.84(3)
		P(1)-Fe(1)-P(2)	158.71(3)

Tab. 4-1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ .

Für die N-Fe- $\text{P}_{\text{PPH}_2}$ -Bindungswinkel wurden  $79.18$  und  $79.67^\circ$  ermittelt. Dementsprechend sind die  $\text{P}_{\text{PMe}_3}$ -Fe- $\text{P}_{\text{PPH}_2}$ -Bindungswinkel von  $99.84$  und  $101.4^\circ$  größer als  $90^\circ$ .

### 4.3.1.2 MÖßBAUER-Spektroskopie

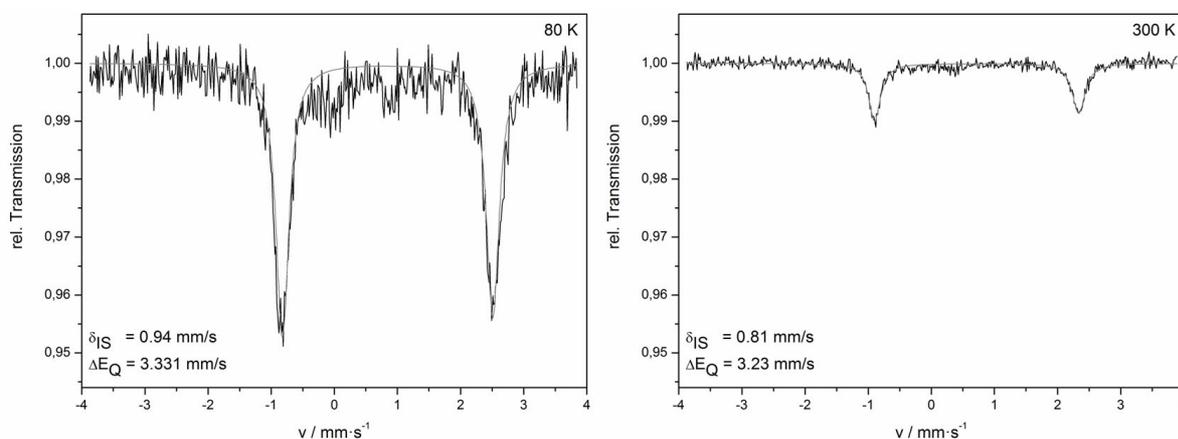


Abb. 4-7: MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Die MÖßBAUER-Spektren von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] weisen jeweils ein Dublett mit einer Isomeriewerschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.94$  bzw.  $0.81$  mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 3.331$  bzw.  $3.23$  mm/s auf. Diese Parameter entsprechen einem high-spin Fe(II)-Komplex.

### 4.3.1.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten Schwingungsspektren von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] sind in Abb. 4-8 gezeigt. Die dazugehörigen Frequenzen sind in Tab. 4-2 aufgeführt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen. Der Vergleich der Schwingungsspektren zeigt eine gute Übereinstimmung der FIR-, MIR- und RAMAN-Spektren, wobei die Frequenzen tendenziell zu hoch berechnet wurden. Die N-H-Schwingungsmode erscheint relativ intensiv im experimentellen MIR-Spektrum bei  $3223$  cm<sup>-1</sup>, wobei deren Frequenz auf  $3421$  cm<sup>-1</sup> berechnet wird. Der Bereich von  $2851 - 3073$  cm<sup>-1</sup>, berechnet auf  $2966 - 3192$  cm<sup>-1</sup>, ist sowohl im MIR- als auch im RAMAN-Spektrum durch C-H-Streckschwingungen geprägt. Das experimentelle MIR-Spektrum weist weiterhin aromatische Ober- und Kombinationsschwingungen bei  $1811 - 1966$  cm<sup>-1</sup> auf. Die C=C-Streckschwingungen sind erwartungsgemäß bei  $1571$  ( $1615$ ) und  $1586$  ( $1625$ ) cm<sup>-1</sup> zu finden, wobei letztere sehr intensiv im experimentellen RAMAN-Spektrum sichtbar wird. Bei den charakteristischen Banden des Diphenylphosphin-Liganden bei  $1434$  und  $1482$  cm<sup>-1</sup>, die laut DFT-Rechnungen bei  $1486$  und  $1534$  cm<sup>-1</sup> erwartet werden, handelt es sich hauptsächlich um C-H-Biegeschwingungen und C=C-Streckschwingungen der Aromaten. In dem Bereich von  $1182 - 1329$  cm<sup>-1</sup> ( $1186 - 1386$  cm<sup>-1</sup>) befinden sich C-H-Biege- und C-H-Drehschwingungen. Bei der Bande bei  $1093$  cm<sup>-1</sup> ( $1100$  cm<sup>-1</sup>) handelt es sich um eine Kombination aus C-C- und N-C-Streckschwingungen sowie C-H-Biegeschwingungen der Phenylringe. Unterhalb dessen werden in dem Bereich von  $824 - 1028$  cm<sup>-1</sup> ( $858 - 1053$  cm<sup>-1</sup>) C-H- und C=C-Biegeschwingungen sowie NCH-Drehschwingungen und C=C-Streckschwingungen (Ringatmung) angeregt, wobei letztere bei  $998$  cm<sup>-1</sup> ( $1025$  cm<sup>-1</sup>) im experimentellen RAMAN-Spektrum die intensivste Bande darstellt. Bei  $695$  und  $740$  cm<sup>-1</sup> befinden sich zwei intensive Banden, die charakteristisch für einen monosubstituierten Aromaten sind.

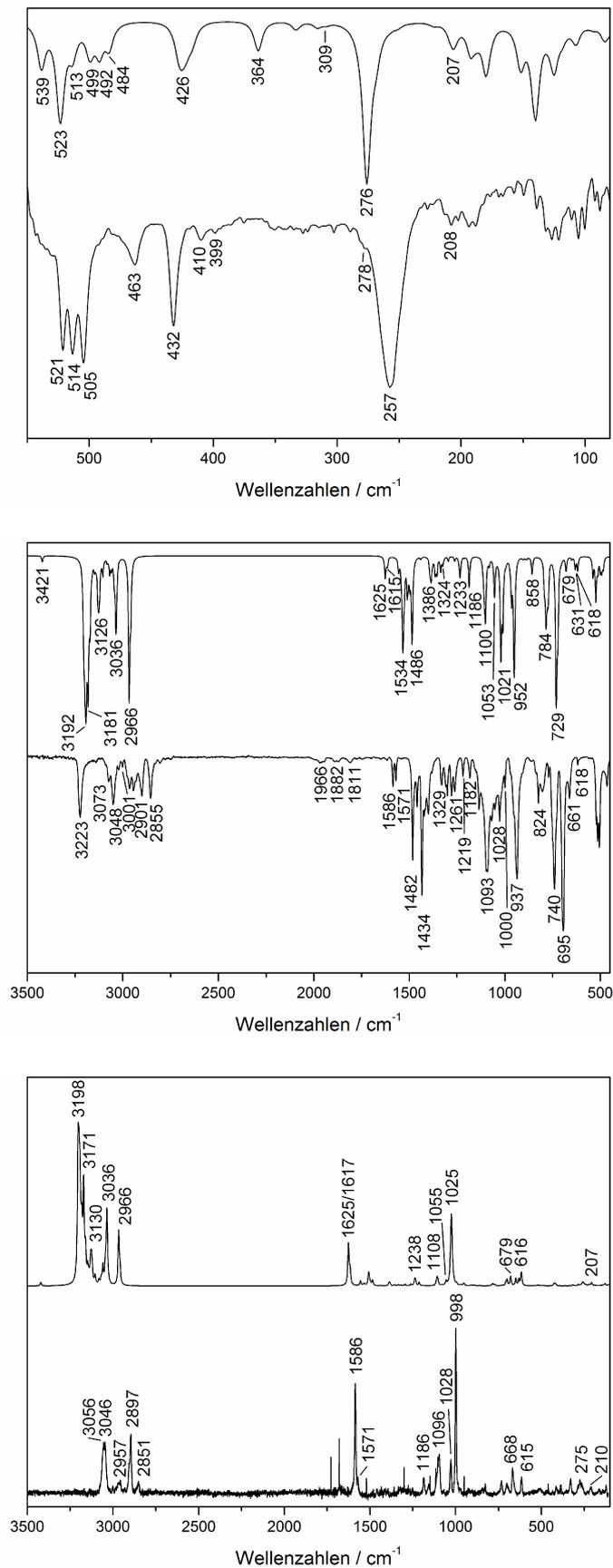


Abb. 4-8: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeCl_2(PMe_3)(PNHP)]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und Resonanz-RAMAN-Spektren (**unten**, Anregungswellenlänge = 514.5 nm).

IR / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	RAMAN / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	Schwingung
208 (207)	210 (207)	ν <sub>s</sub> (Fe-Cl)
257 (276)	275 (/)	ν <sub>as</sub> (Fe-Cl)
278 (284)	--	ν (Fe-N)
? (309)	--	ν (Fe-P <sub>PMe3</sub> )
? (364)	--	δ (Fe-N-C)
399, 410, 432 (426 bzw. 415-428)	--	δ (P-C-C) + γ (C=C=C) + δ (Fe-P-C)
463 (484, 492)	--	δ (N-C-C)
505, 514, 521 (499, 513, 523, 539)	--	γ (C=C=C)
--	615 (616)	ν (P <sub>PMe3</sub> -C)
618 (618, 631)	615 (618, 631)	ν (P <sub>PPh2</sub> -C)
661 (679)	668 (679)	ν (P <sub>PMe3</sub> -C)
695, 740 (729, 784)	--	γ (C-H <sub>Ph</sub> )
824 (858)	--	δ (C-H <sub>CH2</sub> , „rocking“)
937 (952)	--	δ (C-H <sub>CH2</sub> ) + γ (N-C-H)
--	998 (1025)	ν (C=C, Ringatmung)
1000 (1021)	--	δ (C-H <sub>CH3</sub> )
1028 (1053)	1028 (1055)	δ (C=C=C)
1093 (1100)	1096 (1108)	ν (N-C <sub>CH2</sub> /C <sub>CH2</sub> -C <sub>CH2</sub> ) + δ (C-H <sub>Ph</sub> ) δ (C-H <sub>Ph</sub> , RAMAN)
1182 (1186)	--	γ (C-H <sub>CH2</sub> )
1219 (1233)	1186 (1238)	δ (C-H <sub>Ph</sub> ) + γ (C-H <sub>CH2</sub> )
1261-1329 (1324-1386)	--	ν (C=C) + γ (C-H <sub>CH2</sub> /C-H <sub>CH3</sub> ) + δ (C-H <sub>Ph</sub> )
1434 (1486)	--	δ (C-H <sub>Ph</sub> )
1482 (1534)	--	δ (N-H) + δ (C-H <sub>CH2</sub> /C-H <sub>Ph</sub> ) + ν (C=C)
1571, 1586 (1615, 1625)	1571, 1586 (1617, 1625)	ν (C=C)
1811-1966 (/)	--	Ober- und Kombinations- schwingungen der Aromaten
2855 (2966)	2851 (2966)	ν (C-H <sub>CH2</sub> )
2901 (3036)	2897 (3036)	ν (C-H <sub>CH3</sub> )
3001 (3126)	2957 (3130)	ν (C-H <sub>CH3</sub> )
3048, 3073 (3181, 3192)	--	ν (C-H <sub>Ph</sub> )
3001 (3126)	3046, 3056 (3171, 3198)	ν (C-H <sub>Ph</sub> )
3223 (3421)	--	ν (N-H)

Tab. 4-2: Beobachtete Frequenzen des Komplexes [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten. Die Schwingungsformen werden mit folgenden Symbolen gekennzeichnet: ν = Valenzschwingung und Deformationsschwingungen *in plane* (δ = Biegeschwingung) und *out of plane* (γ = Drehschwingung).

Es handelt sich dabei um C-H-Drehschwingungen, die laut Rechnungen bei 729 und 784  $\text{cm}^{-1}$  erwartet werden. Die P-C-Streckschwingungen des Liganden sind mit geringer Intensität zwischen 615 und 668  $\text{cm}^{-1}$  sowohl im IR- als auch im RAMAN-Spektrum zu beobachten. Dies wird ebenfalls durch die Rechnungen für den Bereich von 616 - 679  $\text{cm}^{-1}$  vorausgesagt. Weitere charakteristische Ligand-Schwingungen finden sich in Form von C=C-Drehschwingungen bei 505 - 521  $\text{cm}^{-1}$  wieder, die auf 499 - 539  $\text{cm}^{-1}$  berechnet werden. Die NCC-Biegeschwingungen werden auf 484 und 492  $\text{cm}^{-1}$  berechnet und der breiten Bande bei 463  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet. Die berechneten Frequenzen für die PCC- und FePC-Biegeschwingungen liegen bei 415 - 428  $\text{cm}^{-1}$  und sind als eine breite Bande bei 426  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diesen können die Banden im experimentellen FIR-Spektrum bei 432, 410 und eventuell 399  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. In dem Bereich von 284 - 364  $\text{cm}^{-1}$  werden die Frequenzen für die Fe-N- und Fe-P-Streckschwingungen sowie für die FeNC-Biegeschwingung berechnet, wobei sich die Bande bei 284  $\text{cm}^{-1}$  unter derjenigen bei 276  $\text{cm}^{-1}$  befindet. An dieser Stelle kann aufgrund der Vielzahl von Banden mit sehr geringer Intensität in dem experimentellen Spektrum keine Zuordnung getroffen werden. Die intensivste Bande wird sowohl im berechneten als auch im experimentellen FIR-Spektrum von der asymmetrischen Fe-Cl-Streckschwingung hervorgerufen, die bei 257 (276)  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Die symmetrische Fe-Cl-Streckschwingung wird auf 208 (207)  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt. Im RAMAN-Spektrum sind diese Schwingungen bei 275 und 210  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

### 4.3.2 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$

#### 4.3.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  wurden hellblaue Einkristalle von  $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$  erhalten. Wider Erwarten ist der Trimethylphosphin-Coligand nicht mehr koordiniert, ebenso wie der Amin-Stickstoff von PNMeP. Der Komplex, dargestellt in Abb. 4-9, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die drei N-gebundenen Kohlenstoffatome sind im Kristall fehlgeordnet.

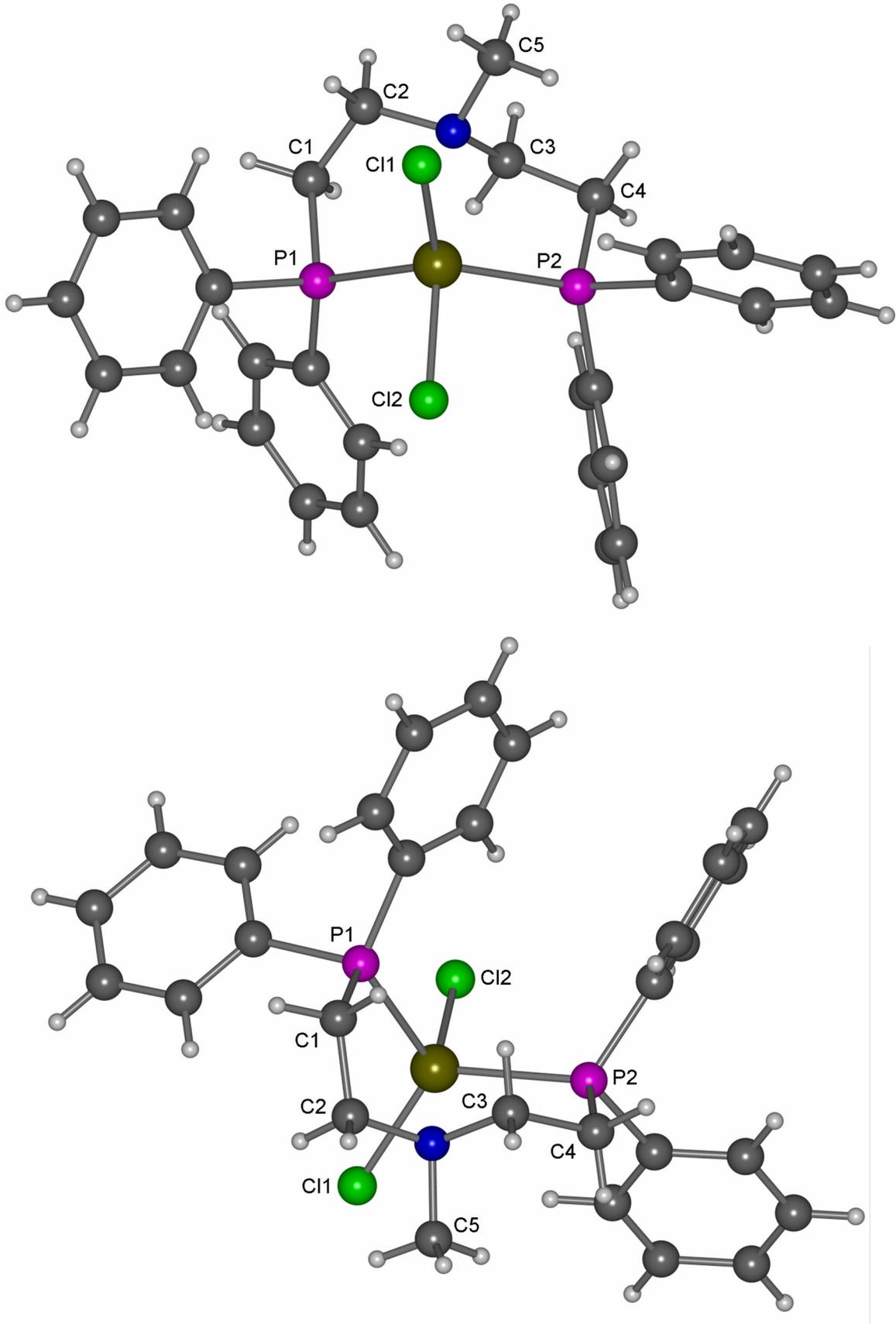


Abb. 4-9: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von  $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$ . Olivgrün: Eisen, magenta: Phosphor, blau: Stickstoff, grün: Chlor, grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff.

Bindungslänge / Å		Bindungswinkel / °	
Fe(1)-Cl(1)	2.2708(6)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	106.52(2)
Fe(1)-Cl(2)	2.3013(5)	Cl(1)-Fe(1)-P(2)	121.63(2)
Fe(1)-P(1)	2.4431(5)	Cl(2)-Fe(1)-P(2)	96.999(19)
Fe(1)-P(2)	2.4324(5)	Cl(1)-Fe(1)-P(1)	118.21(2)
		Cl(2)-Fe(1)-P(1)	98.379(19)
		P(2)-Fe(1)-P(1)	109.715(18)

Tab. 4-3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [FeCl<sub>2</sub>(PNMeP)].

Das Eisenzentrum bildet mit den beiden Phosphoratomen des PNMeP-Liganden sowie den beiden Chlorido-Liganden einen verzerrten Tetraeder. Die Fe-Cl-Abstände betragen 2.2708 sowie 2.3013 Å und die Fe-P-Abstände 2.4431 sowie 2.4324 Å (Tab. 4-3) und sind somit kürzer als die Fe-Cl-/ bzw. Fe-P-Abstände von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] (4.3.1.1). Der Winkel, der von den beiden Phosphoratomen und dem Eisen aufgespannt wird, beträgt 109.715 Å und entspricht somit annähernd einem idealen Tetraederwinkel. Die Cl(1)-Fe-P-Winkel sind mit 118.21° bzw. 121.63° größer und die Cl(2)-Fe-Cl(1)/P(1)/P(2)-Winkel dementsprechend kleiner als 109.5°. Vermutlich ist der Achtring, der von dem PNMeP-Liganden mit dem Eisen gebildet wird, für die Verzerrung der Koordinationsgeometrie verantwortlich.

Die Komplexe [MCl<sub>2</sub>(PNMeP)] (M = Co, Fe) sind literaturbekannt, wobei von dem Cobalt-Komplex eine Kristallstruktur erhalten wurde, die ebenfalls einen verzerrten Tetraeder offenbart.<sup>[206]</sup>

Bei den Komplexen [Fe(X)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (X = Cl, Br, I) zeigte sich, dass sich nur mit überschüssigem PMe<sub>3</sub> Kristalle abscheiden.<sup>[207]</sup> Dabei ließen sich diejenigen mit X = Cl, Br jedoch nicht isolieren, da sie oberhalb von -20 °C bereits PMe<sub>3</sub> abgeben. Gemäß dem Gleichgewicht, gezeigt in Abb. 4-10, wurden ebenfalls Kristallisationsansätze mit überschüssigem Trimethylphosphin bei -40 °C gelagert.

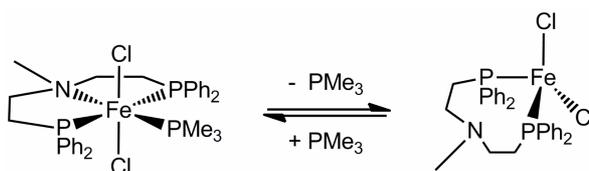


Abb. 4-10: Gleichgewicht zwischen oktaedrischem und tetraedrischem Fe(II)-Dichlorido-PNMeP-Komplex, abhängig von dem Coliganden Trimethylphosphin.

Diese ergaben farblose Kristalle, die zwar messbar waren, sich jedoch nicht als der erwartete oktaedrische Komplex [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] herausstellten. Es handelte sich um ein nicht weiter identifiziertes Zersetzungsprodukt. Daher konnten die aus der Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie erhaltenen Ergebnisse nicht kristallographisch bestätigt werden.

### 4.3.2.2 MÖßBAUER-Spektroskopie

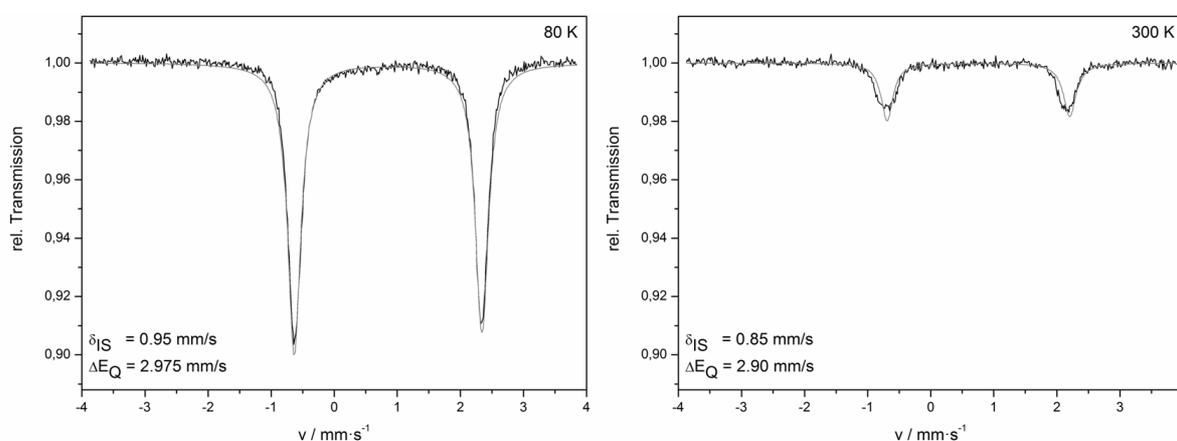


Abb. 4-11: MÖßBAUER-Spektren von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)], gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Die MÖßBAUER-Spektren von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] weisen jeweils ein Dublett auf, welches charakteristisch für einen high-spin Fe(II)-Komplex ist. Die Isomerieverschiebung beträgt  $\delta_{IS} = 0.95$  bzw.  $0.85$  mm/s und ist damit nahezu identisch mit der von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] (Abb. 4-7). Die Quadrupolaufspaltung ist mit  $\Delta E_Q = 2.975$  bzw.  $2.90$  mm/s ca.  $0.35$  mm/s kleiner als die von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)].

### 4.3.2.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten Schwingungsspektren von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] sind in Abb. 4-12 dargestellt. Die zugehörigen Frequenzen sind in Tab. 4-4 aufgeführt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen.

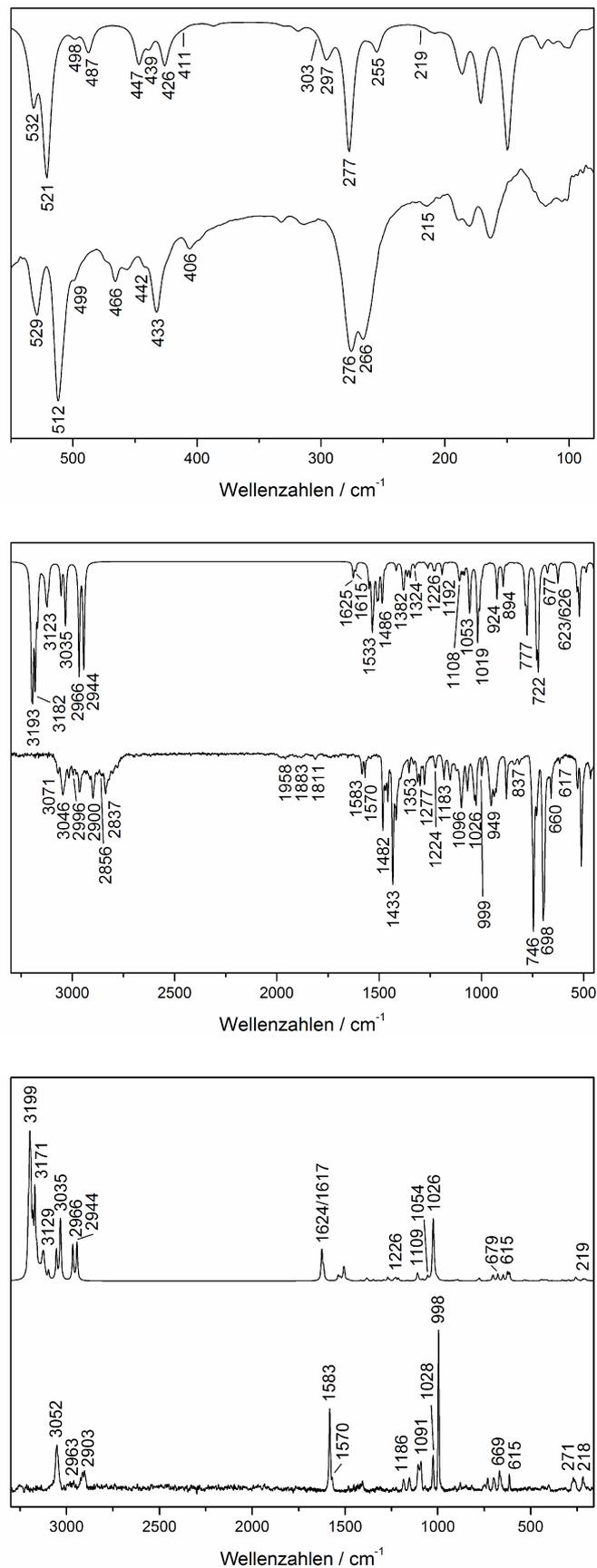


Abb. 4-12: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeCl_2(PMe_3)(PNMeP)]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und Resonanz-RAMAN-Spektren (**unten**, Anregungswellenlänge = 514.5 nm).

IR / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	RAMAN / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	Schwingung
215 (219)	218 (219)	ν <sub>s</sub> (Fe-Cl)
? 266 (255)	--	ν (Fe-N)
266, 276 (277)	271 (/)	ν <sub>as</sub> (Fe-Cl)
276 (297)	--	δ (Fe-N-C)
? (303)	--	ν (Fe-P <sub>PMe3</sub> )
406 (411-419)	--	δ (P-C-C) + γ (C=C=C)
433 (426, 439)	--	δ (Fe-P-C)
442, 466 (447, 487)	--	δ (N-C-C)
499, 512, 529 (498, 521, 532)	--	γ (C=C=C)
--	615 (615)	ν (P <sub>PMe3</sub> -C)
617 (623, 626)	615 (623, 626)	ν (P <sub>PPh2</sub> -C)
660 (677)	669 (677)	ν (P <sub>PMe3</sub> -C)
698, 746 (722, 777)	--	γ (C-H <sub>Ph</sub> )
837 (894)	--	δ (C-H <sub>CH2</sub> , „rocking“) + ν (N-C <sub>CH3</sub> )
949 (924)	--	δ (C-H <sub>CH2</sub> )
--	998 (1026)	ν (C=C, Ringatmung)
999 (1019)	--	δ (C-H <sub>CH3</sub> )
1026 (1053)	1028 (1054)	δ (C=C=C)
1026 (1058)	--	ν (N-C <sub>CH2</sub> /C <sub>CH2</sub> -C <sub>CH2</sub> ) + δ (C-H <sub>NCH3</sub> )
1096 (1008)	1091 (1109)	δ (C-H <sub>Ph</sub> )
1183 (1192)	--	γ (C-H <sub>CH2</sub> ) + δ (C-H <sub>NCH3</sub> )
1224 (1226)	1186 (1226)	δ (C-H <sub>Ph</sub> ) + γ (C-H <sub>CH2</sub> )
1277-1353 (1324-1382)	--	ν (C=C) + γ (C-H <sub>CH2</sub> /C-H <sub>CH3</sub> ) + δ (C-H <sub>Ph</sub> )
1433 (1486)	--	δ (C-H <sub>Ph</sub> )
1482 (1533)	--	δ (C-H <sub>CH2</sub> /C-H <sub>Ph</sub> ) + ν (C=C) + δ (C-H <sub>NCH3</sub> )
1570, 1583 (1615, 1625)	1570, 1583 (1617, 1624)	ν (C=C)
1811-1958 (/)	--	Ober- und Kombinations- schwingungen der Aromaten
2837 (2944)	2903 (2944)	ν (C-H <sub>CH2</sub> )
2856 (2966)	2914 (2966)	ν (C-H <sub>NCH3</sub> )
2900 (3035)	2924 (3035)	ν (C-H <sub>CH3</sub> )
2996 (3123)	2963 (3129)	ν (C-H <sub>CH3</sub> )
3046, 3071 (3182, 3193)	--	ν (C-H <sub>Ph</sub> )
--	3052 (3171, 3198)	ν (C-H <sub>Ph</sub> )

Tab. 4-4: Beobachtete Frequenzen des Komplexes [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten. Die Schwingungsformen werden mit folgenden Symbolen gekennzeichnet: ν = Valenzschwingung und Deformationsschwingungen *in plane* (δ = Biegeschwingung) und *out of plane* (γ = Drehschwingung).

Der Vergleich der Schwingungsspektren zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der FIR-, MIR- und RAMAN-Spektren und eine große Ähnlichkeit zu den Spektren von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  (Abb. 4-8). Unterschiede zeigen sich beispielsweise in den FIR-Spektren in dem Bereich von  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Die berechneten Frequenzen der Fe-N-Streckschwingung und der FeNC-Biegeschwingung werden niedriger als für  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  auf  $255$  und  $297 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die Schwingungen im experimentellen FIR-Spektrum können diesen jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie möglicherweise von den breiten Banden bei  $266$  und  $276 \text{ cm}^{-1}$  verdeckt werden. Letztere können der asymmetrischen Fe-Cl-Streckschwingung zugeordnet werden, die auf  $277 \text{ cm}^{-1}$  berechnet wird. Die Fe-Cl-Bande verschiebt sich von  $257 \text{ cm}^{-1}$  in  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  auf  $266$  und  $276 \text{ cm}^{-1}$  in  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ . Das Auftreten von zwei statt der erwarteten einen Bande kann nicht auf die symmetrische Fe-Cl-Streckschwingung zurückgeführt werden, da diese eine geringere Intensität als die Bande der asymmetrischen Fe-Cl-Streckschwingung aufweist und auf  $215$  ( $219$ )  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt wird. Im experimentellen RAMAN-Spektrum sind die Fe-Cl-Streckschwingungen bei  $271$  und  $218 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Ein möglicher Grund für das Vorhandensein von zwei Schwingungen ähnlicher Intensität wäre, dass sich die Komplexe  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  hinsichtlich der Ligandenkoordination unterscheiden und  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  entweder als *mer,cis*-Isomer oder als *fac,cis- $\beta$* -Isomer vorliegt (Abb. 4-4). Allerdings zeigt der Vergleich der experimentellen RAMAN-Spektren von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  (Abb. 4-8, unten) nur eine geringfügige Änderung in dem entsprechenden Bereich, was auf die gleiche Geometrie der Komplexe hindeutet. Dementsprechend führte vermutlich ein Festkörpereffekt zu dem Aufspalten der Fe-Cl-Bande. Des Weiteren sind in dem Bereich von  $406 - 466 \text{ cm}^{-1}$  ( $411 - 487 \text{ cm}^{-1}$ ) die PCC-, FePC- und NCC-Biegeschwingungen zu beobachten. Die C=C-Biegeschwingungen der Diphenylphosphin-Liganden befinden sich in dem Bereich von  $499 - 529 \text{ cm}^{-1}$  ( $498 - 532 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 4.3.3 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$

#### 4.3.3.1 NMR-Spektroskopie

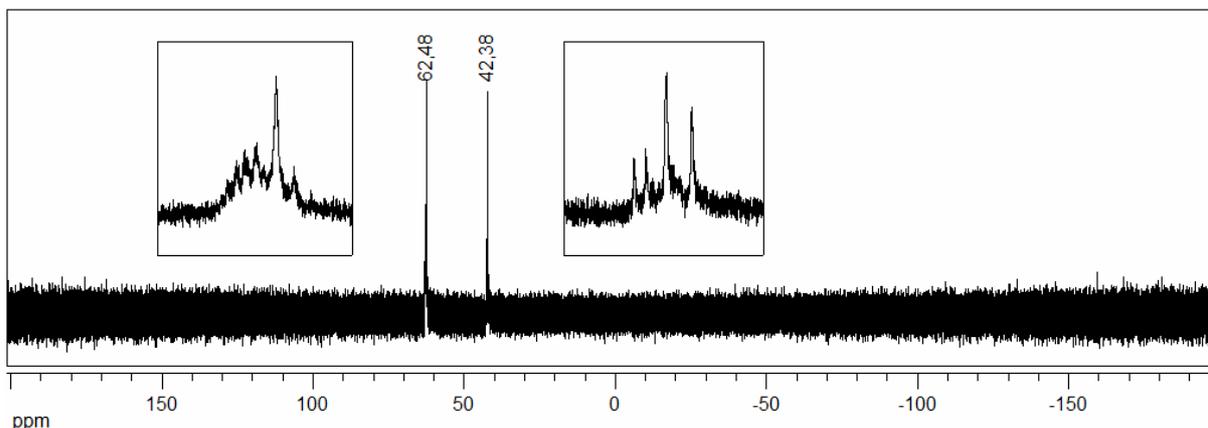


Abb. 4-13:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ .

In dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  sind zwei Signalgruppen bei 62.48 ppm und 42.38 ppm zu beobachten. Allerdings ist kein definiertes Kopplungsmuster zu erkennen.

Die Signale der  $\text{PPh}_2$ -Gruppen von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{NP}^{\text{Ph}}_3)]^+$  (*GEORGE 1*) erscheinen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 65.9 ppm und 53.0 ppm.<sup>[135]</sup> Die koordinierten  $\text{PMe}_3$ -Liganden von  $[\text{FeHCl}(\text{PMe}_3)_4]$  erzeugen Signale bei 41.0 ppm, 19.1 ppm und 11.1 ppm.<sup>[207]</sup> Anhand dieser Beispiele lässt sich vermuten, dass die Signale bei 62.48 ppm von koordinierten  $\text{PPh}_2$ -Gruppen stammen und die Signale bei 42.38 ppm koordinierten  $\text{PMe}_3$ -Gruppen zugehörig sind. Demnach liegen mehrere Komplexe nebeneinander vor, deren Signale sich überlagern.

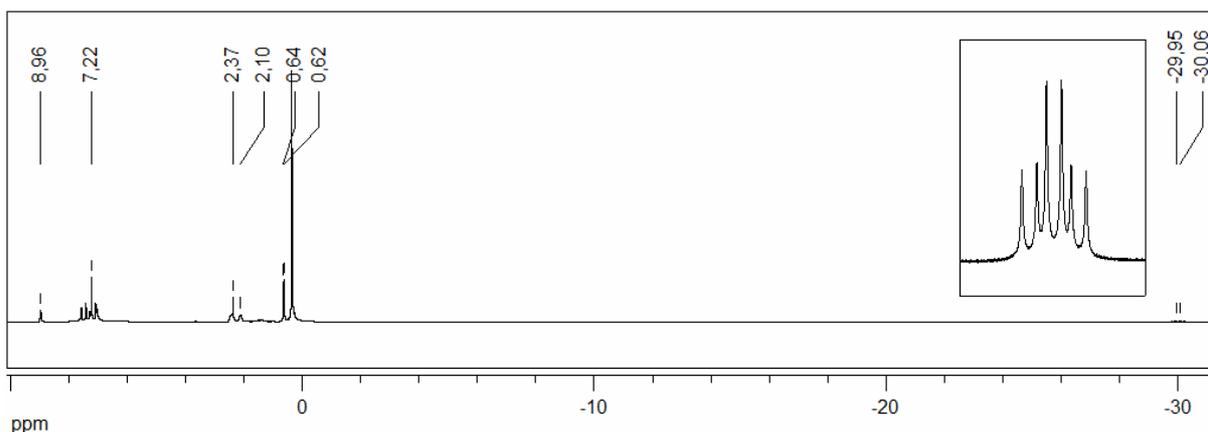


Abb. 4-14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ .

In dem zugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum befindet sich das Signal des Hydrido-Liganden von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] weit hochfeldverschoben bei -30.01 ppm und besitzt drei J-Kopplungen in Höhe von 40.60 Hz, 66.99 Hz sowie 66.90 Hz. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein Dublett vom Triplett.

Die Signale der Hydrido-Liganden von [FeH(N<sub>2</sub>)(NP<sup>Ph</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**GEORGE 1**) und [FeH(N<sub>2</sub>)(NP<sup>Pr</sup><sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (**PETERS 1**) sind ebenfalls jeweils als Dublett vom Triplett im Hochfeld bei -7.5 ppm und -8.77 ppm zu beobachten (gemessen in THF).<sup>[135, 142]</sup> Die <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplungen betragen 65.7 Hz und 41.7 Hz (**GEORGE 1**) sowie 74.1 Hz und 38.1 Hz (**PETERS 1**), wobei die größere jeweils den *cis*-Kopplungen zugeordnet werden konnte und die kleinere der *trans*-Kopplung. Das lässt vermuten, dass es sich bei den hier beobachteten Kopplungen um zwei *cis*-<sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplungen und eine *trans*-<sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplung handelt, was eine *mer,trans*-Form des Komplexes ausschließen würde (Abb. 4-4).

Des Weiteren befindet sich das Multiplett der aromatischen Protonen bei 7.22 ppm und hat sich im Vergleich zu dem freien Liganden nicht verschoben. Das ist ebenfalls der Fall für die Signale der Ethylbrücken, die bei 2.37 ppm sowie 2.10 ppm wiederzufinden sind. Die Methylprotonen des PMe<sub>3</sub>-Liganden erzeugen ein Dublett bei 0.63 ppm mit einer <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplung von 8.26 Hz. Das Singulett des Methylsubstituenten des PNMeP ist mit einer Signallage von 8.96 ppm auffällig stark tieffeldverschoben. Die Verschiebung wird vermutlich durch den Anteil an paramagnetischer Verbindung verursacht (Abb. 4-15). Neben dem high-spin Zustand mit maximal möglicher Anzahl ungepaarter Elektronen (S = 2) wäre noch ein sogenannter intermediate-spin Zustand mit S = 1 denkbar. Allerdings ist diese Spinkonfiguration für ein d<sup>6</sup>-Ion im oktaedrischen Ligandenfeld, ohne Berücksichtigung von Verzerrungen in der Koordinationsgeometrie, nicht erlaubt.<sup>[208]</sup> Es existieren einige sechsfach-koordinierte Fe(II)-Systeme, bei denen die Beteiligung eines Triplett-Zustands postuliert wurde, dies jedoch in keinem der Fälle eindeutig bewiesen werden konnte.<sup>[209]</sup> Oftmals stellten sich die Systeme als salzartige Spezies heraus, die sich aus einem low-spin Fe(II)-Komplex-Kation und einem high-spin Fe(III)-Komplex-Anion zusammensetzen. Möglich ist der intermediate-spin Zustand und dessen Beteiligung an einem Spin-Crossover für fünffach-koordinierte Fe(II)-Komplexe.<sup>[209]</sup> Beobachtet wurde ein Singulett-Triplett-Übergang beispielsweise an dem Fe(II)-Komplex [FeP<sub>4</sub>Br]BPh<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit dem tetradentaten linearen Liganden Hexaphenyl-1,4,7,10-

tetraphosphadecan.<sup>[210-212]</sup> Die Koordinationsgeometrie von  $[\text{FeP}_4\text{Br}]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal bezeichnet werden.

Die MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  deuten auf einen Spinübergang vom low-spin Zustand in den high-spin Zustand hin (Abb. 4-15). Daher wird der Tiefeldshift des Singulettts der N-gebundenen Methylgruppe vermutlich durch eine high-spin Spezies verursacht.

#### 4.3.3.2 MÖßBAUER-Spektroskopie

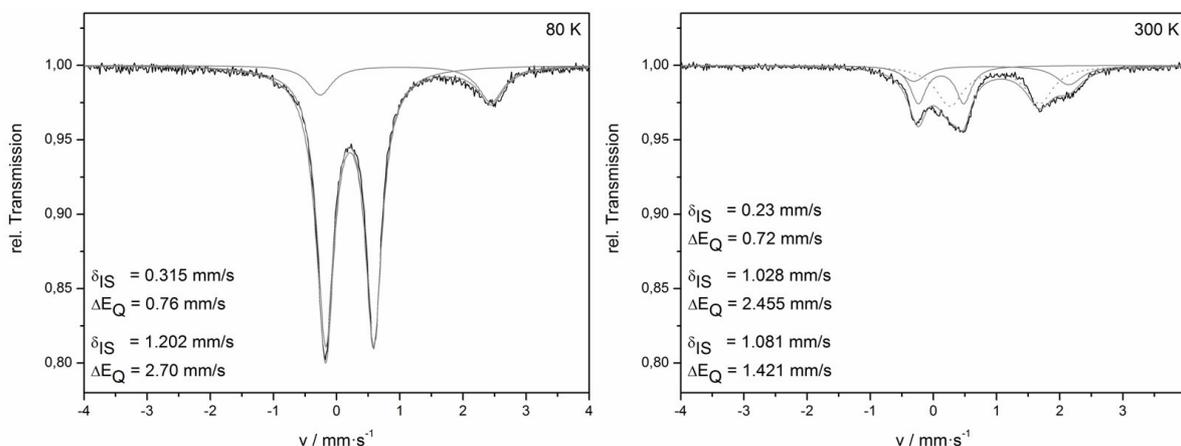


Abb. 4-15: MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Das MÖßBAUER-Spektrum von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ , gemessen bei 80 K, zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.315 \text{ mm/s}$  und einer kleinen Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.76 \text{ mm/s}$ , was einem low-spin Fe(II)-Komplex entspricht. Die starken  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Hydrido-Liganden haben eine große Ligandenfeldaufspaltung zur Folge und somit die Bildung eines low-spin Komplexes. Neben diesem Dublett ist noch ein weiteres Signal bei  $\delta_{\text{IS}} = 1.202 \text{ mm/s}$  mit einer großen Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.70 \text{ mm/s}$  zu beobachten, welches einer high-spin Fe(II)-Spezies zuzuordnen ist.

Im MÖßBAUER-Spektrum, das bei 300 K gemessen wurde, treten dieselben Signale einer low-spin- und einer high-spin Fe(II)-Spezies auf. Zusätzlich erscheint noch eine weitere high-spin Fe(II)-Spezies mit  $\delta_{\text{IS}} = 1.081 \text{ mm/s}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.421 \text{ mm/s}$  (Abb. 4-15, rechts, gepunktete Linie). Der Vergleich der Signalintensitäten der low-spin und

der dazugekommenen high-spin Spezies lässt darauf schließen, dass es zu einem thermisch induzierten Spinübergang kommt, der bei 300 K noch nicht vollständig ist. Das Verhältnis zwischen low-spin und high-spin beträgt ungefähr eins zu zwei.

### 4.3.3.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und berechneten Schwingungsspektren von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  sind in Abb. 4-16 und die zugehörigen charakteristischen Frequenzen in Tab. 4-5 gezeigt. Bei den DFT-Rechnungen wurden keine strukturellen Vereinfachungen angenommen. Durch den Austausch eines Chlorido-Liganden durch einen Hydrido-Liganden verschiebt sich die Fe-Cl-Bande zu kleineren Wellenzahlen auf  $252 \text{ cm}^{-1}$ . Berechnet wird sie auf  $275 \text{ cm}^{-1}$  und weist ebenso wie die berechnete Fe-N- und Fe-P-Streckschwingung eine ausgesprochen niedrige Intensität auf. Eine Zuordnung dieser Schwingungen kann aufgrund der Breite der Bande bei  $252 \text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum nicht getroffen werden. Das gilt ebenso für die berechneten Frequenzen bei  $339$  und  $354 \text{ cm}^{-1}$  für die Fe-P-Streckschwingung und FeNC-Biegeschwingung, die sich möglicherweise unter der Bande bei  $349 \text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum befinden. Des Weiteren kann die Fe-H-Biegeschwingung als Dublett bei  $830$  und  $853 \text{ cm}^{-1}$  mit geringer Intensität im berechneten, aber gut sichtbar bei  $801$  und  $816 \text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum, beobachtet werden. Die Fe-H-Streckschwingung ist bei  $1916 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten und liegt damit in dem erwarteten Bereich (Tab. 2-1). Berechnet wird sie deutlich niedriger auf  $1790 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Verbindung stellte sich als relativ instabil in Lösung heraus. Als Grund wurde wie oben beschrieben die Abspaltung von Trimethylphosphin vermutet (Abb. 4-9). Daher wurden ebenfalls Kristallisationsansätze mit überschüssigem Trimethylphosphin bei  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, allerdings konnten auch auf diesem Weg keine Einkristalle gezüchtet werden, die Verbindung zersetzte sich in Lösung auch mit überschüssigem  $\text{PMe}_3$ . Das zugehörige NMR-Spektrum belegte schließlich, dass kein freies Trimethylphosphin vorliegt, da keine Signale im negativen Bereich des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums gefunden wurden (Abb. 4-13). Daher konnte der Grund für die Instabilität des Komplexes nicht festgestellt werden.

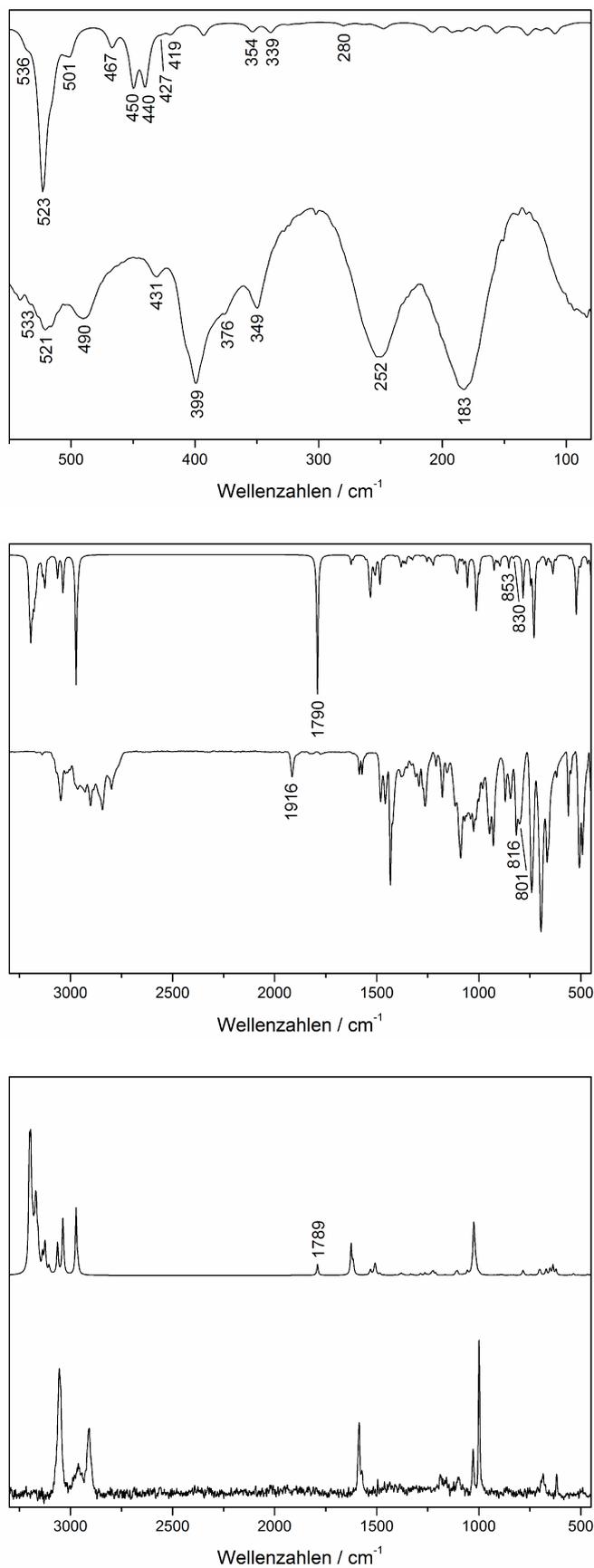


Abb. 4-16: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und FT-RAMAN-Spektren (**unten**).

IR / $\text{cm}^{-1}$	RAMAN / $\text{cm}^{-1}$	Schwingung
experimentell (berechnet)	experimentell (berechnet)	
252 (270)	--	$\nu$ (Fe-N)
252 (275)	--	$\nu$ (Fe-Cl)
252 (280)	--	$\nu$ (Fe- $\text{P}_{\text{PPh}_2}$ )
? (339)	--	$\nu$ (Fe- $\text{P}_{\text{PMe}_3}$ )
? (354)	--	$\delta$ (Fe-N-C)
376 (419, 427)	--	$\delta$ (P-C-C) + $\gamma$ (C=C=C)
399 (440, 450)	--	$\delta$ (Fe-P-C)
431 (467)	--	$\delta$ (N-C-C)
490, 521, 533 (501, 523, 536)	--	$\gamma$ (C=C=C)
801, 816 (830, 853)	--	$\delta$ (Fe-H)
1916 (1790)	/(1789)	$\nu$ (Fe-H)

Tab. 4-5: Beobachtete Frequenzen des Komplexes  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

### 4.3.4 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$

#### 4.3.4.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

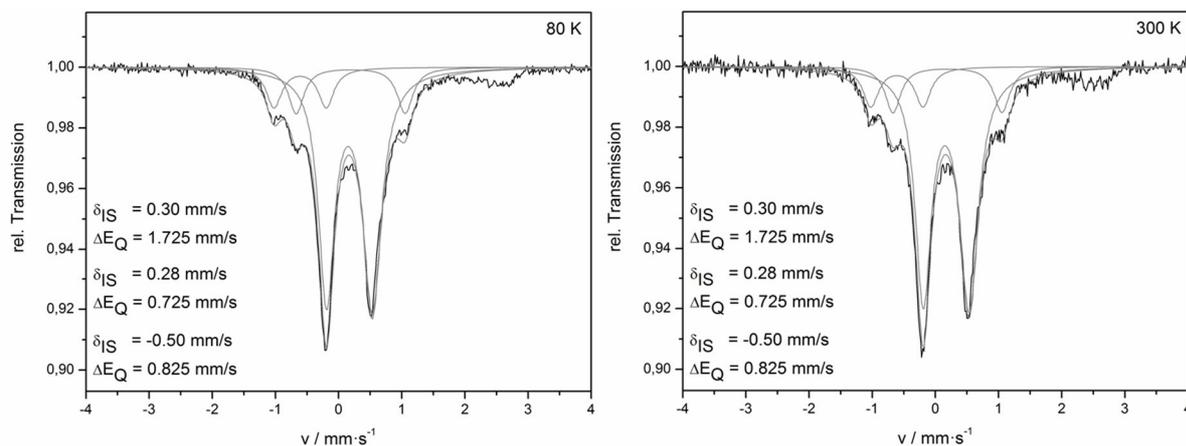


Abb. 4-17: MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

Obwohl die gefundene Elementaranalyse von  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  eine gute Übereinstimmung mit der berechneten zeigt, sind in den zugehörigen MÖßBAUER-Spektren drei Dubletts mit unterschiedlich großen Quadrupolaufspaltungen zu beobachten. Das intensivste Dublett bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.28 \text{ mm/s}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.725$ ) wird von

einem low-spin Fe(II)-Komplex erzeugt. Im Vergleich zu  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  ist dieses Dublett etwas in negative Richtung verschoben (4.3.3.2). Der Grund dafür ist, dass Borhydrido-Liganden als  $\sigma$ -Donoren die Elektronendichte am Kernort erhöhen, hingegen Chlorido-Ligand  $\pi$ -Donoren sind und somit eine höhere Abschirmung der äußeren s-Elektronen bewirken.

#### 4.3.4.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten Schwingungsspektren von  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  sind in Abb. 4-18 dargestellt. Die dazugehörigen charakteristischen Frequenzen sind in Tab. 4-6 vermerkt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen.

Die Haptizität des  $\text{BH}_4$ -Liganden wurde mittels Schwingungsspektroskopie an verschiedenen Metallzentren intensiv untersucht.<sup>[213]</sup> Dabei sind diejenigen Komplexe, in denen der  $\text{BH}_4$ -Ligand als bidentater oder tridentater Ligand fungiert, verbreiteter als Komplexe mit monodentat gebundenen  $\text{BH}_4$ -Liganden.

Das experimentelle MIR-Spektrum von  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  beinhaltet sehr auffällige Banden in dem Bereich von  $1900 - 2350 \text{ cm}^{-1}$ . Die beiden intensiven Banden bei  $2348$  und  $2297 \text{ cm}^{-1}$  können den asymmetrischen terminalen B-H-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die symmetrische terminale B-H-Streckschwingung ist bei  $2226 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Berechnet werden diese Schwingungen auf  $2379$ ,  $2417$  sowie  $2443 \text{ cm}^{-1}$  und liegen im RAMAN-Spektrum bei  $2345 - 2384 \text{ cm}^{-1}$ . Die breite Bande bei  $2076 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Schwingung der verbrückenden B-H-Bindung zu dem Fe-Zentrum ( $\nu_{(\text{B-H-Fe})}$ ), einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung. Diese wird auf  $2222 \text{ cm}^{-1}$  und somit wie die B-H-Streckschwingungen deutlich zu hoch berechnet.

Der Vergleich der beobachteten Schwingungen mit denen, die für Komplexe mit mono-, bi- oder tridentaten  $\text{BH}_4$ -Liganden gefunden wurden, deutet somit auf eine monodentate Koordination hin. Dieses wird wiederum durch das Vorhandensein der intensiven Schwingung bei  $1089 \text{ cm}^{-1}$  unterstützt, die der  $\text{BH}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden kann. Die DFT-Rechnungen ermitteln diese bei  $1119 \text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren kann die Bande bei  $1909 \text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum der Fe-H-Streckschwingung zugeordnet werden.

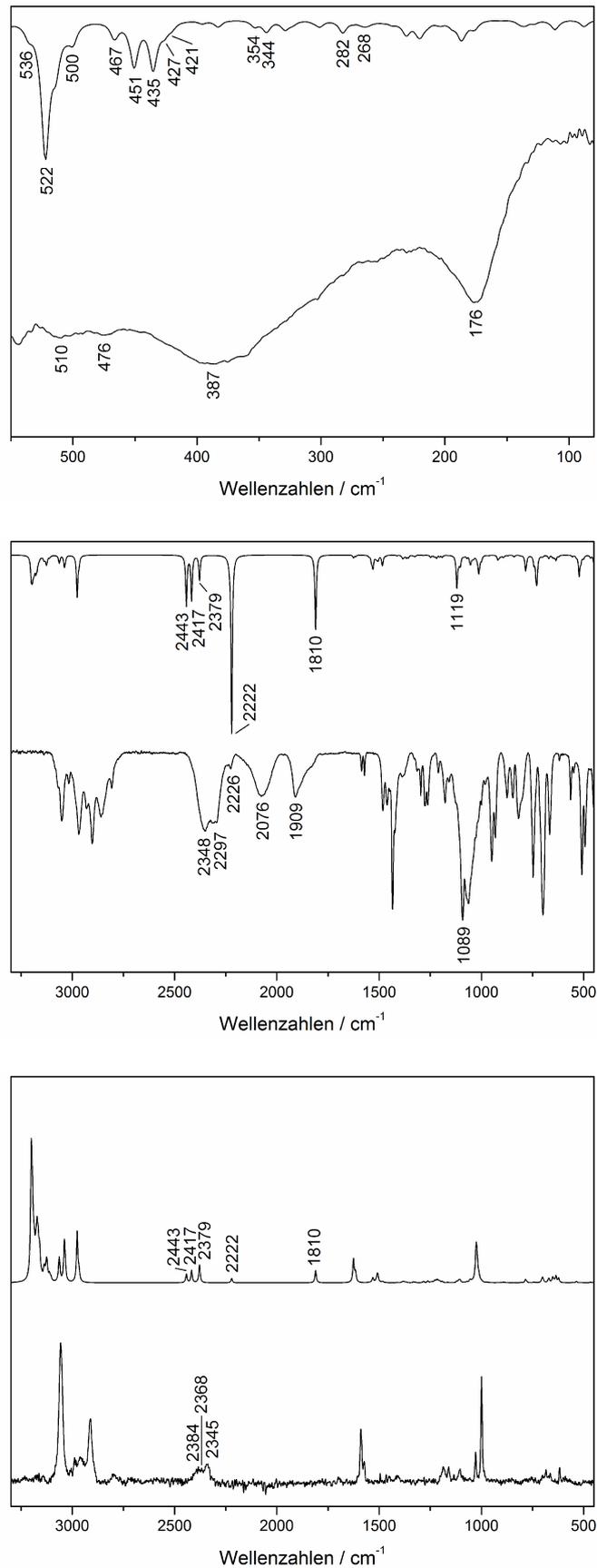


Abb. 4-18: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeH(BH_4)(PMe_3)(PNMeP)]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und FT-RAMAN-Spektren (**unten**).

IR / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	RAMAN / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	Schwingung
? (268)	--	ν (Fe-N)
? (282)	--	ν (Fe-P <sub>PPh<sub>2</sub></sub> )
387 (344)	--	ν (Fe-P <sub>PMe<sub>3</sub></sub> )
387 (354)	--	δ (Fe-N-C)
387 (421, 427)	--	δ (P-C-C) + γ (C=C=C)
387 (435, 451)	--	δ (Fe-P-C)
387 (467)	--	δ (N-C-C)
476, 510 (500, 522, 536)	--	γ (C=C=C)
1089 (1119)	--	γ (B-H)
1909 (1810)	/ (1810)	ν (Fe-H)
2076 (2222)	/ (2222)	ν (Fe-H-B)
2226 (2379)	2345 (2379)	ν <sub>s</sub> (B-H)
2297, 2348 (2417, 2443)	2368, 2384 (2417, 2443)	ν <sub>as</sub> (B-H)

Tab. 4-6: Beobachtete Frequenzen des Komplexes [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

Allerdings ist sie nicht so scharf wie die Fe-H-Bande von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)], es ist noch eine Schulter bei ca. 1830 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Ebenso wie bei [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] wurde sie deutlich niedriger auf 1810 cm<sup>-1</sup> berechnet. Die berechneten Frequenzen in dem FIR-Spektrum können nicht eindeutig zugeordnet werden, weil das experimentelle Spektrum von einer sehr breiten Bande bei 387 cm<sup>-1</sup> dominiert wird. Das liegt vermutlich u. a. daran, dass in dem Bereich von 300 - 400 cm<sup>-1</sup> zusätzlich Fe-H-B-Deformationsschwingungen auftreten.

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung deutet darauf hin, dass ein Fe(II)-Hydrido-Komplex mit monodentaten BH<sub>4</sub>-Liganden erhalten wurde. Allerdings deutet das MÖßBAUER-Spektrum auf das Vorhandensein von zwei weiteren Spezies hin.

Ebenso wie [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] war [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in Lösung nicht stabil. Die Kristallisationsansätze wurden jedoch nicht mit überschüssigem PMe<sub>3</sub> präpariert, da sich zum einen im Fall von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] zeigte, dass das nicht der Grund für die Instabilität war, und zum anderen Boran als H<sub>3</sub>BPMe<sub>3</sub> abgespalten werden könnte.<sup>[214]</sup>

Anhand der Fe(II)-Hydrido-Borhydrido-Komplexe [FeH(BH<sub>4</sub>)(L)<sub>2</sub>] mit Diphosphin-Liganden (L = dmpe, depe, dprpe) wurde beobachtet, dass mit zunehmender Größe der Diphosphin-Liganden die Stabilität in Lösung abnimmt.<sup>[215]</sup> Es findet ein intramolekularer Austausch der terminalen Hydride mit dem verbrückenden Hydrid des

$\text{BH}_4$ -Liganden statt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde beobachtet, dass sterisch anspruchsvollere Diphosphine (depe, dprpe) diesen Austausch signifikant verlangsamen. Dadurch wird das Erreichen eines stabilen Arrangements der Fe-H-B-Brücke verhindert. Die Komplexe mit depe und dprpe konnten nicht als reine Feststoffe erhalten werden. Das Lösen dieser Komplexe führte zu einer erheblichen Zersetzung, bei der unter  $\text{BH}_3$ -Abspaltung die entsprechenden Dihydrid-Komplexe sowie Diphosphin-Boran-Addukte gebildet wurden.

### 4.3.5 Spektroskopische Untersuchung von [FeD(BD<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

#### 4.3.5.1 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten Schwingungsspektren von [FeD(BD<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] sind in Abb. 4-19 und die zugehörigen charakteristischen Frequenzen in Tab. 4-7 abgebildet. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen. Der Vergleich der MIR-Spektren von [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und [FeD(BD<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] lässt rein qualitativ eine Verschiebung der intensiven B-H-Bande von 2348  $\text{cm}^{-1}$  auf 1783  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  (B-D)) erkennen, was ebenfalls im RAMAN-Spektrum zu beobachten ist (Abb. 4-18). Berechnet wird sie auf 1817  $\text{cm}^{-1}$ . Die weiteren berechneten B-D-Streckschwingungen liegen bei 1703 und 1788  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die experimentellen diesen nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Fe-D-B-Streckschwingung und Fe-D-Streckschwingung werden auf 1600  $\text{cm}^{-1}$  und 1290  $\text{cm}^{-1}$  vorausgesagt, ein Bereich, in dem eine Zuordnung aufgrund von intensiven Ligand-Schwingungen schwierig ist. Das gilt ebenso für die BD<sub>3</sub>-Deformationsschwingung, wobei diese nicht immer beobachtet wird.<sup>[200, 215]</sup> Das FIR-Spektrum von [FeD(BD<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] gleicht dem FIR-Spektrum von [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] hinsichtlich Anzahl, Intensität und Breite der Banden.

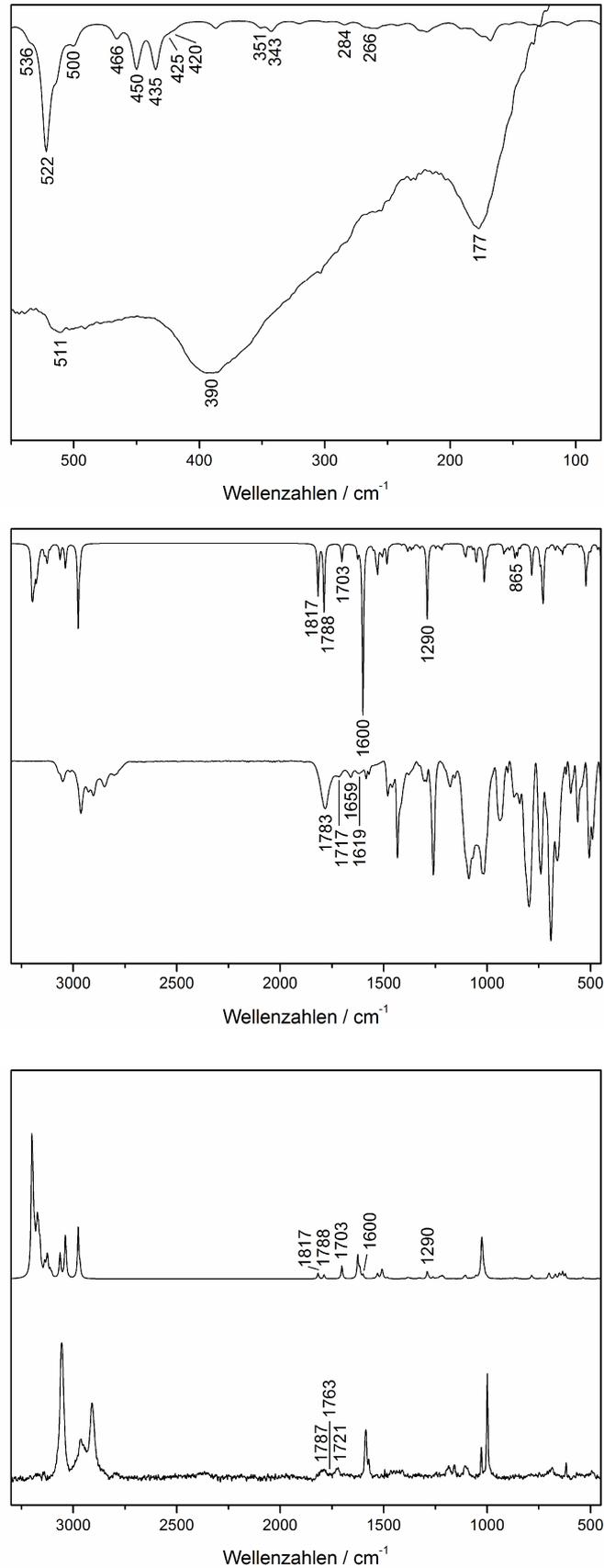


Abb. 4-19: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeD(BD_4)(PMe_3)(PNMeP)]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und FT-RAMAN-Spektren (**unten**).

IR / $\text{cm}^{-1}$	RAMAN / $\text{cm}^{-1}$	Schwingung
experimentell (berechnet)	experimentell (berechnet)	
? (266)	--	$\nu$ (Fe-N)
? (284)	--	$\nu$ (Fe-P <sub>PPh<sub>2</sub></sub> )
? (343)	--	$\nu$ (Fe-P <sub>PMe<sub>3</sub></sub> )
? (351)	--	$\delta$ (Fe-N-C)
390 (420, 425)	--	$\delta$ (P-C-C) + $\gamma$ (C=C=C)
390 (435, 450)	--	$\delta$ (Fe-P-C)
390 (466)	--	$\delta$ (N-C-C)
511 (500, 522, 536)	--	$\gamma$ (C=C=C)
? (865)	--	$\gamma$ (B-D)
? (1290)	/ (1290)	$\nu$ (Fe-D)
1659 (1600)	/ (1600)	$\nu$ (Fe-D-B)
1717 (1703)	1721 (1703)	$\nu_s$ (B-D)
1783 (1788, 1817)	1763, 1787 (1788, 1817)	$\nu_{as}$ (B-D)

Tab. 4-7: Beobachtete Frequenzen des Komplexes  $[\text{FeD}(\text{BD}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

Die Schwingungsanalyse lässt darauf schließen, dass der gewünschte Komplex erhalten wurde, allerdings zeigt die Elementaranalyse auf, dass dieser nicht rein vorliegt (4.5.9).

### 4.3.6 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$

#### 4.3.6.1 MÖßBAUER-Spektroskopie

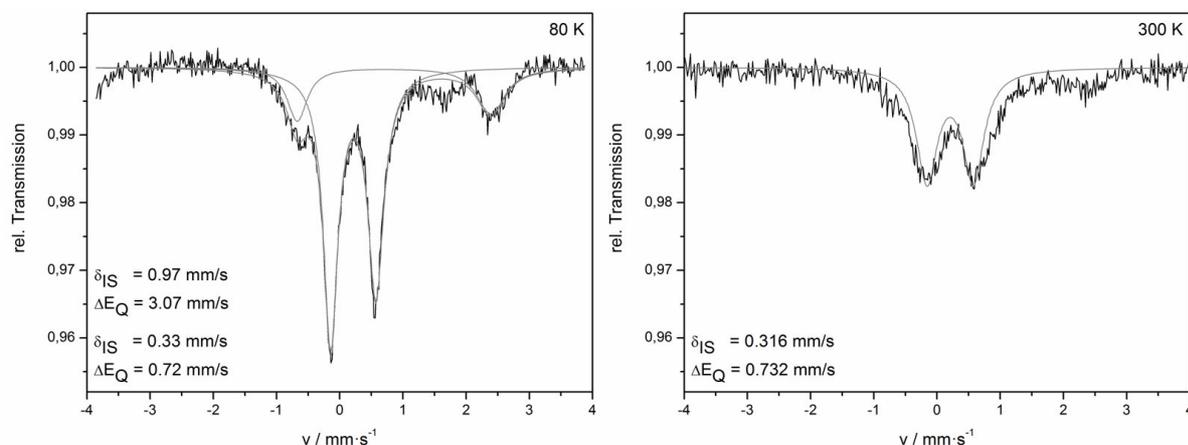


Abb. 4-20: MÖßBAUER-Spektren von  $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  (dunkelrot), gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

In den MÖßBAUER-Spektren von [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] ist jeweils ein Dublett bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.33$  bzw.  $0.316$  mm/s mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.72$  bzw.  $0.732$  mm/s zu beobachten. Diese Parameter deuten auf einen low-spin Fe(II)-Komplex hin. Allerdings beträgt die Isomerieverschiebung in etwa der von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] (Abb. 4-14). Aufgrund der hohen  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der Hydrido-Liganden würde man ebenso wie bei [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] (Abb. 4-17) eine Verschiebung der Geschwindigkeit in negative Richtung erwarten.

Neben diesem Dublett ist noch ein weiteres Dublett bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.97$  mm/s mit einer großen Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 3.07$  mm/s zu beobachten, welches von einer high-spin Fe(II)-Spezies stammt. Vermutlich handelt es sich um das Edukt (Abb. 4-11).

#### 4.3.6.2 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Der erste Reaktionsansatz zur Darstellung des Dihydrido-Komplexes wurde mit [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt. Die erhaltenen experimentellen sowie mittels DFT berechneten Schwingungsspektren werden in Abb. 4-21 wiedergegeben. Die zugehörigen charakteristischen Frequenzen sind in Tab. 4-8 aufgeführt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen. In den FIR-Spektren sind wiederum bei  $493$  und  $508$  cm<sup>-1</sup> ( $509 - 535$  cm<sup>-1</sup>) die Schwingungen der Diphenylphosphin-Liganden zu beobachten. In dem Bereich von  $339 - 460$  cm<sup>-1</sup> sind in dem berechneten Spektrum sowohl Eisen-Ligand-Streckschwingungen, Eisen-Ligand-Biegeschwingungen als auch Ligand-Biegeschwingungen zu beobachten, wobei sich die Bande bei  $460$  cm<sup>-1</sup> unter der bei  $456$  cm<sup>-1</sup> befindet. In dem experimentellen Spektrum sind diese Schwingungen in dem Bereich von  $336 - 452$  cm<sup>-1</sup> zu beobachten, wobei nicht alle zugeordnet werden konnten. Die Fe-N- bzw. Fe-P-Streckschwingungen werden auf  $278$  und  $291$  cm<sup>-1</sup> vorausgesagt und sind wenig intensiv. In dem experimentellen Spektrum ist eine Bande bei  $279$  cm<sup>-1</sup> zu sehen, die entweder einer oder beiden Fe-N-, Fe-P-Streckschwingungen oder der Fe-Cl-Streckschwingung von möglicherweise nicht umgesetztem Edukt zuzuordnen ist. Die Fe-Cl-Streckschwingung von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] wird bei  $266/276$  cm<sup>-1</sup> beobachtet (Abb. 4-12, oben).

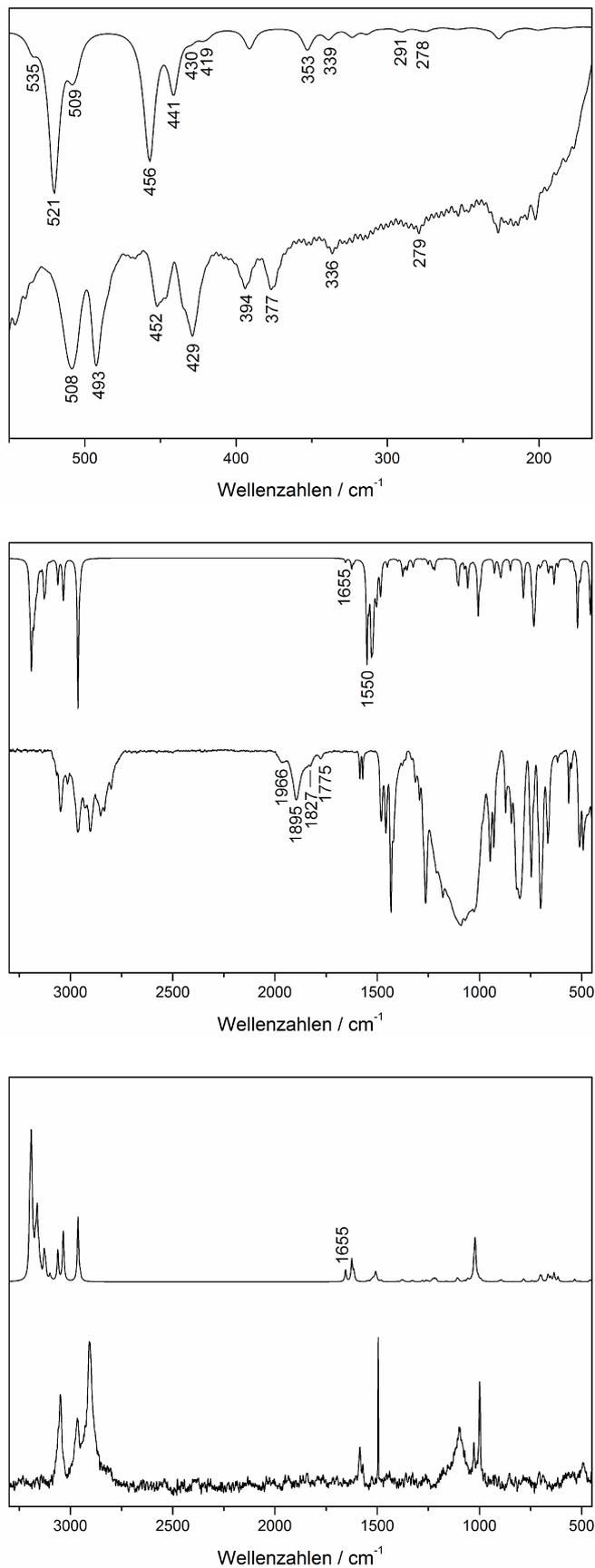


Abb. 4-21: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeH_2(PMe_3)(PNMeP)]$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und FT-RAMAN-Spektren (**unten**).

IR / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	RAMAN / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	Schwingung
279 (278)	--	ν (Fe-N)
279 (291)	--	ν (Fe-P <sub>PPh<sub>2</sub></sub> )
? (339)	--	ν (Fe-P <sub>PMe<sub>3</sub></sub> )
336 (353)	--	δ (Fe-N-C)
394, ? (419, 430)	--	δ (P-C-C) + γ (C=C=C)
429, 452 (441, 456)	--	δ (Fe-P-C)
452 (460)	--	δ (N-C-C)
493, 508 (509, 521, 535)	--	γ (C=C=C)
1827, 1895 (1540, 1550)	--	ν <sub>as</sub> (Fe-H)
? (1655)	? (1655)	ν <sub>s</sub> (Fe-H)

Tab. 4-8: Beobachtete Frequenzen des Komplexes [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

Die quantenchemischen Rechnungen ermitteln für die Fe-H-Streckschwingungen zwei asymmetrische Schwingungen bei 1550 cm<sup>-1</sup> und 1540 cm<sup>-1</sup> sowie eine symmetrische Schwingung bei 1655 cm<sup>-1</sup>, wobei die Bande bei 1540 cm<sup>-1</sup> als Schulter der Bande bei 1550 cm<sup>-1</sup> sichtbar wird. Das experimentelle MIR-Spektrum zeigt bei deutlich höheren Wellenzahlen (1775 - 1966 cm<sup>-1</sup>) vier Banden, von denen die bei 1895 cm<sup>-1</sup> die intensivste ist. Daher handelt es sich bei den Schwingungen bei 1827 und 1895 cm<sup>-1</sup> wahrscheinlich um die asymmetrischen Fe-H-Streckschwingungen, wobei die Zuordnung aufgrund von Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten nicht mit Sicherheit getroffen werden kann. Die symmetrische Fe-H-Streckschwingung ist im MIR- und RAMAN-Spektrum nicht zu beobachten.

Laut Literatur wird bei einem *trans*-Fe-H<sub>2</sub>-Komplex eine Bande beobachtet, die sich im Falle von *trans*-[FeH<sub>2</sub>(*meso*-tet-I)] (tet-I = Ph<sub>2</sub>PEtPPhEtPPhEtPPh<sub>2</sub>) in dem zugehörigen IR-Spektrum bei 1724 cm<sup>-1</sup> befindet.<sup>[216]</sup> Eine zusätzliche symmetrische Schwingung im RAMAN-Spektrum wird nicht erwähnt. Im Gegensatz dazu werden bei einer isomeren Form, bei der die Hydrido-Liganden *cis* zueinander stehen, zwei Banden von ähnlicher Intensität erwartet. Der *cis*-Dihydrido-Komplex [RuH<sub>2</sub>(PP<sub>3</sub>)] (PP<sub>3</sub> = P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) zeigt in dem zugehörigen IR-Spektrum zwei intensive Banden bei 1864 cm<sup>-1</sup> sowie 1722 cm<sup>-1</sup>.<sup>[200]</sup>

Demnach könnte es sich bei dem erhaltenen Komplex um das *mer,trans*-Isomer handeln, allerdings liefert die angewandte Spektroskopie keinen Beweis für einen Erfolg der Synthese.

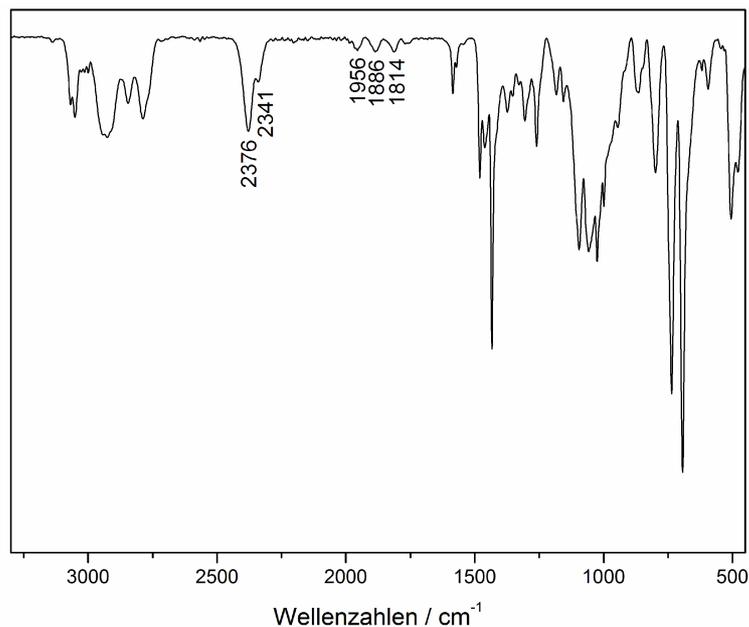


Abb. 4-22: MIR-Spektrum von  $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  aus  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ .

Die zweite Darstellungsvariante von  $[\text{FeH}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  mittels thermischer Zersetzung von  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  führte nicht zu dem gewünschten Produkt. Die Schwingungen bei 2376 sowie 2341  $\text{cm}^{-1}$  zeigen das Vorhandensein von einer anderen Verbindung, möglicherweise Edukt, an. Die beiden Banden befinden sich bei etwas höheren Wellenzahlen als bei  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und sie weisen nicht die gleiche Schwingungsstruktur auf bzw. die Fe-H-B-Streckschwingung bei 2076  $\text{cm}^{-1}$  wird hier nicht beobachtet. An dieser Stelle kann keine genaue Zuordnung getroffen werden.

### 4.3.7 Spektroskopische Untersuchung von $[\text{FeH}(\text{NCMe})(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$

#### 4.3.7.1 IR- und RAMAN-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten Schwingungsspektren von  $[\text{FeH}(\text{NCMe})(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$  sind in Abb. 4-23 gezeigt. Die charakteristischen Frequenzen sind in Tab. 4-9 aufgeführt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen, nur das Gegenion wurde vernachlässigt.

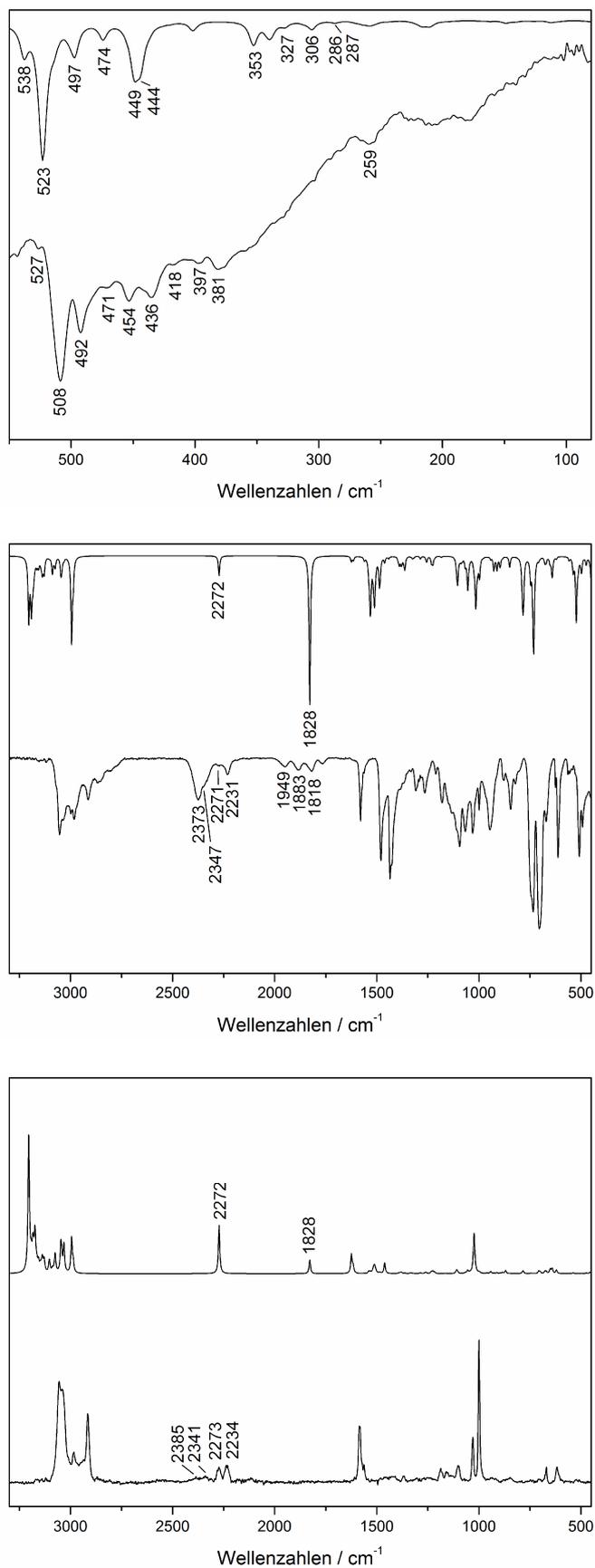


Abb. 4-23: Berechnete (jeweils oberes Spektrum) und experimentelle Schwingungsspektren von  $[FeH(NCMe)(PMe_3)(PNMeP)](BPh_4)$ . FIR-Spektren (**oben**), MIR-Spektren (**Mitte**) und FT-RAMAN-Spektren (**unten**).

IR / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	RAMAN / cm <sup>-1</sup> experimentell (berechnet)	Schwingung
259 (286)	--	ν (Fe-P <sub>PPh<sub>2</sub></sub> )
259 (287)	--	ν (Fe-N)
? (306)	--	ν (Fe-N <sub>NCMe</sub> )
? (327)	--	ν (Fe-P <sub>PMe<sub>3</sub></sub> )
? (353)	--	δ (Fe-N-C)
418, 436 (418, 437)	--	δ (Fe-N-C <sub>NCMe</sub> )
418, 436 (418, 426)	--	δ (P-C-C) + γ (C=C=C)
436, 454 (444, 449)	--	δ (Fe-P-C)
471 (474)	--	δ (N-C-C)
492, 508, 527 (497, 523, 538)	--	γ (C=C=C)
? (1828)	/ (1828)	ν (Fe-H)
? (2272)	? (2272)	ν (C≡N)

Tab. 4-9: Beobachtete Frequenzen des Komplexes [FeH(NCMe)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>) und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

Die Frequenzen im FIR-Bereich werden ähnlich wie bei den vorangegangenen Komplexen vorausgesagt. Allerdings können aufgrund der Vielzahl und geringer Intensität der Schwingungen im Experiment, vor allem in dem Bereich von 250 - 400 cm<sup>-1</sup>, nicht alle zugeordnet werden. Die beobachtete Bande bei 259 cm<sup>-1</sup> könnte wiederum entweder aus der Fe-N- und/oder der Fe-P-Streckschwingung resultieren oder aus der Fe-Cl-Streckschwingung, die von nicht umgesetztem Edukt stammt, was durch die Elementaranalyse angezeigt wird (4.5.13).

Die Fe-H-Streckschwingung kann der berechneten bei 1828 cm<sup>-1</sup> nicht zugeordnet werden, da sie vermutlich eine zu geringe Intensität aufweist und somit von den Oberschwingungen der Aromaten (1764 - 1949 cm<sup>-1</sup>) verdeckt wird. Wie in Kapitel 2.3.4.1 beschrieben, sind nicht alle Fe-H-Schwingungen der vorgestellten Fe(II)-H-Komplexe in der Literatur angegeben bzw. konnten beobachtet werden.

Für die C≡N-Streckschwingung ermitteln die quantenchemischen Rechnungen eine Frequenz von 2272 cm<sup>-1</sup>, die sowohl im MIR- als auch im RAMAN-Spektrum zu beobachten ist. In dem Bereich zeigt das experimentelle Spektrum sowohl eine Bande mit Schulter bei 2373 und 2347 cm<sup>-1</sup> als auch zwei Banden geringer Intensität bei 2231 und 2271 cm<sup>-1</sup>. Die Banden sind ebenfalls im RAMAN-Spektrum zu beobachten. Bei den zuletzt genannten handelt es sich vermutlich um freies Acetonitril (2253 und 2293 cm<sup>-1</sup>), wobei die Bande bei 2293 cm<sup>-1</sup> einer Kombinationsschwingung (δ<sub>(CH<sub>3</sub>)</sub> und ν<sub>(C-C)</sub>) und die bei 2253 cm<sup>-1</sup> der C≡N-Streckschwingung zugeordnet wurde.<sup>[183]</sup> Die

Banden bei 2373 und 2347 cm<sup>-1</sup> könnten von koordiniertem Acetonitril stammen, allerdings zeigen Acetonitril-Komplexe generell schärfere Banden mit umgekehrtem Intensitätsverhältnis, wie man am Beispiel von [Fe(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erkennen kann (3.1.2.2). Zudem waren dieselben Banden ebenfalls im Spektrum von [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] zu beobachten (Abb. 4-22), was darauf schließen lässt, dass es sich um die gleiche Verunreinigung, vermutlich eine Borhydrid-Spezies, handelt.

### 4.3.8 Spektroskopische Untersuchung von [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

#### 4.3.8.1 IR-Spektroskopie

Die experimentellen und mittels DFT berechneten MIR-Spektren von [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>) sind in Abb. 4-24 und die charakteristischen Frequenzen in Tab. 4-10 gezeigt. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen, nur das Gegenion wurde vernachlässigt. Aufgrund der hohen Instabilität des Komplexes konnten keine RAMAN- und FIR-Spektren aufgenommen werden. Der orange farbende Feststoff zersetzte sich innerhalb kurzer Zeit zu einem braunen Feststoff, dessen N<sub>2</sub>-Bande in dem zugehörigen IR-Spektrum fast gar keine Intensität mehr aufweist (Abb. 4-24, unten).

Die Umsetzungen der Komplexe [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] und [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] über [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>) mit Natriumtetraphenylborat unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre führten zu dem gewünschten N<sub>2</sub>-Komplex [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>) (Abb. 4-24, jeweils unteres). Die N-N-Streckschwingungsfrequenz ist bei 2088 cm<sup>-1</sup> bzw. 2087 cm<sup>-1</sup> zu beobachten und zeugt von einer für mononukleare Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe üblichen schwachen Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden (2.3.1 und 2.3.4.1). Berechnet wird die Frequenz auf 2116 cm<sup>-1</sup>. Die N<sub>2</sub>-Bande weist keine große Intensität auf, was auf einen nicht fest gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden hindeutet.

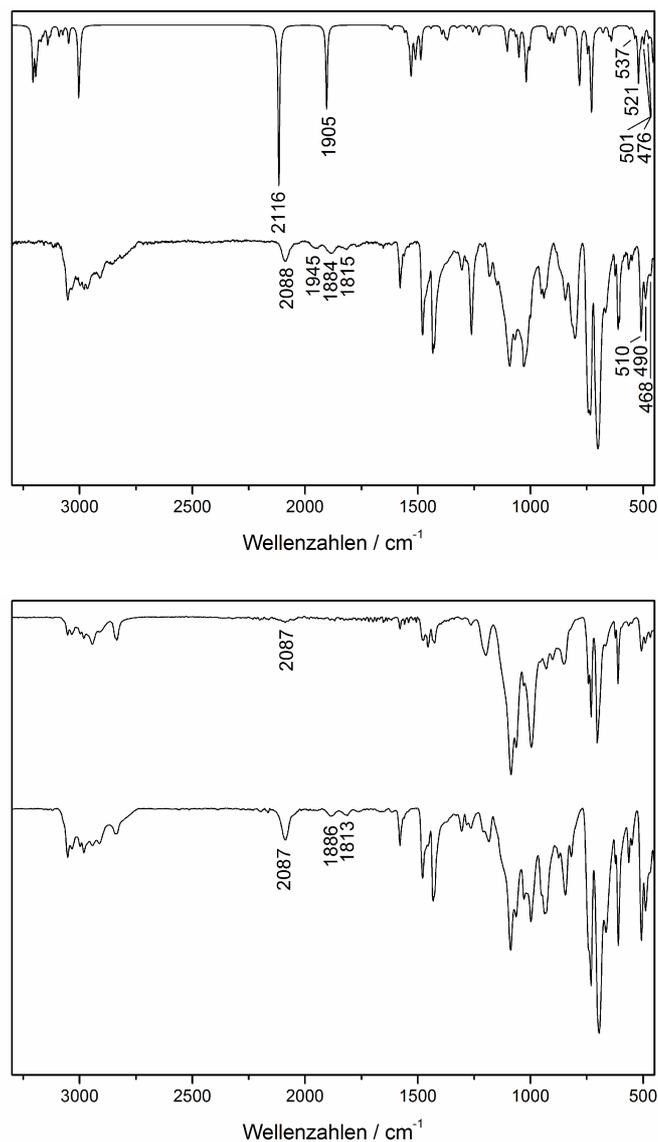


Abb. 4-24: (**oben**) Berechnetes (oberes) und experimentelles (unteres) MIR-Spektrum von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$  aus  $[\text{FeClH}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und (**unten**) experimentelle MIR-Spektren von  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})](\text{BPh}_4)$  aus  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$ , oranger Feststoff (unteres) und brauner Feststoff (oberes).

IR / $\text{cm}^{-1}$	Schwingung
<b>experimentell (berechnet)</b>	
468 (476)	$\delta$ (N-C-C)
490, 510 (501, 521, 537)	$\gamma$ (C=C=C)
1884 (1905)	$\nu$ (Fe-H)
2088 (2116)	$\nu$ (N $\equiv$ N)

Tab. 4-10: Beobachtete Frequenzen des Komplexes  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

Ein möglicher Grund für die Instabilität des Komplexes wäre eine faciale Koordination des PNMeP-Liganden, wodurch der Hydrido-Ligand *cis* und nicht *trans* zu dem  $\text{N}_2$ -Liganden gebunden ist. Anhand der Analytik von den Komplexen  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  (4.3.1) und  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  (4.3.2) lässt sich jedoch die *mer,trans*-Form des Komplexes vermuten. Die Fe-H-Valenzschwingung, für die eine Frequenz von  $1904\text{ cm}^{-1}$  vorausgesagt wird, befindet sich vermutlich bei  $1884\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1886\text{ cm}^{-1}$ , wobei eine Zuordnung aufgrund der schwachen Intensität der Bande sowie der dort auftretenden Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten nicht mit Sicherheit getroffen werden kann.

## 4.4 Zusammenfassung

Die Koordination der tridentaten Aminodiphosphin-Liganden PNHP und PNMeP an Eisen(II)-chlorid mit Trimethylphosphin als Coligand führte zu den oktaedrischen high-spin Komplexen  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  (Abb. 4-3). Diese konnten in sehr guten Reinheiten hergestellt werden. Von dem Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$  wurde weiterhin eine Kristallstruktur erhalten, wohingegen die kristallographische Untersuchung der Kristalle, die aus dem Ansatz von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  gewonnen wurden, den verzerrt tetraedrischen Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PNMeP})]$  ergaben. Dabei koordinierte der Ligand PNMeP bidentat mit den beiden Phosphoratomen.

Der Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  diente als Ausgangskomplex für mehrere Fe(II)-Hydrido-Komplexe mit unterschiedlichen *trans*-ständigen Coliganden (Abb. 4-25). Die spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe  $[\text{FeHX}(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]^{0/+1}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{BH}_4, \text{N}_2$ ) deuteten auf eine erfolgreiche Darstellung der Verbindungen hin, jedoch konnten diese nicht rein hergestellt werden. Ein experimenteller Beweis auf Grundlage der NMR-Spektroskopie oder Kristallstrukturanalyse konnte nicht erhalten werden. Anhand der Schwingungsspektroskopie konnte allerdings gezeigt werden, dass der Borhydrido-Ligand in dem low-spin Fe(II)-Komplex  $[\text{FeH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PNMeP})]$  als monodentater Ligand fungiert.

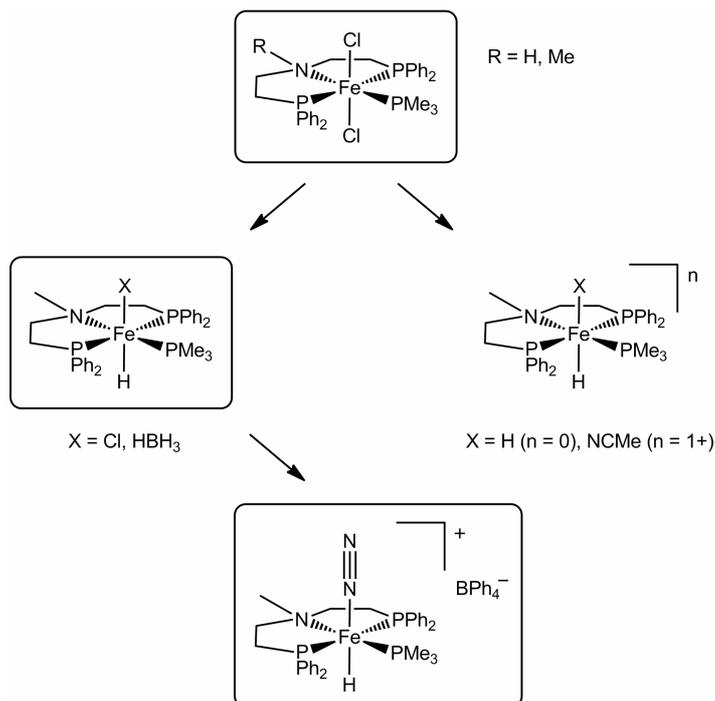
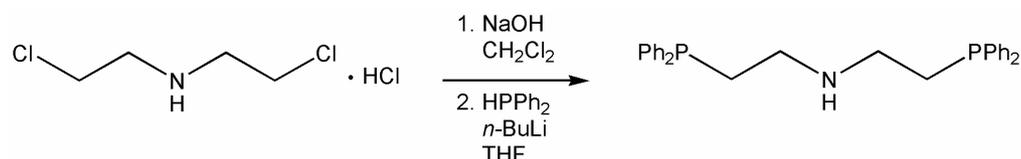


Abb. 4-25: Darstellung der synthetisierten Fe(II)-Hydrido-Komplexe, ausgehend von dem Fe(II)-Dichlorido-Komplex.

Die MÖßBAUER-Spektren des Komplexes  $[FeClH(PMe_3)(PNMeP)]$  lassen auf einen Spin-Crossover-Komplex schließen, wobei es sich bei dem Spinübergang von dem low-spin Zustand in den high-spin Zustand handelt. Der Komplex  $[FeH(N_2)(PMe_3)(PNMeP)](BPh_4)$  konnte zwar dargestellt werden, jedoch stellte er sich auch als Feststoff unter  $N_2$ -Atmosphäre als ausgesprochen instabil heraus. Die N-N-Streckschwingungsfrequenz von  $2088\text{ cm}^{-1}$  zeugt von einer schwachen Aktivierung des  $N_2$ -Liganden. Eine erfolgreiche Darstellung der Komplexe  $[FeH_2(PMe_3)(PNMeP)]$  und  $[FeH(NCMc)(PMe_3)(PNMeP)](BPh_4)$  konnte anhand der angewandten Spektroskopie nicht eindeutig festgestellt werden.

## 4.5 Synthesen

### 4.5.1 Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin, PNHP<sup>[182]</sup>

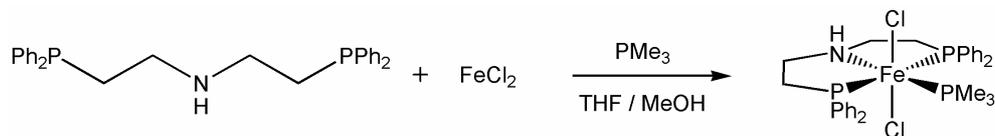


Es wurden 2.70g (15 mmol) Bis(2-chloroethyl)amin Hydrochlorid in 10 mL 10%-iger Natriumhydroxidlösung gelöst und die farblose Lösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erhielt man 1.96 g (13.67 mmol) eines farblosen Öls, Bis(2-chloroethyl)amin. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam eine Lösung aus LiPPh<sub>2</sub> in THF zugegeben, welche durch Zugabe von 10.9 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu 4.75 mL (27.3 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF hergestellt worden war. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab ein farbloses Öl, das i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 4.8 g (79 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.17	6.58	3.17
gefunden	74.01	6.84	3.33

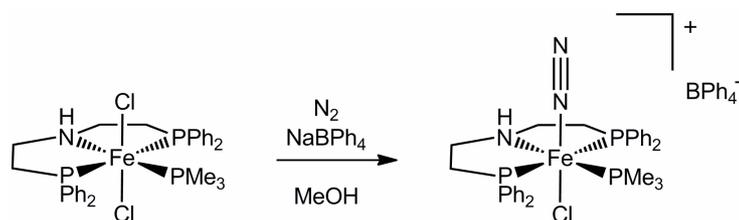
Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

4.5.2 Synthese von  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$ 

Zu einer Lösung aus 1.10 g (2.49 mmol) PNHP in 15 mL THF wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine Lösung aus 285 mg (2.25 mmol) Eisen(II)-chlorid in 5 mL Methanol getropft. Nach der Zugabe von 209 mg (2.74 mmol) Trimethylphosphin entstand nach kurzer Zeit ein hellgrauer Feststoff. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 439 mg (30 %)

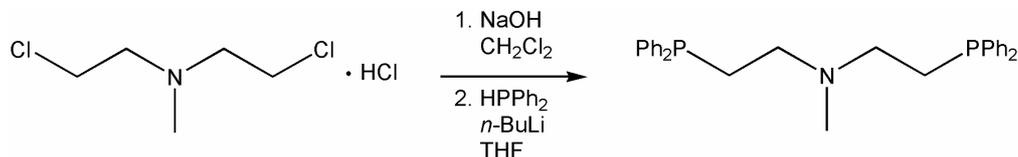
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	57.79	5.94	2.17	11.00
gefunden	58.01	6.84	2.20	10.42

4.5.3 Synthese von [FeCl(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)]

Eine farblose Lösung aus 260 mg (0.404 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNHP)] in 30 mL Methanol wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 24 h bei Raumtemp. gerührt. Zu der nun grün gefärbten Lösung wurde eine Lösung aus 205 mg (0.60 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Methanol gegeben. Der Reaktionsansatz färbte sich gelbgrün und es fiel ein sandfarbener Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	69.09	6.11	4.39	3.71
gefunden	55.40	5.30	0.94	3.61

#### 4.5.4 Synthese von Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)methylamin, PNMeP<sup>[182]</sup>

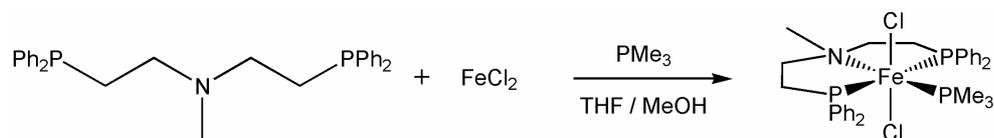


Es wurden 2.9 g (15.06 mmol) Bis(2-chloroethyl)methylamin Hydrochlorid in 10 mL 10%-iger Natriumhydroxidlösung gelöst und die farblose Lösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erhielt man 1.78 g (11.44 mmol) eines farblosen Öls, Bis(2-chloroethyl)methylamin. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam eine Lösung aus LiPPh<sub>2</sub> in THF zugegeben, welche durch Zugabe von 14.3 mL 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu 4.25 mL (22.87 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF hergestellt worden war. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab ein hellgelbes Öl, das i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.9 g (75 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.45	6.87	3.08
gefunden	75.44	6.59	3.15

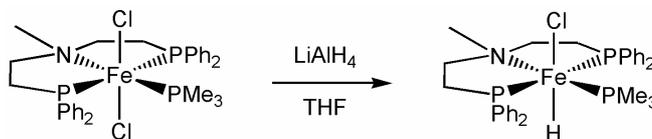
Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

4.5.5 Synthese von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

Zu einer Lösung aus 2.05 g (4.51 mmol) PNMeP in 15 mL THF wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Lösung aus 527 mg (4.15 mmol) Eisen(II)-chlorid in 10 mL Methanol getropft. Nach der Zugabe von 385 mg (5.07 mmol) Trimethylphosphin entstand nach kurzer Zeit ein hellgrauer Feststoff. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf ca. ein Drittel seines Volumens i. Vak. eingengt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

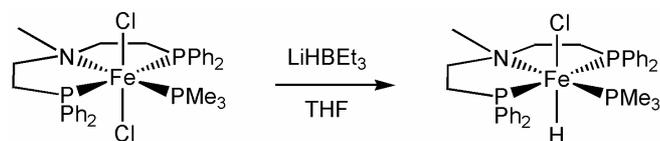
Ausbeute: 1.92 g (65 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	58.38	6.12	2.13	10.77
gefunden	58.55	6.47	2.16	10.78
berechnet für [FeCl <sub>2</sub> (PNMeP)]	59.82	5.37	2.41	12.18

4.5.6 Synthese von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

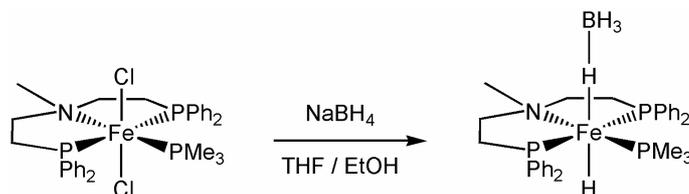
Es wurden 500 mg (0.799 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 20 mL THF gelöst und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Lösung aus 7.0 mg (0.19 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 mL THF langsam zugetropft. Die violette Lösung wurde weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Kühlen des Filtrats bei -40 °C fiel das Produkt als violetter Feststoff aus. Dieser wurde mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	61.60	6.62	2.25	5.68
gefunden	60.88	7.77	1.78	2.55

4.5.7 Synthese von [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

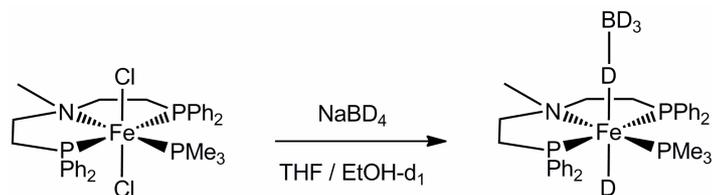
Es wurden 372 mg (0.565 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 22 mL THF gelöst und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre über einen Zeitraum von 1 h 0.59 mL einer 1.0 M Lithiumtriethylborhydridlösung in THF zugetropft und weitere 2 h gerührt, wobei sich der farblose Reaktionsansatz violett färbte. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen. Es wurde filtriert, das Filtrat auf ca. ein Drittel des Volumens i. Vak. eingengt und 15 mL *n*-Hexan zugegeben. Es wurde ein violetter Feststoff erhalten, der mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	61.60	6.62	2.25	5.68
gefunden	62.95	7.41	2.10	4.06

4.5.8 Synthese von [FeH(BH<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

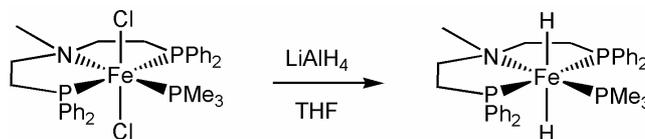
Eine Lösung aus 310 mg (0.471 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 40 mL THF wurde auf 50 °C erwärmt und unter Ar-Atmosphäre innerhalb von 5 min portionsweise eine warme Lösung aus 37 mg (0.98 mmol) Natriumborhydrid in 10 mL Ethanol zugegeben. Der dunkelrote Reaktionsansatz wurde weitere 1 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Nachdem filtriert worden war, wurde das Filtrat bei -40 °C gelagert. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	63.71	7.52	2.32	0
gefunden	63.82	7.77	2.22	0

4.5.9 Synthese von [FeD(BD<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

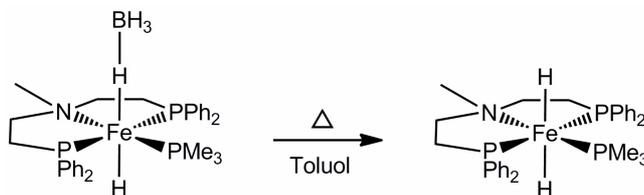
Eine Lösung aus 305 mg (0.464 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 40 mL THF wurde auf 50 °C erwärmt und unter Ar-Atmosphäre innerhalb von 5 min portionsweise eine warme Lösung aus 40 mg (0.96 mmol) Natriumbordeuterid in 12 mL Ethanol-d<sub>1</sub> zugetropft. Der dunkelrote Reaktionsansatz wurde weitere 1 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Nachdem filtriert worden war, wurde das Filtrat bei -40 °C gelagert. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	63.18	8.28	2.30	0
gefunden	61.42	7.86	1.98	0.43

4.5.10 Synthese von [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

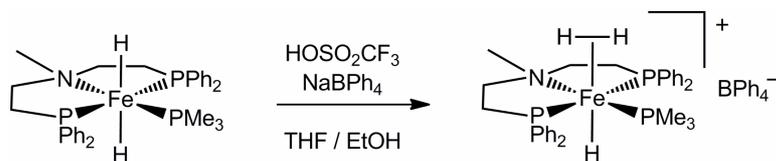
Eine Lösung aus 675 mg (1.03 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 40 mL THF wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre portionsweise mit 433 mg (11.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Der dunkelrote Reaktionsansatz wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Kolben in einem Eisbad gekühlt und das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit 10 mL einer 3:1 THF-Wasser-Mischung langsam hydrolysiert. Die Lösung wurde filtriert, auf ca. ein Viertel ihres Volumens i. Vak. eingengt und 20 mL *n*-Hexan zugegeben. Die Lagerung bei -40 °C über Nacht ergab einen dunkelroten Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	65.20	7.18	2.38	0
gefunden	54.78	6.90	2.43	< 3

4.5.11 Synthese von [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)]

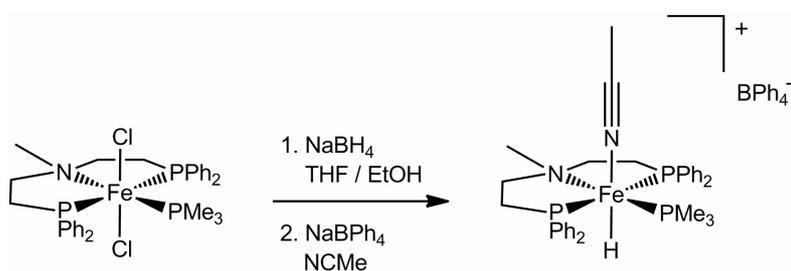
Eine dunkelrote Lösung aus 249 mg (0.413 mmol) [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 20 mL Toluol wurde langsam unter Ar-Atmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Nach 2 h wurde die schwarze Lösung mit einem Eisbad gekühlt und 24 mL Ethanol zugegeben. Es wurde kein Feststoff erhalten. Daher wurde die Lösung auf wenige Milliliter i. Vak. eingengt und 15 mL *n*-Hexan zugegeben. Es wurde ein schwarzes Öl erhalten, welches mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	65.20	7.18	2.38
gefunden	54.00	8.11	1.74

4.5.12 Synthese von [FeH(H<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

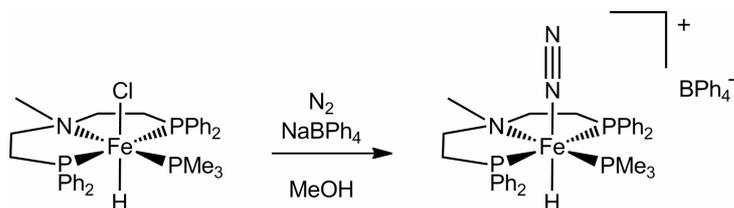
Zu einer Lösung aus 152 mg (0.258 mmol) [FeH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 10 mL THF wurde unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre 24 µL (2.7 mmol) Trifluormethansulfonsäure getropft. Der Reaktionsansatz wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die dunkelrote Lösung orange färbte. Die Zugabe von 114 mg (0.333 mmol) Natriumtetraphenylborat in 20 mL Ethanol bewirkte kein Ausfällen des Produktes. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert, das Volumen auf ca. die Hälfte i. Vak. reduziert und 20 mL *n*-Hexan zugegeben. Es wurde ein hellrotes Öl erhalten, welches mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	74.03	7.19	1.51
gefunden	38.71	6.08	0.80

4.5.13 Synthese von [FeH(NCMe)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

Eine Lösung aus 225 mg (0.342 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 30 mL THF wurde auf 50 °C erwärmt und unter Ar-Atmosphäre innerhalb von 5 min portionsweise eine warme Lösung aus 27 mg (0.71 mmol) Natriumborhydrid in 8 mL Ethanol zugegeben. Der dunkelrote Reaktionsansatz wurde weitere 1 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Acetonitril aufgenommen und eine Lösung aus 125 mg (0.366 mmol) Natriumtetraphenylborat in 3 mL Acetonitril zugegeben. Anschließend wurde der orangebraune Reaktionsansatz 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene orange Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL Ethanol sowie einmal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

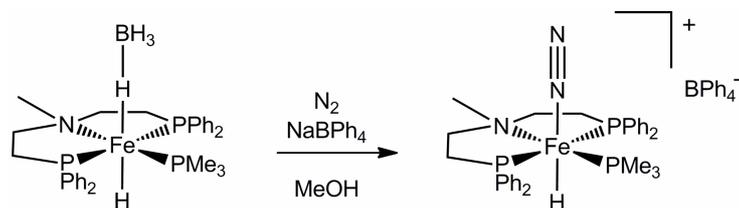
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	73.43	6.80	2.95	0
gefunden	73.37	6.92	3.15	1.88

4.5.14 Synthese von [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

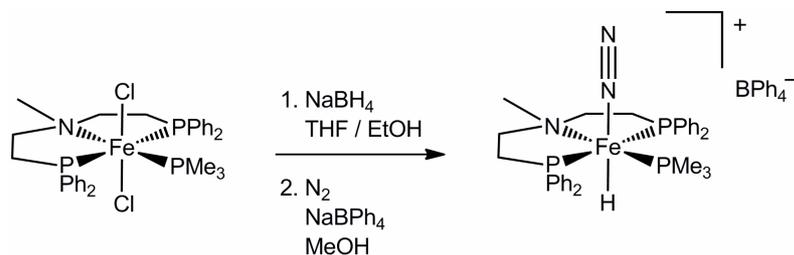
Eine violette Lösung aus 132 mg (0.212 mmol) [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 15 mL Methanol wurde 1 h bei Raumtemp. unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt, wobei sich die Lösung dunkelorange färbte. Es wurde eine Lösung aus 108 mg (0.315 mmol) Natriumteträphenylborat in 5 mL Methanol zugegeben und weitere 5 h gerührt. Die Lösung wurde auf ca. die Hälfte ihres Volumens im N<sub>2</sub>-Strom eingengt und über Nacht bei -40 °C kalt gestellt. Der entstandene orange Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

Schon nach sehr kurzer Lagerungszeit in der Glovebox färbte sich der Feststoff braun.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	71.88	6.57	4.49
gefunden	59.10	6.90	1.20

4.5.15 Syntheseversuch von [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

Es wurden 280 mg (0.464 mmol) [FeH(BH<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 15 mL Methanol gelöst und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemp. 1 h gerührt. Nach der Zugabe von 238 mg (0.700 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 mL Methanol färbte sich der Reaktionsansatz grün. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens im N<sub>2</sub>-Strom eingengt und bei -40 °C kalt gestellt. Es konnte kein Feststoff isoliert werden, ebenfalls nicht nach der Zugabe von 20 mL Diethylether.

4.5.16 Synthese von [FeH(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)](BPh<sub>4</sub>)

Zu einer auf 50 °C erwärmten Lösung aus 323 mg (0.491 mmol) [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] in 40 mL THF wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine warme Lösung aus 37 mg (0.98 mmol) Natriumborhydrid in 10 mL Ethanol innerhalb von 5 min portionsweise zugegeben und der dunkelrote Reaktionsansatz 1 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Methanol aufgenommen. Die rote Lösung wurde 2 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 252 mg (0.736 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Methanol und Rühren über Nacht fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet wurde.

Schon nach sehr kurzer Lagerungszeit in der Glovebox färbte sich der Feststoff braun.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	71.88	6.57	4.49
gefunden	65.06	7.08	1.44

## 5 Dinukleare Eisen-Komplexe mit gemischten E/N/P-Liganden (E = O, S)

Die Entwicklung und Untersuchung eines geeigneten Modellsystems ist für die Aufklärung der Nitrogenase-Reaktion essentiell. Da in mononuklearen Eisen(II)-Distickstoff-Komplexen der Distickstoff nicht ausreichend aktiviert und somit nicht protonierbar ist (s. 2.3), wurden verschiedene Syntheserouten zum Design eines dinuklearen  $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{-N}_2$ -Komplexes ausgearbeitet. Durch die Wechselwirkung des  $\text{N}_2$ -Liganden mit dem zweiten Fe(II)-Zentrum wird eine Erhöhung der Aktivierung bewirkt. Um die Bildung eines zweikernigen Komplexes zu begünstigen, wird ein Ligand mit entsprechender Geometrie dargestellt. Die Fe(II)-Zentren werden dabei durch ein BRØNSTED-basisches Zentrum (E = O, S) verbrückt (Abb. 5-1 oben). In Hinblick auf die schwefelumgebenen Eisenzentren in dem FeMoco wird das Phenolat durch Thiophenolat ersetzt. Die Geometrie des Liganden soll weiterhin eine *end-on* Koordination des  $\text{N}_2$ -Liganden zu einem Metallzentrum sowie eine gleichzeitige *side-on* Koordination zu dem zweiten Metallzentrum bewirken, da in bekannten dinuklearen Eisen- $\text{N}_2$ -Komplexen der  $\text{N}_2$ -Ligand *end-on* verbrückend koordiniert ist und diese Komplexe keine  $\text{NH}_3$ -Entwicklung bei der Umsetzung mit Säuren zeigen (s. 2.3.4.4). Um mit diesem  $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{-N}_2$ -System Ammoniak erzeugen zu können, ist es wichtig, Protonen bei jedem Reduktionsschritt unmittelbar zur Verfügung stellen zu können. Daher dient das BRØNSTED-basische Zentrum in der Ligandensphäre der Bewerkstelligung des PCET (proton coupled electron transfer). Das BRØNSTED-basische Zentrum wird zunächst protoniert, so dass das Proton sofort auf den  $\text{N}_2$ -Liganden übertragen werden kann, sobald dieser reduziert wird (Abb. 5-1 unten). Auf diese Weise sollte es möglich sein, trotz milderer Aktivierung den Distickstoff in Ammoniak zu überführen.

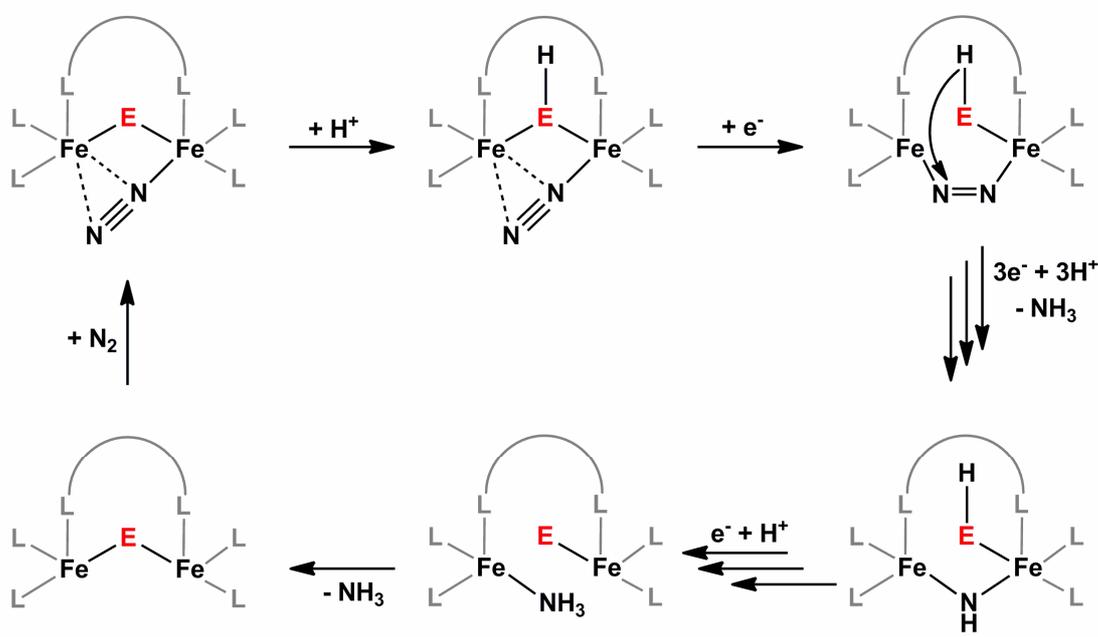
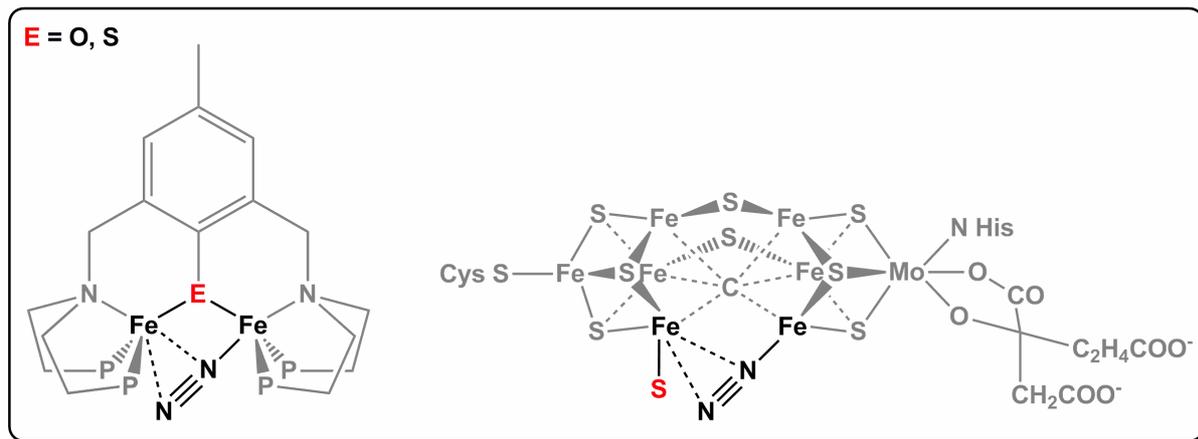


Abb. 5-1: (oben) Zielkomplex  $[\text{Fe}_2(\text{N}_2)(\text{PhEN}_2\text{P}_4)]$  (mit  $\text{E} = \text{O}, \text{S}$  und  $\text{P} = \text{PPh}_2$ ) und FeMoco, jeweils mit *side-on/end-on* koordiniertem  $\text{N}_2$ .

(unten) Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus der Reduktion und Protonierung des Distickstoffs an  $[\text{Fe}_2(\text{N}_2)(\text{PhEN}_2\text{P}_4)]$ .

Im Folgenden werden die ausgearbeiteten Syntheseschemata zur Darstellung des  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ -Liganden (2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)imino)methyl)-4-methylphenol) und des  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ -Liganden (2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)phenol für  $\text{R} = \text{H}$  und 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)methyl)-4-methylphenol für  $\text{R} = \text{Me}$ ) vorgestellt (Abb. 5-2). Diese beinhalten die C-N-Knüpfungsreaktionen wie sie zu Beginn des Kapitels 3 beschrieben wurden. Zur Charakterisierung der Vorstufen und Liganden wurde die Schwingungsspektroskopie und NMR-Spektroskopie angewandt. Aus den Komplexbildungsreaktionen von

HOPhN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> mit Fe(II)-Salzen wurde ein Komplex erhalten, der mittels Schwingungsspektroskopie und MÖßBAUER-Spektroskopie untersucht wurde.

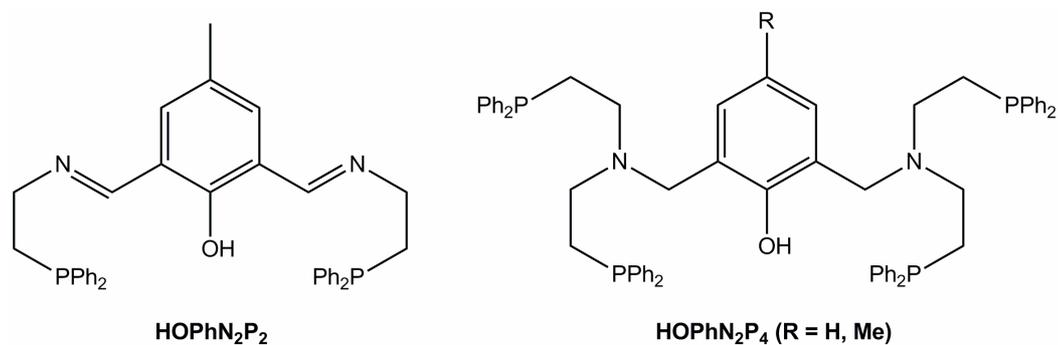


Abb. 5-2: Strukturformel des HOPhN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Liganden und des HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Liganden.

Parallel zur Darstellung des HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Liganden wurden Versuche zur Darstellung eines SPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Systems unternommen. Die erhaltenen Verbindungen wurden ebenfalls mittels Schwingungsspektroskopie und NMR-Spektroskopie untersucht.

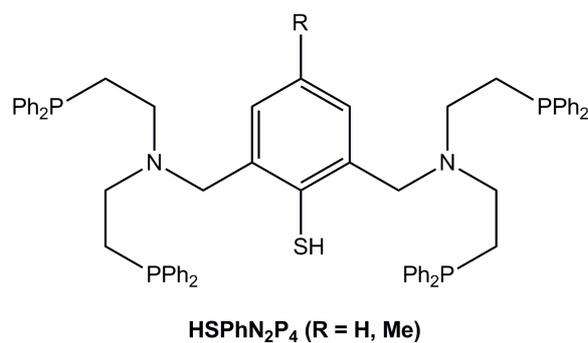


Abb. 5-3: Schwefelhaltiger Zielligand HSPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>.

## 5.1 Synthese und Charakterisierung des $\text{OPhN}_2\text{P}_2$ -Systems

Zur Darstellung des  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ -Liganden wurde zunächst das Dialdehyd durch Oxidation von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol mit aktiviertem Mangandioxid hergestellt (Abb. 5-4).<sup>[217]</sup> Dieses reagierte in einer SCHIFFSche-Base-Kondensation mit zwei Äquivalenten NHP zu dem Diiminphenol. Die Reaktion wurde zunächst analog zu SIEDLE *et al.* bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>[188]</sup> Aufgrund unzulänglicher Reinheit wurde bei der Wiederholung der Synthese Magnesiumsulfat zu dem Ansatz hinzugegeben, um das entstehende Wasser abzufangen und so das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Das beste Resultat wurde letztlich analog zu ALLEN *et al.* durch Erhitzen des Reaktionsgemisches am Wasserabscheider in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator erzielt.<sup>[181]</sup> Der erhaltene Ligand wurde mit diversen  $\text{Fe(II)}$ -Salzen umgesetzt.

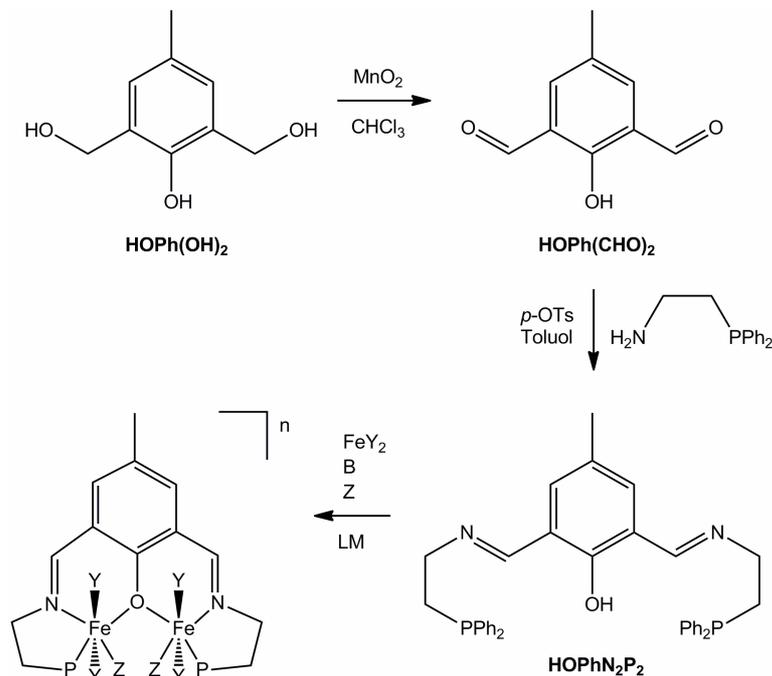


Abb. 5-4: Syntheschema zur Darstellung des binukleierenden Liganden  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  und die Darstellung eines zweikernigen  $\text{Fe(II)}$ -Komplexes mit  $\text{P} = \text{PPh}_2$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Z}$  = Coliganden (z. B.  $\text{Cl}$ ,  $\text{NCMe}$ ),  $\text{B}$  = Base (z. B.  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{KOH}$ ) und  $\text{LM}$  = Lösungsmittel (z. B. Methanol, Acetonitril).

### 5.1.1 Spektroskopische Untersuchung von $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$

Der Ligand  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  wurde mittels IR- sowie NMR-Spektroskopie untersucht. Charakteristisch in dem MIR-Spektrum ist die C=N-Streckschwingung des Imins, die bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung wird im Folgenden erörtert.

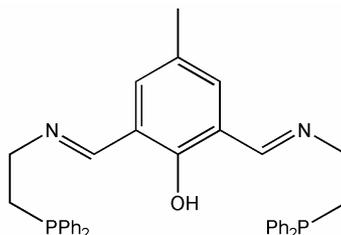


Abb. 5-5: Strukturformel von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ .

#### 5.1.1.1 NMR-Spektroskopie

Der Ligand  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  erzeugt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-19.42\text{ ppm}$ . Dieses ist im Vergleich zu dem Edukt NHP tieffeldverschoben ( $\Delta = 1.89\text{ ppm}$ ).

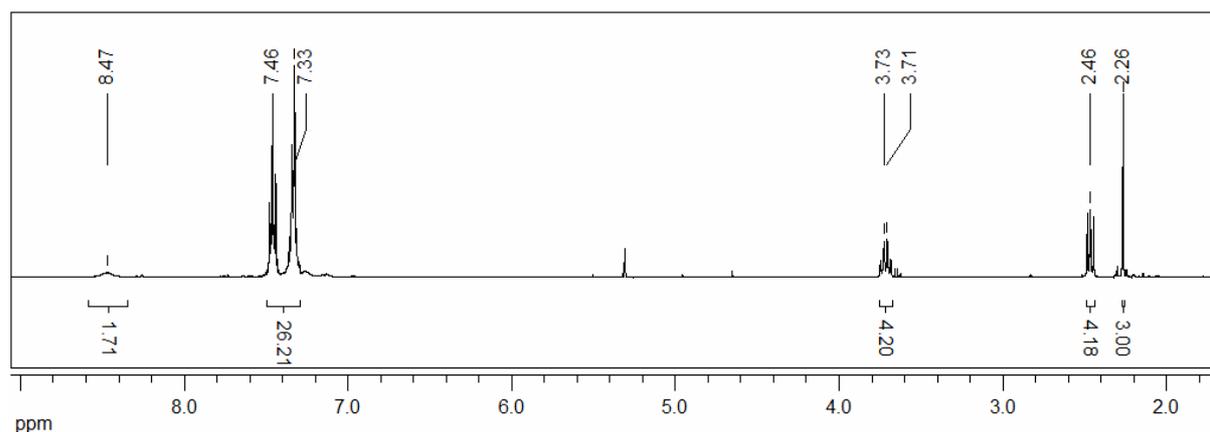


Abb. 5-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  gibt alle charakteristischen Signale des Liganden wieder. Das Singulett der Imin-Protonen liegt bei  $8.47\text{ ppm}$  und die Multipletts der aromatischen Protonen bei  $7.46 - 7.33\text{ ppm}$ . Die Multipletts der Ethylbrücke erscheinen bei  $3.72$  und  $2.46\text{ ppm}$  und sind ebenfalls wie die von  $\text{HOPhNP}$  ( $3.70$  und

2.48 ppm) im Vergleich zu dem Edukt NHP (2.83 und 2.25 ppm) tieffeldverschoben. Des Weiteren ist bei 2.26 ppm ein Singulett zu beobachten, das der Methylgruppe zugeordnet werden kann. Das Integral des Multipletts der aromatischen Protonen ist zu groß, was durch Spuren des verwendeten Lösungsmittels Toluol verursacht worden sein könnte.

### 5.1.2 Spektroskopische Untersuchung von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$

Der Ligand  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  wurde mit verschiedenen  $\text{Fe(II)}$ salzen ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeAc}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ ) und unterschiedlichen Basen ( $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaAc}$ ,  $\text{NEt}_3$ ) entweder in Methanol oder Acetonitril umgesetzt. Diese Reaktionen führten jedoch zu keinen reinen Produkten. Aus der Reaktion von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  mit Triethylamin und Eisen(II)-chlorid unter Zugabe von Tetraethylammoniumchlorid wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, der spektroskopisch untersucht wurde.

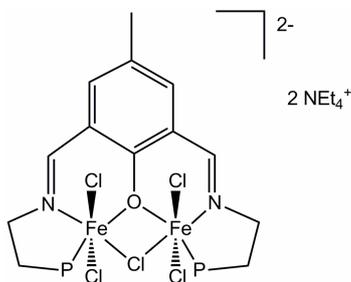


Abb. 5-7: Strukturformel von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ . Die an den Phosphoratomen gebundenen Phenylsubstituenten sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

#### 5.1.2.1 Magnetmessung

Die magnetische Kopplung von  $\text{Fe}_2^{\text{II}}$ -Komplexen über eine einatomige Brücke, wie z. B. Phenolat, ist in der Regel eine antiferromagnetische.<sup>[218]</sup> Hingegen  $\text{Fe}_2^{\text{II}}$ -Komplexe, die über zwei einatomige Brücken miteinander verknüpft sind, tendenziell ferromagnetisches Verhalten zeigen. Die Magnetmessung gibt somit darüber Aufschluss,

ob ein  $\text{Fe}_2^{\text{II}}$ -Komplex erhalten wurde, der Phenolat-verbrückt oder eventuell Phenolat- und Chlorido-verbrückt ist.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität veranschaulicht ein paramagnetisches Verhalten der erhaltenen Substanz mit  $\Theta = -0.08 \text{ K}$  und  $C = 1.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Abb. 5-8). Für das effektive magnetische Moment wurde  $\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 3.63 \mu_{\text{B}}$  bestimmt (für  $M = 804 \text{ g/mol}$ , ohne diamagnetische Korrektur). Das effektive magnetische Moment für einen high-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex berechnet sich auf  $\mu_{\text{eff}}(\text{theo}, \text{Fe}^{\text{II}}) = 4.89 \mu_{\text{B}}$  und für einen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex auf  $\mu_{\text{eff}}(\text{theo}, \text{Fe}^{\text{III}}) = 5.91 \mu_{\text{B}}$ .

Demnach wurde kein Hinweis auf einen zweikernigen Eisen-Komplex erhalten.

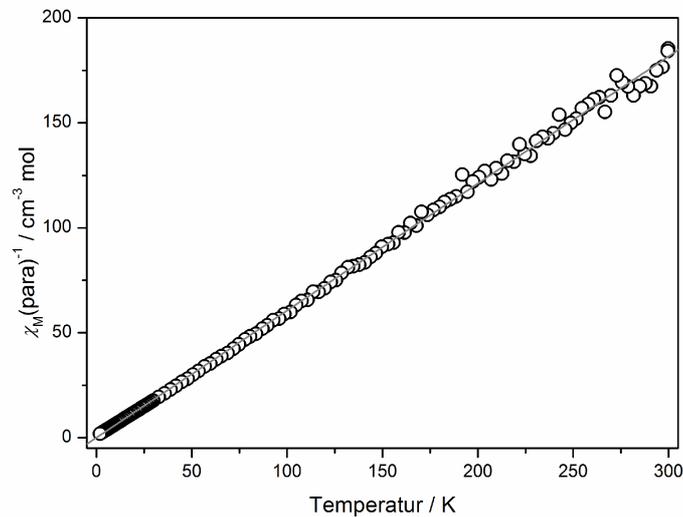


Abb. 5-8: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren Suszeptibilität von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ .

### 5.1.2.2 MÖßBAUER-Spektroskopie

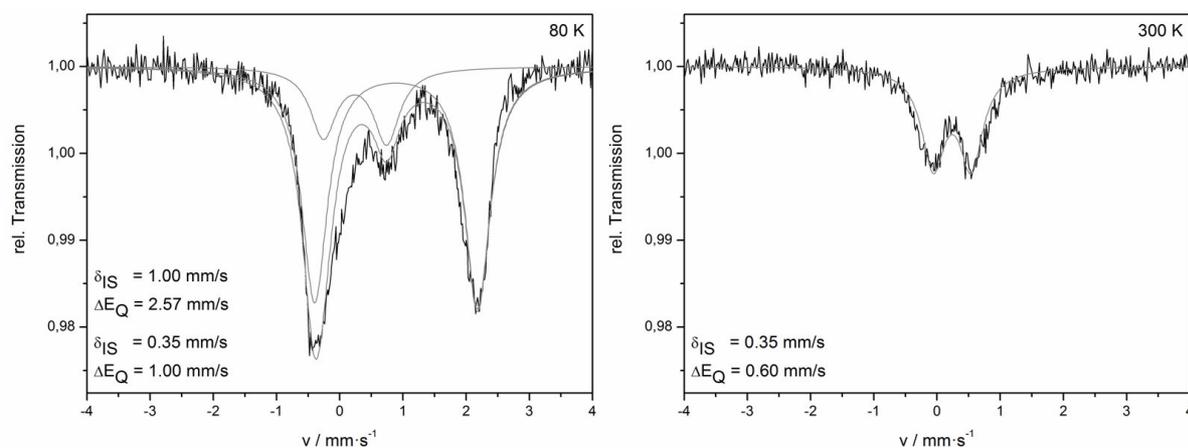


Abb. 5-9: MÖßBAUER-Spektren von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ , gemessen bei 80 K (links) und 300 K (rechts).

In dem MÖßBAUER-Spektrum, gemessen bei 80 K, sind zwei unterschiedliche Dubletts zu beobachten. Das Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 1.0 \text{ mm/s}$  und einer großen Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.57 \text{ mm/s}$  wird von einer high-spin Fe(II)-Spezies erzeugt. Das zweite Dublett hat eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.35 \text{ mm/s}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.00 \text{ mm/s}$ . Dabei könnte es sich um eine low-spin Fe(II)-Spezies oder um eine high-spin Fe(III)-Spezies handeln.

Bei 300 K ist die Eisenspezies mit der größeren Quadrupolaufspaltung nicht mehr zu beobachten. Der Grund für diesen Effekt könnte eine Valenztautomerie ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}\cdot\text{-Fe}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}\cdot\text{-Fe}^{\text{III}}$ ) sein. Allerdings steht dies nicht im Einklang mit den aus der Magnetmessung erhaltenen Ergebnissen.

### 5.1.2.3 IR- und RAMAN-Spektroskopie

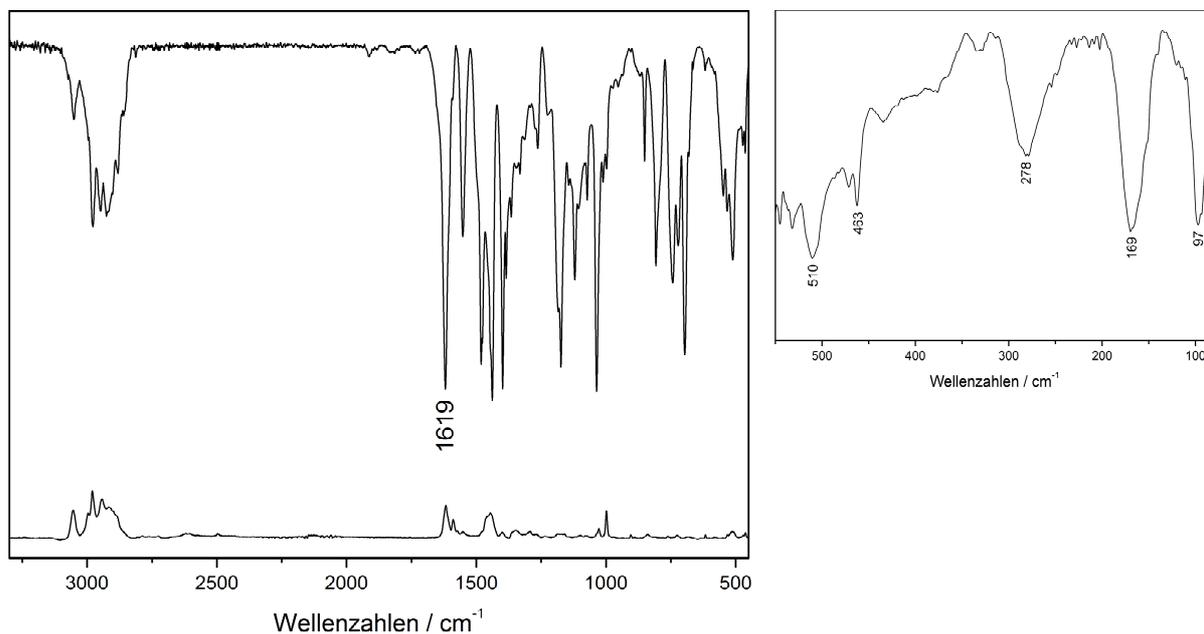


Abb. 5-10: MIR-, FT-RAMAN- und FIR-Spektrum von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ .

Die charakteristische C=N-Schwingungsbande befindet sich bei  $1619 \text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zum freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen ( $\Delta = 14 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben. Die Fe-O-Streckschwingung wird im RAMAN-Spektrum bei ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  erwartet, kann dort jedoch nicht beobachtet werden. Bei  $278 \text{ cm}^{-1}$  ist eine sehr breite Bande zu beobachten, die vermutlich von Fe-Cl-Streckschwingungen hervorgerufen wird.

Demnach können die spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Verbindung die Darstellung von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$  nicht belegen.

## 5.2 Synthese und Charakterisierung des $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems

Zur Synthese des  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ -Liganden wurden diverse Syntheserouten ausgearbeitet. Variante A beinhaltet eine Chlorierung der Hydroxyl-Gruppen der Ausgangsverbindung sowie eine folgende  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion der erhaltenen Substanz mit dem sekundären Amin PNHP (Abb. 5-11). Da die gewünschte Verbindung nicht erhalten werden konnte, wurden Variationen der Vorschrift ausgearbeitet. Es wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gearbeitet, andere Basen verwendet sowie die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit) variiert. Des Weiteren wurde die Kupplung mit Derivaten des PNHP,  $\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})$  und *pr*-PNHP durchgeführt. Das Amin *pr*-PNHP unterscheidet sich von PNHP insofern, als dass das N-Atom über zwei Propylbrücken anstatt Ethylbrücken mit den P-Phenylsubstituenten verbunden ist.

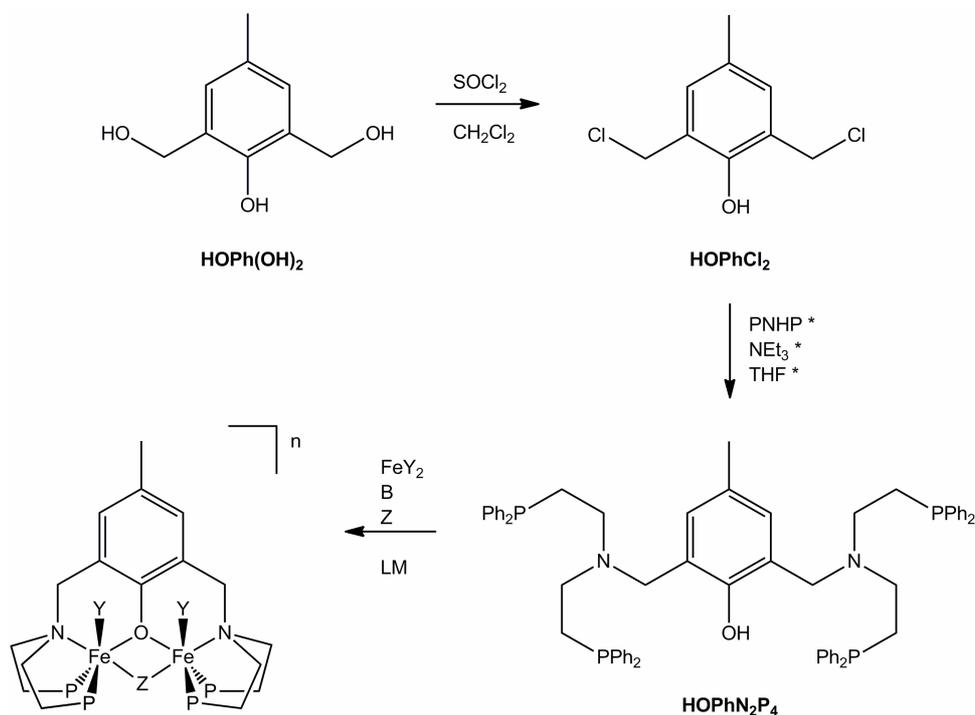


Abb. 5-11: Syntheschema zur Darstellung des  $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems. Variante A stellt die Kupplung von 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol mit PNHP dar. \* Weitere Ansätze mit Derivaten von PNHP, anderen Basen und anderen Lösungsmitteln. P =  $\text{PPh}_2$ , Y, Z = Coliganden (z. B. Cl), B = Base und LM = Lösungsmittel.

Die Funktionalisierung von PNHP bzw. dessen Derivaten ließ sich ebenfalls nicht nach einer der genannten Variation der Synthesevorschrift realisieren. Dementsprechend wurden weitere Syntheserouten ausgearbeitet, die im Folgenden als Varianten B - E erläutern werden.

Da es sich bei der Reaktion des Amins PNHP mit  $\text{HOPhCl}_2$  um einen nucleophilen Angriff seitens des Amins handelt, wurde dieser erleichtert, indem das Phenol geschützt wurde, so dass die Elektronendichte im Ring nicht weiter erhöht wird (Abb. 5-12). Die Schützung der phenolischen Hydroxylgruppe erfolgte nach literaturbekannter Vorschrift mit Benzylchlorid.<sup>[187]</sup> Die Ausbeute konnte durch Verwendung von Benzylbromid gesteigert werden. Die Halogenierung mit Phosphortribromid oder Thionylchlorid führte zu den Ausgangsmolekülen, die für drei unterschiedliche Synthesewege dienten. Der direkte Weg stellt die Kupplung mit PNHP dar, wie sie in der Variante A durchgeführt wurde. Weder diese Synthese noch die Verwendung des reaktiveren Lithiumamids LiPNP oder eine Durchführung der jeweiligen Synthese unter anderen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Base, Temperatur, Zeit) führten zu dem Zielliganden.

Da nach den Umsetzungen mit PNHP und LiPNP jeweils sehr viele undefinierbare Spezies in den zugehörigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gefunden wurden, wurden zwei Alternativrouten durchgeführt. Zum einen wurden die Phosphoratome des PNHP in unreaktive Sulfide überführt und zum anderen wurde die Kupplung mit dem Amin  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  durchgeführt, um im nächsten Schritt die Chlor-Substituenten durch Phosphine zu ersetzen. Auf den letzten Schritt des Synthesewegs, der Abspaltung der Schutzgruppe, sollte die Koordination an zwei  $\text{Fe}(\text{II})$ -Zentren erfolgen.

Ebenso wie bei den Reaktionen mit PNHP und LiPNP zeigte sich, dass das als Benzylether geschützte Phenol sich weder mit Chlor noch mit Brom als Abgangsgruppen mit  $\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})$  oder  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  umsetzen lässt. Es wurden wiederum jeweils viel mehr Phosphorspezies in den zugehörigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gefunden als erwartet, die säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden konnten. Daher wurde eine gänzlich andere Syntheseroute analog zu REIM *et al.* gewählt, nach der der gewünschte Ligand in einer Stufe zugänglich wäre.<sup>[219]</sup>

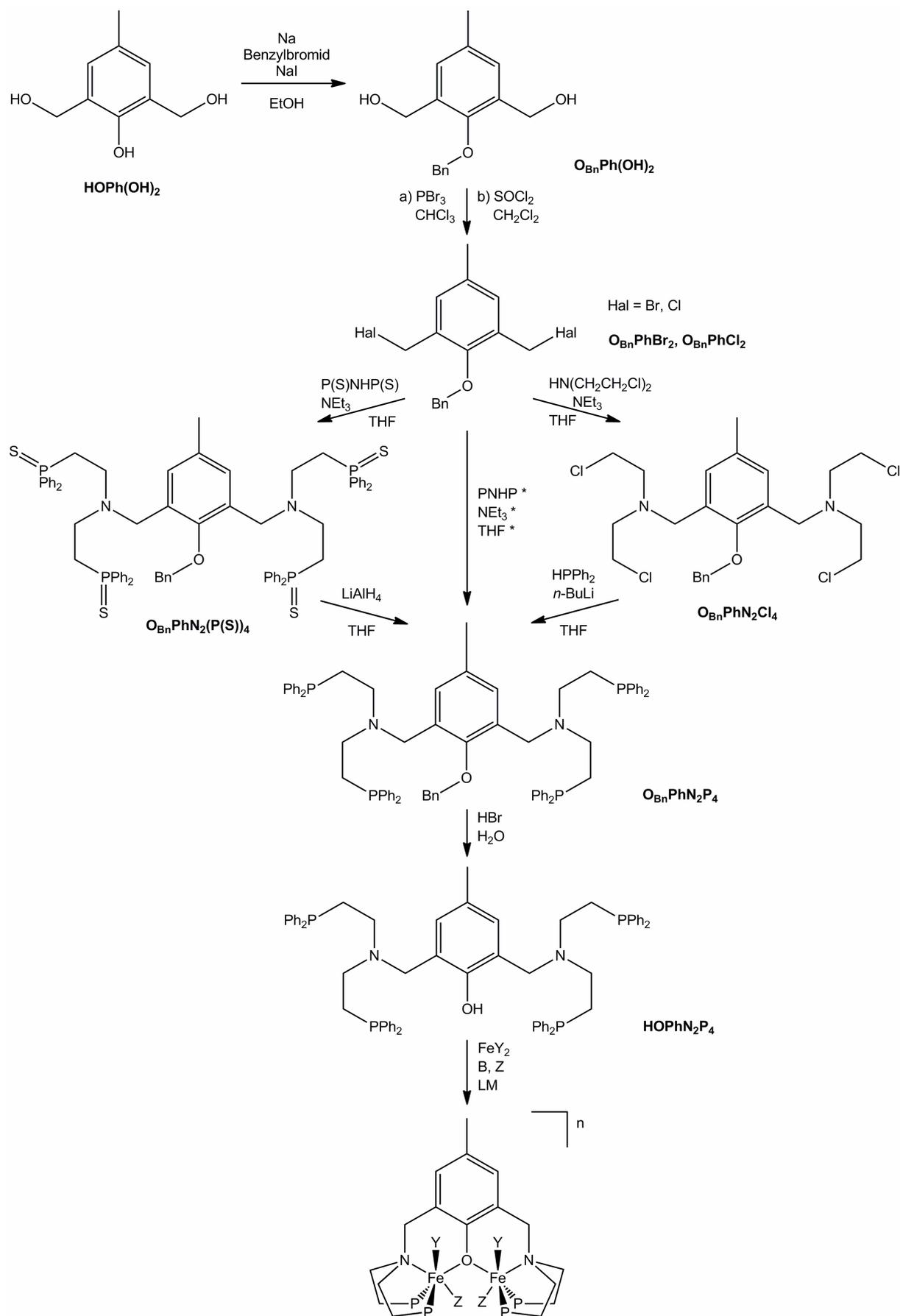


Abb. 5-12: Syntheschema zur Darstellung des  $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems, Variante B. \* Weitere Ansätze mit LiPNP, anderen Basen und Lösungsmitteln. P =  $\text{PPh}_2$  und Y, Z = Coliganden.

Nach der Variante C wurde die Ausgangsverbindung *p*-Cresol mit PNHP und Paraformaldehyd in einer MANNICH-Reaktion umgesetzt (Abb. 5-13). Zum Reaktivitätsvergleich wurde die gleiche Reaktion mit dem Amin *pr*-PNHP durchgeführt.

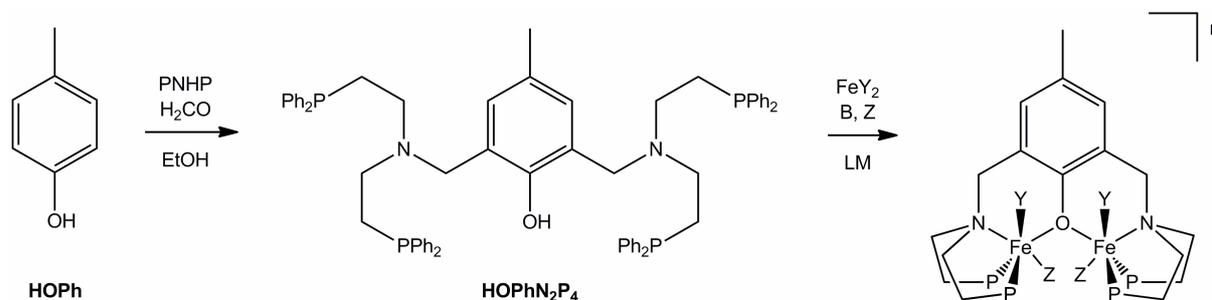


Abb. 5-13: Syntheschema zur Darstellung des OPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Systems. Variante C stellt eine MANNICH-Reaktion dar. P = PPh<sub>2</sub>, Y, Z = Coliganden, B = Base und LM = Lösungsmittel.

Bei der MANNICH-Reaktion bildet sich zunächst aus dem sekundären Amin und Formaldehyd unter Wasserabspaltung ein mesomeriestabilisiertes Immoniumion ( $\text{CH}_2\text{-}^+\text{NR}_2 \leftrightarrow \text{}^+\text{CH}_2\text{-NR}_2$ ), welches nucleophil von dem Enol (Phenol) angegriffen wird. Der Hydroxylsubstituent dirigiert den Zweitsubstituenten in *ortho*- und *para*-Stellung, weshalb bei einer Aminomethylierung in *ortho*-Position die *para*-Stellung besetzt sein muss. Die Reaktion führte ähnlich wie die vorigen Syntheserouten zu einer Vielzahl an nicht identifizierbaren Produkten, die säulenchromatographisch nicht voneinander getrennt werden konnten.

Eine weitere Möglichkeit, eine C-N-Bindung zu erzeugen, ist die Bildung eines Imins, gefolgt von einer Reduktion und Alkylierung des erhaltenen Amins. Die ausgearbeitete Route wird als Variante D vorgestellt. Diese Variante stellt eine siebenstufige Syntheseroute bis zum gewünschten Komplex dar (Abb. 5-14). Der einleitende Schritt war die Oxidation von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol mit aktiviertem Mangandioxid. Die phenolische Hydroxylgruppe wurde als Thiocarbamat geschützt und die erhaltene Verbindung mit zwei Äquivalenten NHP zu den entsprechenden Iminen umgesetzt. Diese wurden mit Natriumborhydrid reduziert und versucht, jeweils das Proton des sekundären Amins durch 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan zu substituieren. Carbamate bzw. Thiocarbamate verhalten sich gegenüber einer Reduktion mit Natriumborhydrid stabil, gegenüber Lithiumaluminiumhydrid nicht. Die abschließende Abspaltung der Schutzgruppe sollte *in situ* mit der Komplexbildungsreaktion stattfinden.

Da die Zwischenstufe  $O_{Th}Ph(NH)_2P_2$  nicht rein dargestellt werden konnte, wurde die Phenolfunktion von  $HOPh(CHO)_2$  als Benzylether geschützt. Es zeigte sich jedoch, dass die Substitution von  $O_{Bn}PhNHP$  mit 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan zur Darstellung des mononukleierenden Liganden  $O_{Bn}PhNP_2$  nicht möglich ist (s. 3.2.1). Daher wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

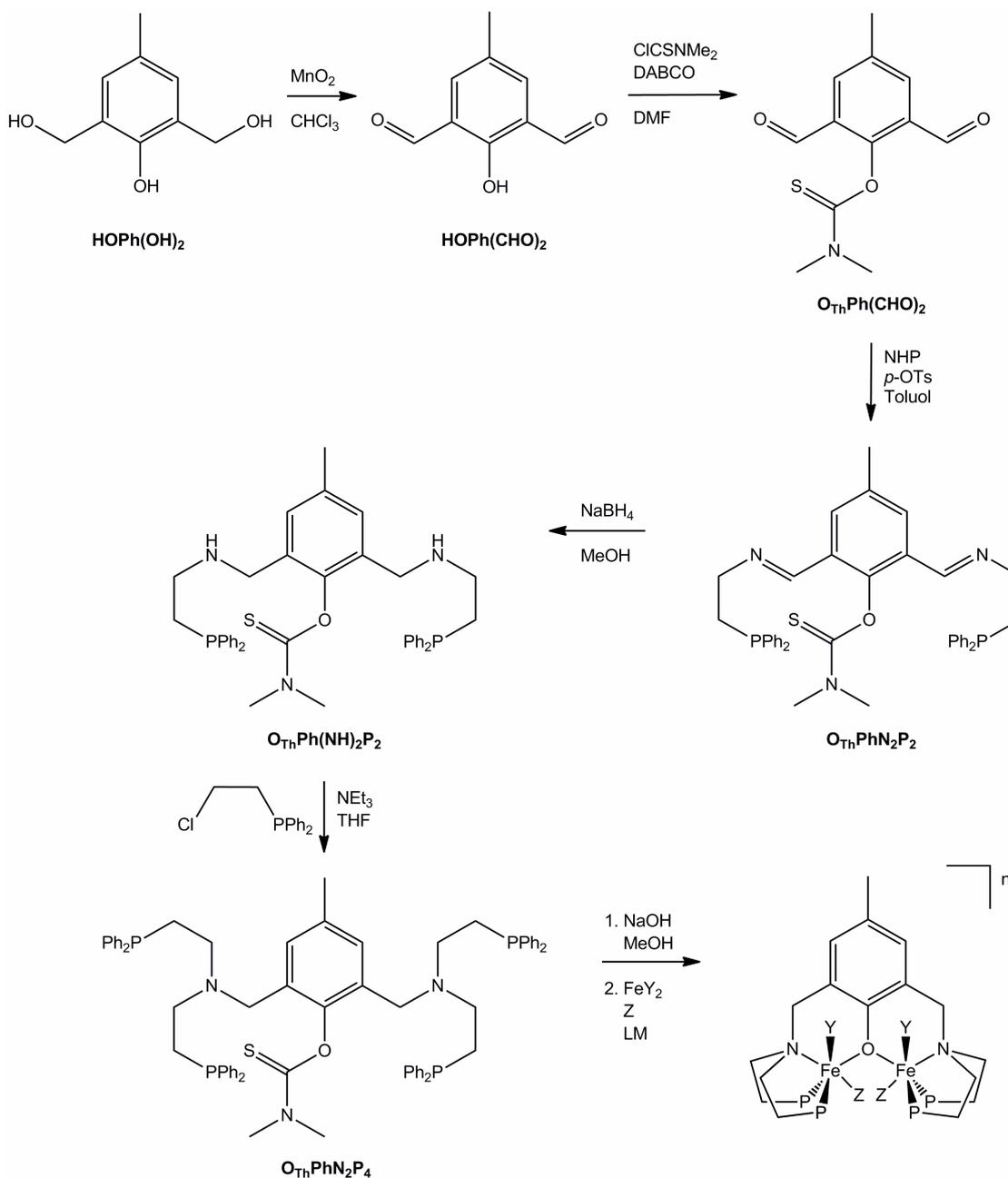


Abb. 5-14: Syntheschema zur Darstellung des  $O_{Ph}N_2P_4$ -Systems. Variante D verläuft über eine Diimin-Stufe, P =  $PPh_2$ , Y, Z = Coliganden und LM = Lösungsmittel.

Die bisherigen Syntheschemata beinhalteten folgende Methoden zur Knüpfung von C-N-Bindungen: Alkylierung von sekundären Aminen, MANNICH-Reaktion und Bildung sowie Reduktion von Iminen mit anschließender Alkylierung. Die vierte Möglichkeit ist die Darstellung von Amiden und anschließende Reduktion. Die Präparation der Amide erfolgt wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben aus Carbonsäurechloriden mit primären und sekundären Aminen. Der Versuch, Benzoylchlorid mit PNHP umzusetzen, führte nicht zu dem entsprechenden Carbonsäureamid. Daher wurde eine Variation von WHITESIDES *et al.* verfolgt, nach der das jeweilige Amin als Hydrochlorid eingesetzt wird.<sup>[190]</sup> Die entwickelte Syntheseroute ist als Variante E in Abb. 5-15 dargestellt.

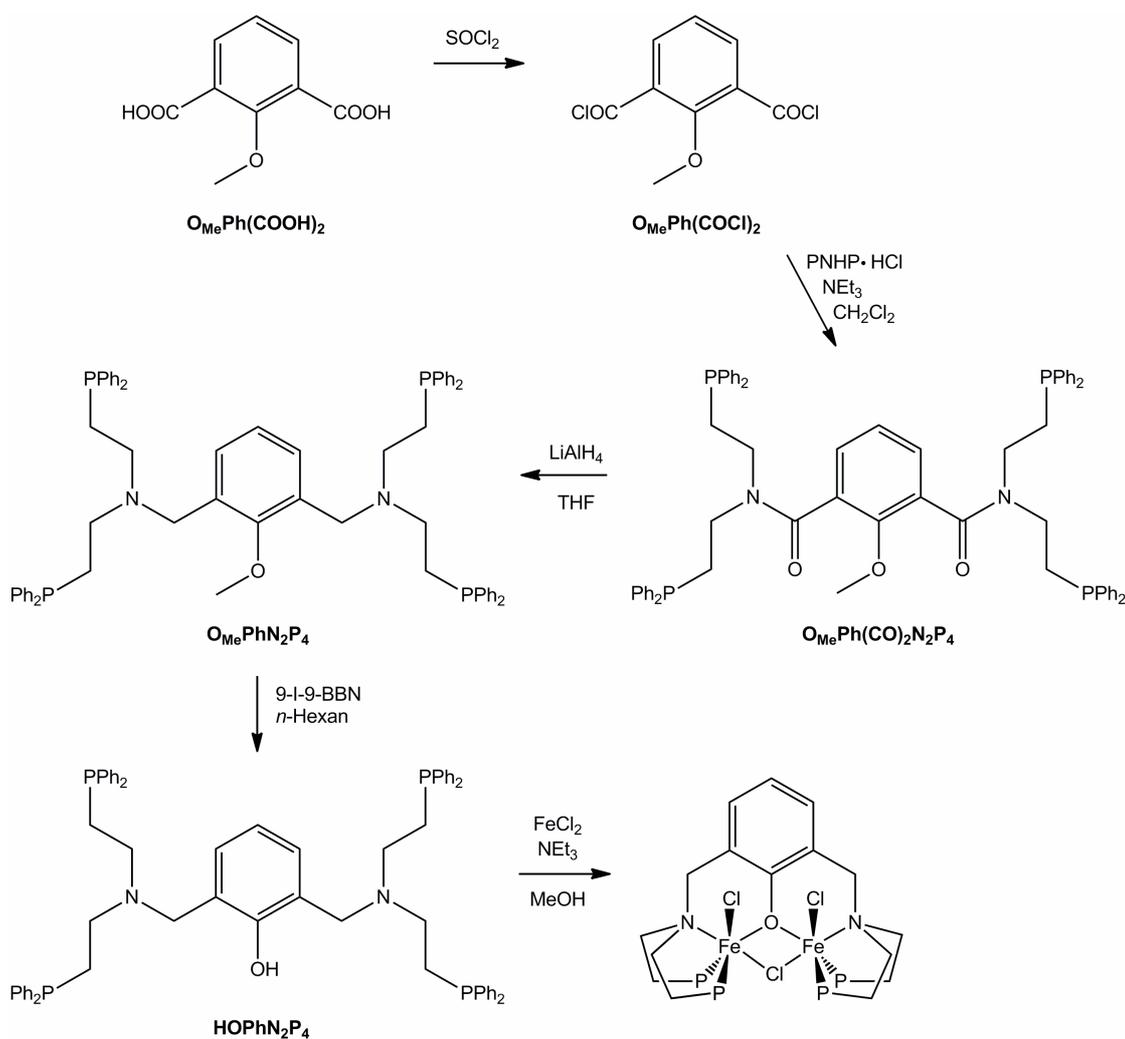


Abb. 5-15: Syntheschema zur Darstellung des  $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems mit  $\text{P} = \text{PPh}_2$ . Variante E stellt die Kupplung des Säurechlorids mit  $\text{PNHP}\cdot\text{HCl}$  zum Amid dar. Die anschließende Reduktion und Abspaltung der Schutzgruppe ergibt den Zielliganden.

Das Säurechlorid wird aus 2-Methoxy-isophthalsäure mit Thionylchlorid und das Hydrochlorid wird aus PNHP mit 2 M Salzsäure hergestellt. Obwohl die Reaktion durch Zugabe von Triethylamin zu dem Aminhydrochlorid eingeleitet wird, scheint das Einsetzen des Amins als Hydrochlorid das entscheidende Detail für eine erfolgreiche Kupplung zu sein. Die Verbindung  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  konnte in sehr guter Reinheit gewonnen werden. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu dem Amin  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .<sup>[192]</sup> Für die Abspaltung der Schutzgruppe wurde 9-I-9-BBN und für die Komplexbildungsreaktion Eisen(II)-chlorid verwendet.<sup>[191]</sup>

### 5.2.1 Spektroskopische Untersuchung der verwendeten Phosphine

Für den Aufbau der Liganden (Kapitel 3 und 5) wurden als Kupplungsreagenzien Amine gewählt, die über ein oder zwei Ethylbrücken mit jeweils einem Phosphordiphenylsubstituenten verfügen. Da es nicht möglich war, das Amin PNHP zu funktionalisieren, wurden die Phosphine in Sulfide überführt, um möglichen Nebenreaktionen an den P-Atomen entgegenzuwirken.<sup>[220]</sup> Das Amin P(S)NHP(S) ließ sich jedoch auch nicht funktionalisieren. Daher wurde in einer weiteren Syntheseroute die Reaktivität des Amins erhöht, indem das entsprechende Lithiumamid LiPNP dargestellt wurde. Eine andere Syntheseroute beinhaltete eine SCHIFFSche-Base-Kondensation mit dem primären Amin NHP. Das erhaltende Diimin wurde reduziert, um es weiter zu funktionalisieren. Die Darstellung des gewünschten tertiären Amins gelang schließlich mit PNHP·HCl, was ausführlich in Kapitel 3.2 und 5.2 beschrieben wurde. Zur Darstellung der Fe(II)-Hydrido-Komplexe (4.2) wurde als Ligand PNMeP gewählt, der anstelle des Protons eine Methylgruppe am N-Atom gebunden hat. Auf diese Weise werden Nebenreaktionen mit den komplexen Hydriden ausgeschlossen.

Zur Synthese der Amine PNMeP, PNHP und NHP werden die Edukte aus den jeweiligen Hydrochloriden freigesetzt und die Chlorsubstituenten mittels Lithiumdiphenylphosphid substituiert. Bei diesen Synthesen muss besonders umsichtig gearbeitet werden, da es sich bei Mechlorethamin (Bis(2-chloroethyl)methylamin) um einen N-Lost und bei Bis(2-chloroethyl)amin sowie 2-Chloroethylamin um Senfgas-Derivate handelt.

### 5.2.1.1 NMR-Spektroskopie

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der verwendeten Phosphine sind in Abb. 5-16 dargestellt. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von NHP, PNHP·HCl, PNHP und PNMeP zeigen jeweils ein Singulett im negativen Bereich von -16 bis -22 ppm, welcher charakteristisch für Alkyl-Diphenyl-substituierte P-Atome ist.<sup>[182]</sup>

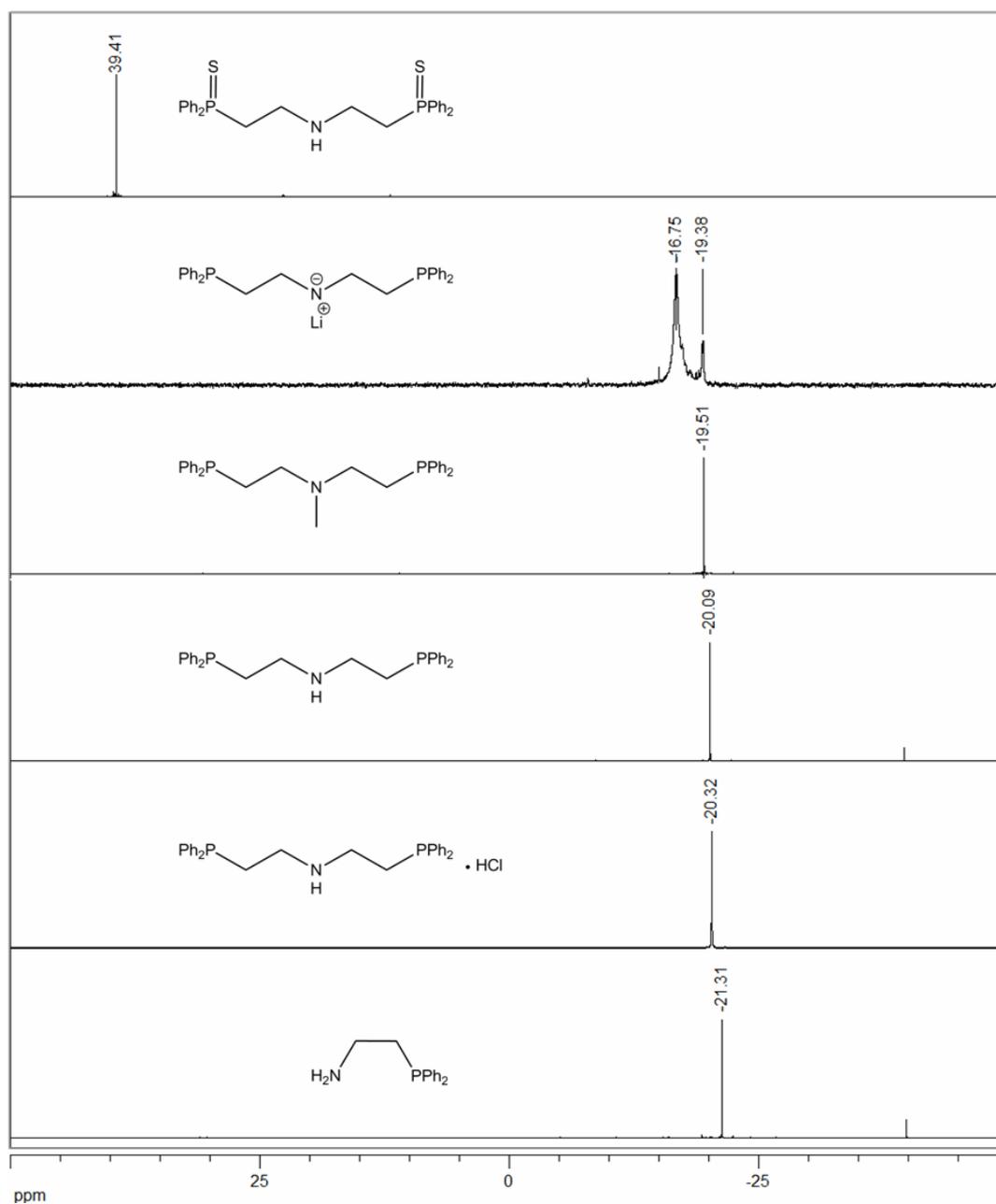


Abb. 5-16:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von P(S)NHP(S), LiPNP, PNMeP, PNHP, PNHP·HCl und NHP nach abnehmender Signallage geordnet. Das Spektrum von LiPNP wurde in Benzol- $d_6$  gemessen, alle anderen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In den Spektren von NHP und PNHP sind noch Spuren des Edukts, Diphenylphosphin, zu beobachten, dessen Signal bei -40 ppm erscheint. Um mögliche Nebenreaktionen seitens des Diphenylphosphins auszuschließen, wurde dieses entfernt, indem das Rohprodukt 1 h in Diethylether unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. PNHP fiel als farbloser Feststoff an. Allerdings gelang die Umsetzung dessen ebenfalls nicht. Da das Diphenylphosphin offensichtlich nicht im weiteren Reaktionsverlauf stört, wurde bei weiteren Ansätzen auf die Aufreinigung verzichtet.

Das Signal von LiPNP ist bei -16.75 ppm zu beobachten sowie eine Verunreinigung bei -19.38 ppm, was noch genauer erläutert wird (s. u.). Auffällig ist das Spektrum des Phosphinsulfids P(S)NHP(S), dessen Singulett bei 39.41 ppm deutlich tieffeldverschoben ist.<sup>[220]</sup> Der Grund dafür ist die höhere Oxidationsstufe des Phosphors.

Die zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind im Folgenden aufgelistet, wobei der Einfluss der unterschiedlichen Hetero-Atome in Nachbarschaft zu den  $\text{CH}_2$ -Gruppen anhand der Spektren von NHP erläutert wird (Abb. 5-17).

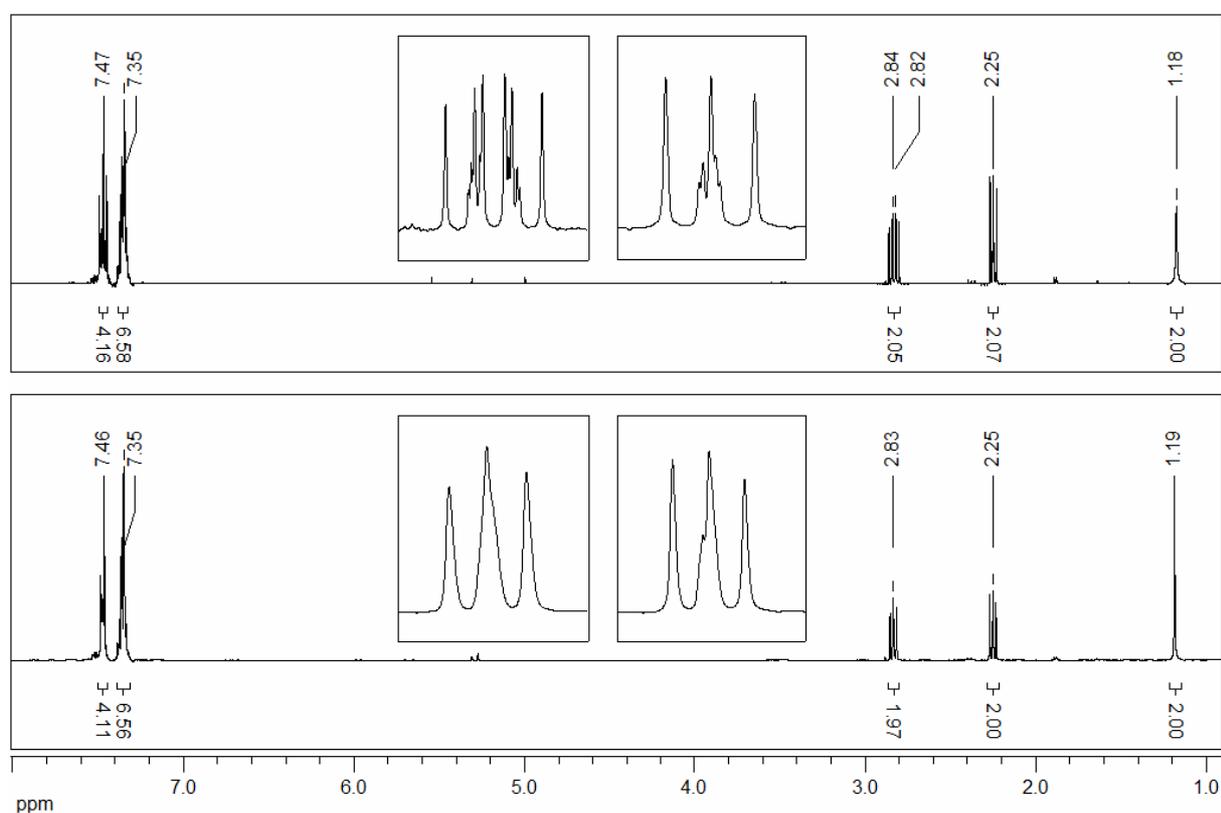


Abb. 5-17:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (oben) und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von NHP.

---

NHP	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -21.31</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 7.47</math> (m, 4H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.35 (m, 6H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 2.83 (m, 2H, <math>\text{CH}_2\text{NH}_2</math>), 2.25 (t, 2H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>, <math>^3J = 7.41</math> Hz), 1.18 (s, 2H, <math>\text{NH}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 7.46</math> (m, 4H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.35 (m, 6H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 2.83 (m, 2H, <math>\text{CH}_2\text{NH}_2</math>), 2.25 (m, 2H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>), 1.19 (s, 2H, <math>\text{NH}_2</math>) ppm.</p>
PNHP	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -20.09</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 7.44</math> (m, 8H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.34 (m, 12H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 2.72 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{NH}</math>), 2.23 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>), 1.48 (s, 1H, NH) ppm.</p>
PNHP·HCl	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -20.32</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 10.16</math> (s, 2H, <math>\text{NH}_2</math>), 7.38 (m, 8H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.30 (m, 12H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 2.93 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{NH}</math>), 2.57 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>), ppm.</p>
PNMeP	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -19.51</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 7.22</math> (m, 20H, <math>\text{C}_{\text{aromat.}}</math>), 2.34 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{NCH}_3</math>), 2.11 (s, 3H, <math>\text{NCH}_3</math>), 2.03 (m, 4H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>) ppm.</p>
P(S)NHP(S)	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 39.41</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 10.24</math> (s, 1H, NH), 7.83 (m, 8H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.43 (m, 12H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 3.21 – 3.12 (m, 8H, <math>\text{CH}_2\text{NH}</math>, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>) ppm.</p>
LiPNP·1.5THF	<p><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (162 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = -16.75</math> (s, <math>\text{PPh}_2</math>) ppm.</p> <p><math>^1\text{H}</math>-NMR (400 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\delta = 7.57</math> (m, 8H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{ortho}}</math>), 7.12 (m, 12H, P-C-<math>\text{CH}_{\text{meta, para}}</math>), 3.64 (m, 6H, THF-<math>\text{CH}_2\text{O}</math>), 3.31 (bs, 4H, <math>\text{CH}_2\text{N}</math>), 2.48 (bs, 4H, <math>\text{CH}_2\text{PPh}_2</math>), 1.46 (m, 6H, THF-<math>\text{CH}_2</math>) ppm.</p>

Das Signal der N-benachbarten Methylengruppe erscheint bei 2.83 ppm und das der P-benachbarten Methylengruppe bei 2.25 ppm.<sup>[221]</sup> In dem  $^{31}\text{P}$ -gekoppelt gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektrum ergeben die zwei Arten von  $\text{CH}_2$ -Protonen ein Multiplett (2.83 ppm,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) und ein scheinbares Triplett (2.25 ppm,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ).<sup>[193]</sup> In dem  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten Spektrum ergibt das Multiplett bei 2.83 ppm auch ein Triplett.

Bei dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Phosphine zeigt sich, dass die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen von PNMeP aufgrund des +I-Effektes des Methylsubstituenten am weitesten hochfeldverschoben sind. Tendenziell erfahren die Signallagen der N-benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen relativ zu den P-benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen eine stärkere Tieffeldverschiebung. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Signallagen der Aminprotonen sehr stark unterscheiden. Diejenigen von NHP und PNHP erscheinen im Hochfeldbereich bei 1.19 und 1.48 ppm, hingegen die Aminprotonen von PNHP·HCl sowie P(S)NHP(S) mit 10.16 und 10.24 ppm weit tieffeldverschoben sind.

Wie aus den Spektren in Abb. 5-18 und Abb. 5-19 hervorgeht, neigt das Amid LiPNP in aprotisch-polaren Lösungsmitteln zur Zersetzung. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von LiPNP, aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ , zeigt ein Singulett bei -18.99 ppm (Abb. 5-18 oben). Diese Signallage entspricht unter Berücksichtigung des Lösungsmittelschifts der von PNHP. Im zugehörigen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum ist keine Li-Spezies zu beobachten, was von einer Hydrolyse des Amids zum Amin und Lithiumhydroxid durch Spuren von Wasser im Lösungsmittel zeugt (Abb. 5-19 oben). Die Messung in getrocknetem Aceton- $\text{d}_6$  ergibt ein Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -19.08 ppm (Abb. 5-18 unten). Somit hat sich die Signallage zu dem vorigen nicht verändert und entspricht der von PNHP. Allerdings würde man eine deutlichere Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwarten, wie von LIANG *et al.* anhand von Amino- und Amido-Pincer-Liganden beschrieben wurde (Abb. 5-20).<sup>[222]</sup> Die Lithiumamide zeigen im Vergleich zum jeweiligen Amin einen Shift von 5 - 9 ppm.

Die Signale, die von den Lithiumamiden von LIANG *et al.* im  $^7\text{Li}$ -NMR erzeugt werden, erscheinen bei 3.14 und 2.32 ppm. Das resultierende Singulett von LiPNP im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum, gemessen in getrocknetem Aceton- $\text{d}_6$ , liegt hingegen bei 0.47 ppm (Abb. 5-19 unten).

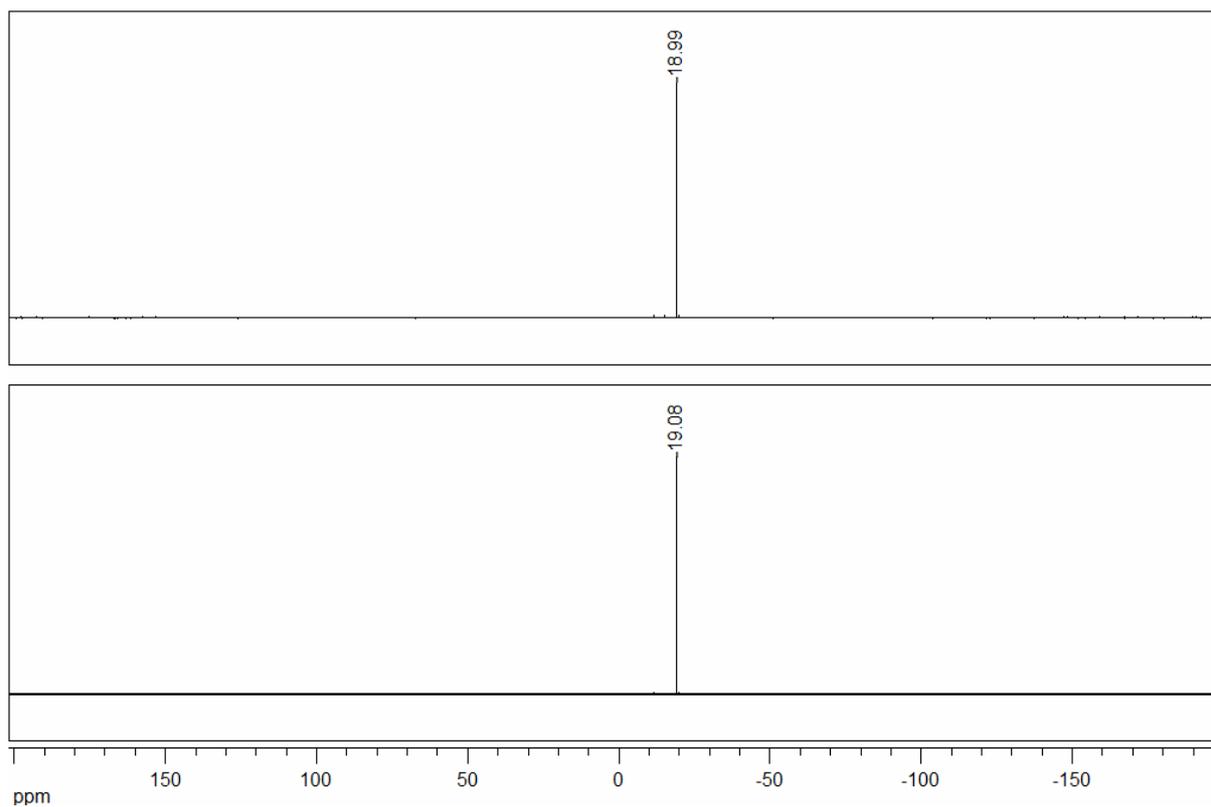


Abb. 5-18:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von LiPNP, gemessen in  $\text{Aceton-d}_6$  (oben) und getrocknetem  $\text{Aceton-d}_6$  (unten).

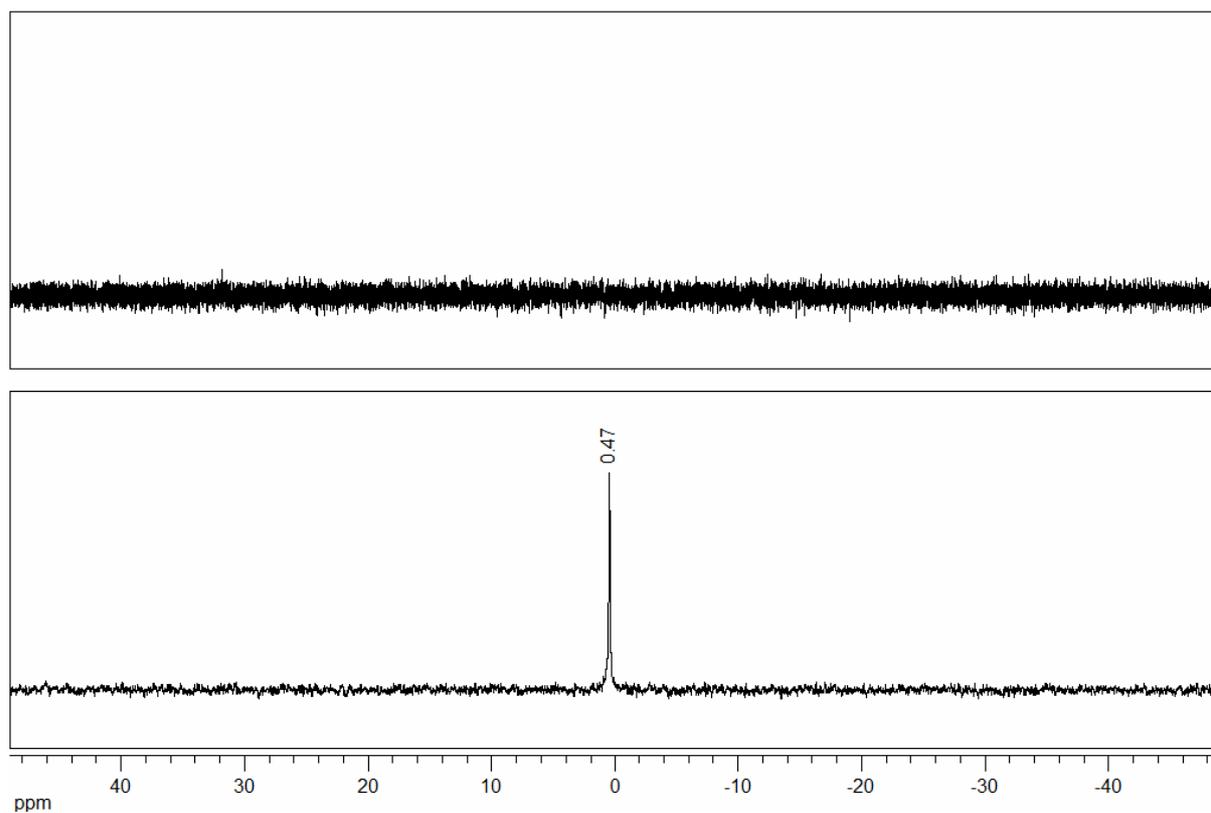


Abb. 5-19:  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von LiPNP, gemessen in  $\text{Aceton-d}_6$  (oben) und getrocknetem  $\text{Aceton-d}_6$  (unten).

Diese Lage ist charakteristisch für solvatisierte  $\text{Li}^+$ -Ionen, was erklären würde, warum das zugehörige Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder bei -19 ppm liegt und nicht wie von LIANG *et al.* beschrieben deutlich verschoben ist.<sup>[223]</sup>

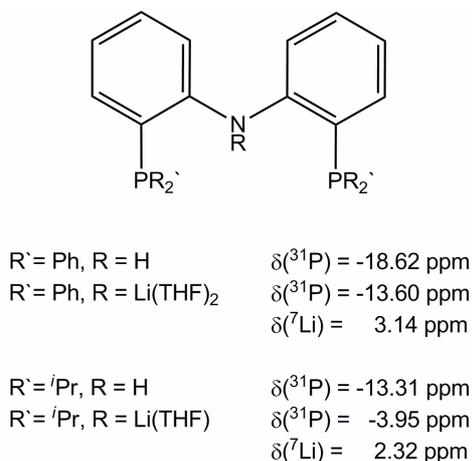


Abb. 5-20: Amino-Pincer-Liganden, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , und Amido-Pincer-Liganden, gemessen in Toluol- $\text{d}_8$ .

Da die Liganden von LIANG *et al.* in Benzol- $\text{d}_6$  und Toluol- $\text{d}_8$  gemessen wurden, wurden weitere Spektren von LiPNP in Benzol- $\text{d}_6$  aufgenommen. In dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von LiPNP (Abb. 5-16) ist ein breites Singulett bei -16.75 ppm zu beobachten sowie eine Verunreinigung von ca. 10 % bei -19.51 ppm. Die Verunreinigung könnte erneut von PNHP stammen, was einem Shift von ca. 3 ppm entspräche. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von LiPNP gemessen in Benzol- $\text{d}_6$  gibt zwei Singuletts bei 3.44 ppm und 2.52 ppm wieder (Abb. 5-21).

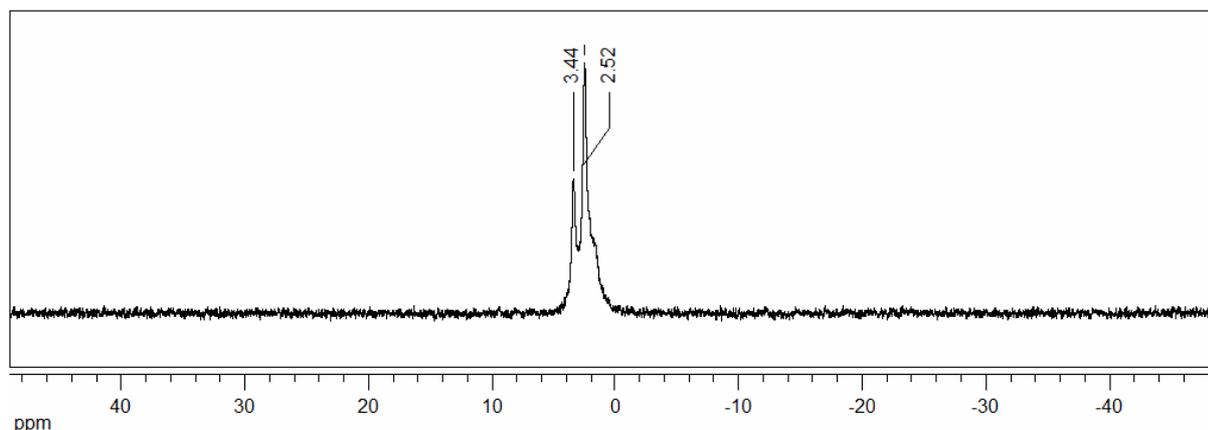


Abb. 5-21:  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von LiPNP, gemessen in Benzol- $\text{d}_6$ .

Die Lage entspricht denjenigen der Lithiumamiden von LIANG *et al.* Allerdings deutet das Vorhandensein von zwei Singulettts darauf hin, dass sich das Lithiumamid zum Teil zersetzt hat, obwohl es als Feststoff unter Inertgas-Atmosphäre gelagert wurde.

Die folgende Abbildung zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von LiPNP, gemessen in den genannten Lösungsmitteln, im Vergleich zu dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PNHP, gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Auch hier lässt sich beobachten, dass sich das Amid in aprotisch-polaren Lösungsmitteln zu dem Amin zersetzt (Abb. 5-22). Die Signale bei 2.72 ppm und 2.23 ppm werden von den Protonen der Ethylbrücke von PNHP erzeugt (Abb. 5-22 oben). Das Singulett des Protons der Amingruppe bei 1.48 ppm ist stark verbreitert ( $w_{1/2} = 26.01$  Hz). Die Ethylprotonen von LiPNP haben sowohl in Aceton- $d_6$  als auch in getrocknetem Aceton- $d_6$  identische Signallagen bei 2.63 ppm und 2.19 ppm (Abb. 5-22 Mitte). Diese entsprechen unter Berücksichtigung des Lösungsmittelschifts der Signallagen von PNHP. Des Weiteren befinden sich bei 3.59 und 1.75 ppm zwei Multipletts, die dem Lösungsmittel THF zugeordnet werden können. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum von LiPNP, gemessen in Benzol- $d_6$ , zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Ethylprotonen (Abb. 5-22 unten). Deren Signale finden sich als zwei breite Singulettts bei 3.31 ppm sowie 2.48 ppm wieder. Die Multipletts bei 3.64 ppm und 1.46 ppm werden von THF hervorgerufen. Das Integralverhältnis beträgt annähernd 4 zu 4 und zeigt, dass das THF an das Li koordiniert ist und besser als  $\text{PNPLi}(\text{THF})_{1.5}$  beschrieben werden sollte. Dies wurde ebenfalls von LIANG *et al.* mittels NMR-Spektroskopie beobachtet und im Falle des Lithiumamids mit  $\text{PPh}_2$ -Substituenten durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt.<sup>[222, 224]</sup>

Ebenfalls die Lithium-Atome der Dilithium-Phosphide Lipp (1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan) und Lippe (1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan) sind jeweils von zwei THF-Molekülen umgeben, was durch Einkristallstrukturen bewiesen wurde.<sup>[225, 226]</sup> Sie werden durch Reaktion der Phosphine dppp bzw. dppe mit Lithium in THF dargestellt. Die Kristallstrukturen zeigten weiterhin auf, dass die Dilithium-Phosphide Lipp $\cdot$ 4THF und Lippe $\cdot$ 4THF als Dimere vorliegen und dementsprechend besser als  $[\text{Li}_2\text{ppp}\cdot 4\text{THF}]_2$  bzw.  $[\text{Li}_2\text{ppe}\cdot 4\text{THF}]_2$  bezeichnet werden sollten.

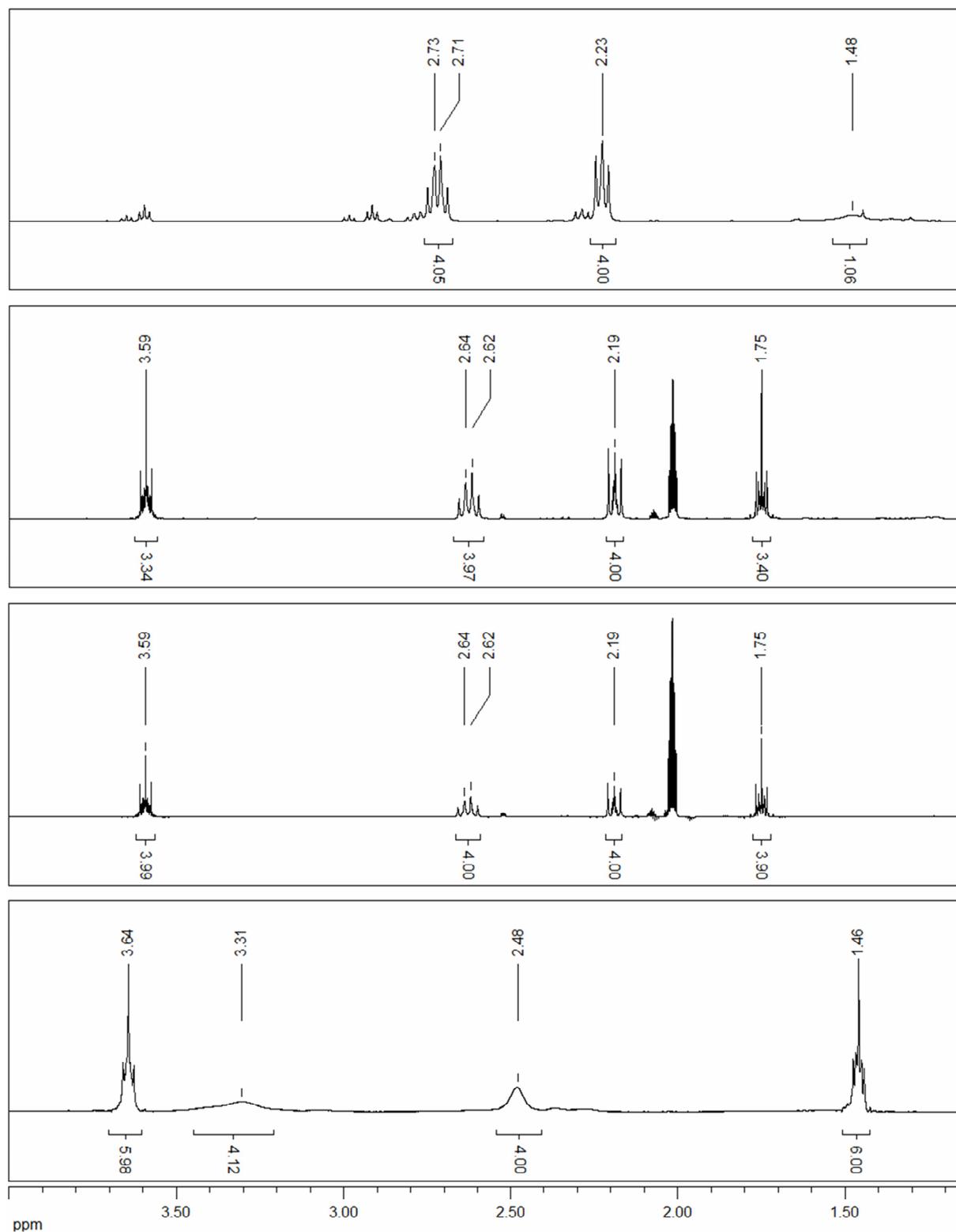


Abb. 5-22: Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von PNHP, gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**oben**), von LiPNP, gemessen in Aceton-d<sub>6</sub> (**zweites von oben**) und getrocknetem Aceton-d<sub>6</sub> (**drittes von oben**) sowie von LiPNP, gemessen in Benzol-d<sub>6</sub> (**unten**).

### 5.2.1.2 IR-Spektroskopie

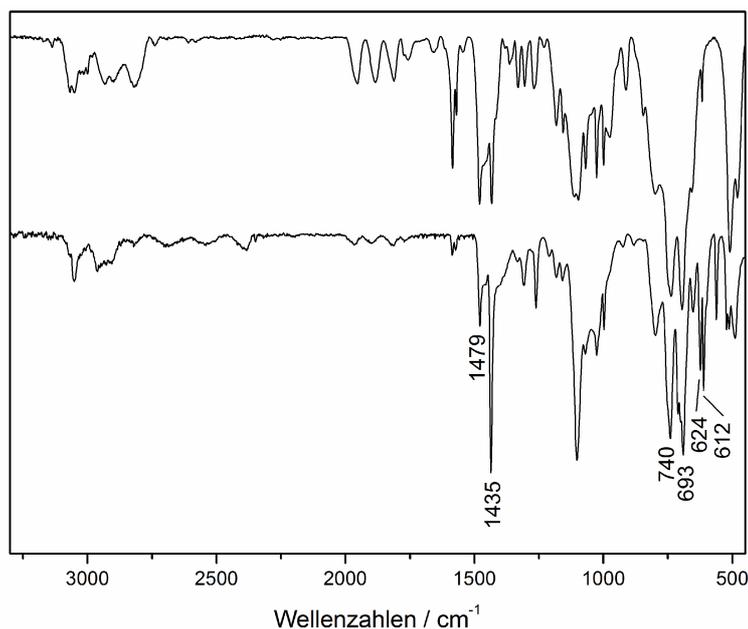


Abb. 5-23: MIR-Spektren von PNHP (oben; als Film zwischen zwei KBr-Presslingen gemessen) und P(S)NHP(S) (unten; als Feststoff gemessen).

Die IR-Spektren von PNHP und P(S)NHP(S) weisen beide Schwingungen bei  $1479\text{ cm}^{-1}$  und  $1435\text{ cm}^{-1}$  auf, welche der Diphenylphosphingruppen zugeordnet werden können. In beiden Spektren erscheinen weiterhin zwei Banden im Fingerprintbereich bei  $740$  und  $693\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind typisch für einen monosubstituierten Aromaten. Zudem tauchen im IR-Spektrum von P(S)NHP(S) zwei neue Banden bei  $624$  und  $612\text{ cm}^{-1}$  auf, die charakteristisch für P-S-Streckschwingungen sind.<sup>[220]</sup> Die Intensitätsunterschiede sind auf die unterschiedlichen Aufnahmemethoden zurückzuführen.

Die unterschiedlichen Kupplungsreaktionen der verwendeten Phosphine, beschrieben als Varianten A – D (Abb. 5-11 - Abb. 5-14), führten nicht zu dem Zielliganden. Die Alkylierung von PNHP gelang schließlich über eine Amidsynthese und dessen Reduktion zum tertiären Amin (Variante E, Abb. 5-15). Die spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen werden im Folgenden erläutert.

### 5.2.2 Spektroskopische Untersuchung von $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$

Die Darstellung des Amids  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  (Abb. 5-24) erfolgte aus 2-Methoxyisophthalsäuredichlorid und PNHP Hydrochlorid unter Zugabe von Triethylamin. Die darauffolgende Reduktion wurde mit Lithiumaluminiumhydrid und die Abspaltung der Schutzgruppe mit 9-I-9-BBN durchgeführt.

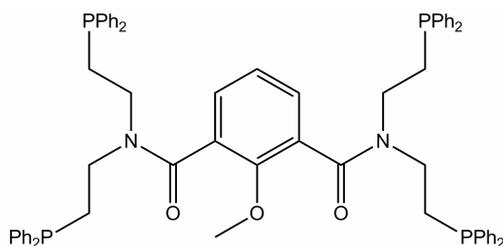


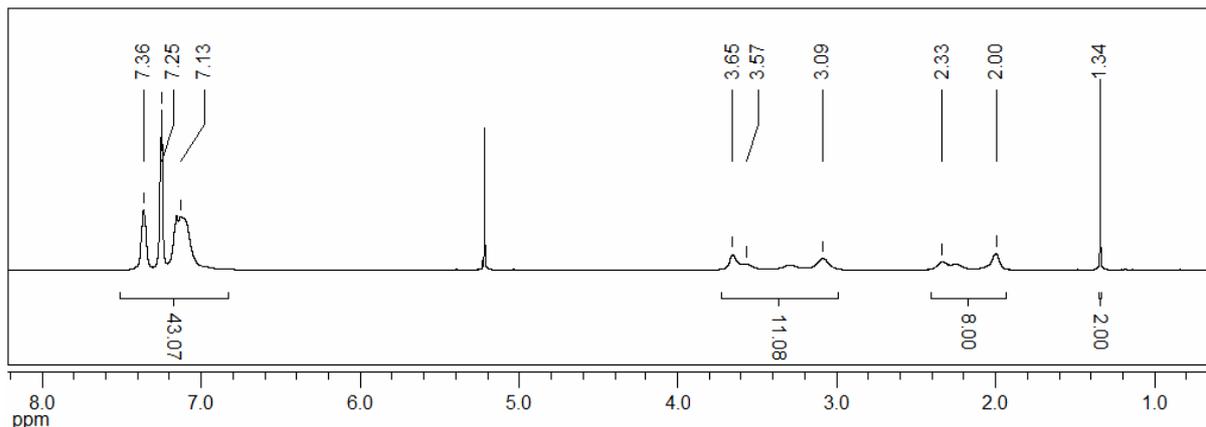
Abb. 5-24: Strukturformel von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$ .

Die charakteristische *N,N*-disubstituierte Amidschwingung von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$  tritt in dem zugehörigen IR-Spektrum bei  $1632\text{ cm}^{-1}$  auf und die Schwingungen der Diphenylphosphinsubstituenten sind bei  $1476$  und  $1432\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Abb. 5-28).

#### 5.2.2.1 NMR-Spektroskopie

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  weist ein Singulett bei  $-20.92\text{ ppm}$  auf, das den vier P-Atomen zugeordnet werden kann. In diesem Fall scheint die Rotation um die Amidbindung im Gegensatz zu  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})\text{NP}_2$  (Abb. 3-34) so schnell zu sein, dass das Singulett nicht aufspaltet.

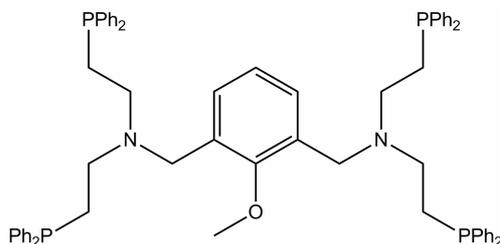
In dem zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befindet sich das Multipllett der aromatischen Protonen von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  bei  $7.36 - 7.13\text{ ppm}$  (Abb. 5-25). Das Multipllett der N-benachbarten Methylengruppen erscheint bei  $3.57 - 3.09\text{ ppm}$  und überlagert sich mit dem Singulett der Methoxygruppe bei  $3.65\text{ ppm}$ . Das Multipllett der P-benachbarten Methylengruppen ist bei  $2.33 - 2.00\text{ ppm}$  wiederzufinden. Beide Signale sind stark verbreitert. Der Grund dafür ist die eingeschränkte Rotation um die Amidbindung.

Abb. 5-25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$ .

Sie ist zwar in der NMR-Zeitskala so schnell, dass die Singulets im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht mehr aufspalten, verhindert jedoch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine präzisere Auflösung der Multipletts. Des Weiteren ist eine Verunreinigung bei 1.34 ppm zu beobachten, die Cyclohexan zugeordnet werden kann, welches als Laufmittel verwendet wurde.

### 5.2.3 Spektroskopische Untersuchung von $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$

Durch Reduktion des Amids  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  mit Lithiumaluminiumhydrid lässt sich das tertiäre Amin  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  gewinnen.

Abb. 5-26: Strukturformel von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .

### 5.2.3.1 NMR-Spektroskopie

Die P-Atome der Diphenylphosphinsubstituenten von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  erzeugen in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -20.20 ppm. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abb. 5-27 dargestellt.

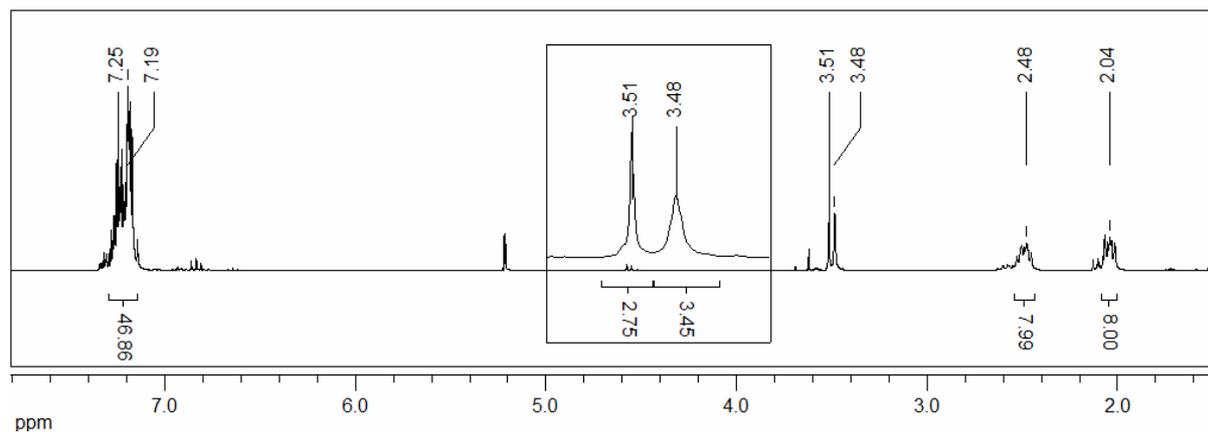


Abb. 5-27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ .

Die Multipletts der aromatischen Protonen von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  liegen in dem Bereich von 7.25 – 7.19 ppm, wobei das Integral höher als erwartet ist. Das Singulett der Methylgruppe ist bei 3.51 ppm und das der Methylengruppen bei 3.48 ppm zu beobachten, wobei die Integrale etwas zu niedrig sind. Die Multipletts der Ethylbrücken liegen bei 2.48 und 2.04 ppm.

### 5.2.3.2 IR-Spektroskopie

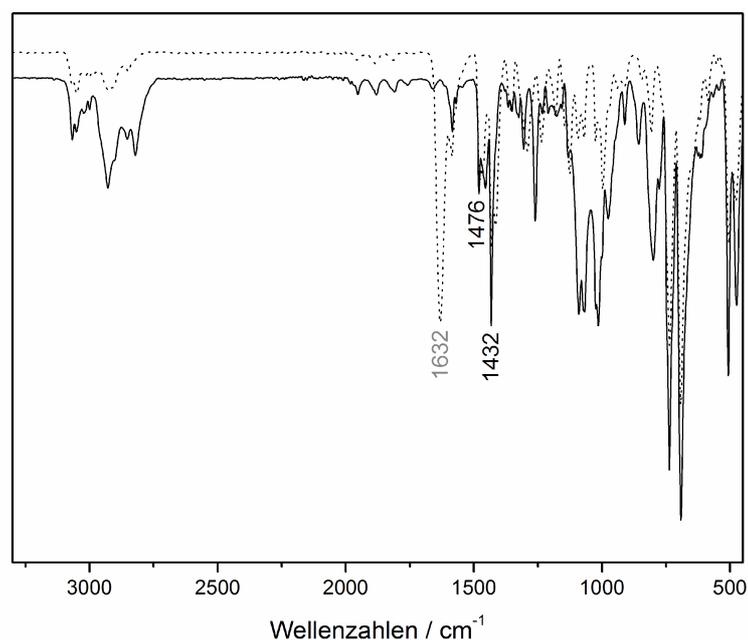


Abb. 5-28: MIR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  (Linie) im Vergleich zu dem MIR-Spektrum von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  (Punkte).

Die erfolgreiche Umsetzung von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  zu  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  spiegelt sich in dem Verschwinden der Amidschwingung von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  bei  $1632\text{ cm}^{-1}$  wider. Ansonsten stimmen die Spektren von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  und  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  überein.

### 5.2.4 Spektroskopische Untersuchung von $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$

Die Entschützung der Methyl-Schutzgruppe von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  mit 9-I-9-BBN sollte den Zielliganden  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$  liefern.

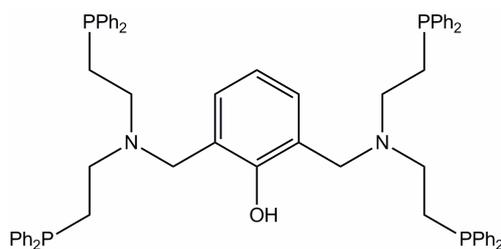


Abb. 5-29: Strukturformel von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .

### 5.2.4.1 NMR-Spektroskopie

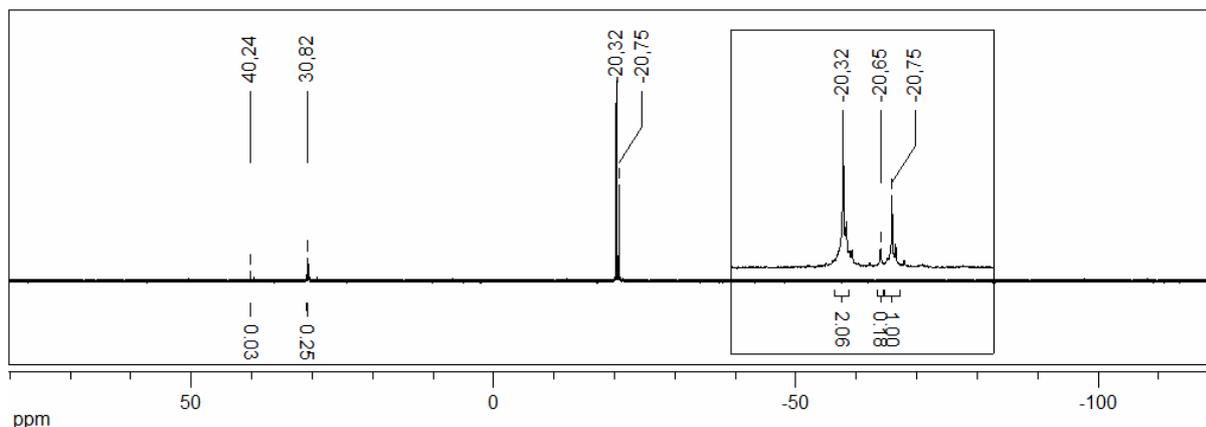


Abb. 5-30:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .

In dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$  sind fünf Singulets zu beobachten, von denen zwei im positiven Bereich liegen und es sich somit vermutlich um oxidierte Spezies handelt. Im negativen Bereich befinden sich drei Singulets bei -20.32 ppm, -20.65 ppm und -20.75 ppm in einem Verhältnis von 2 zu 0.8 zu 1. Da das Edukt  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  ein Singulett bei -20.20 ppm erzeugt, handelt es sich bei dem Singulett bei -20.32 ppm eventuell um nicht umgesetztes Edukt. Da jedoch die chemische Verschiebung der Phosphor-Atome beider Verbindungen ähnlich sein wird, kann hier keine genaue Zuordnung getroffen werden.

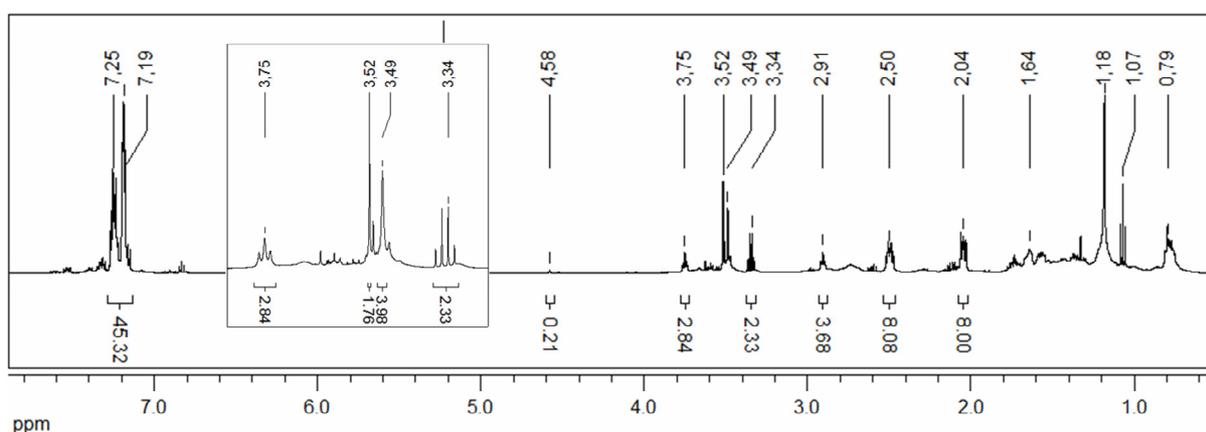


Abb. 5-31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$  verdeutlicht, dass die Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe nicht vollständig war. Das zugehörige Signal befindet sich bei

3.52 ppm. Allerdings erscheint ein neues Singulett bei 4.58 ppm, das von dem Proton des Phenols hervorgerufen wird. Nach deren Integralverhältnis liegt ein Edukt-Produkt-Gemisch von 1 zu 2.79 vor. Des Weiteren erzeugen die aromatischen Protonen die Multipletts bei 7.25 – 7.19 ppm und die Ethylbrücken die Multipletts bei 2.50 ppm sowie 2.04 ppm. Das Signal bei 3.49 ppm resultiert aus den Methylengruppen benachbart zum Phenol. Des Weiteren sind Verunreinigungen bei 3.75 ppm, 3.34 ppm und 2.91 ppm sowie in dem Bereich 1.18 ppm, welche u. a. von den verwendeten Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Diethylether) stammen könnten.

### 5.2.4.2 IR-Spektroskopie

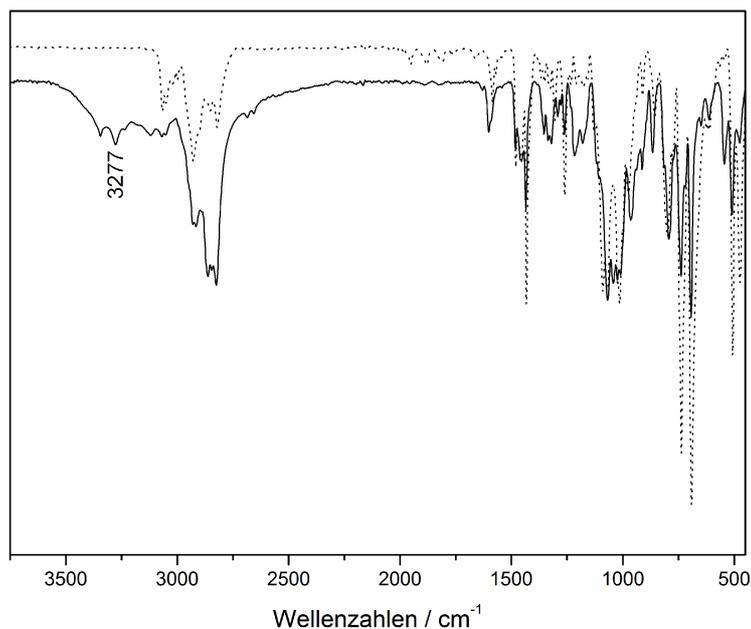


Abb. 5-32: MIR-Spektrum von HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (Linie) im Vergleich zu dem MIR-Spektrum des Edukts O<sub>Me</sub>PhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (Punkte).

Der Vergleich der IR-Spektren von HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> und O<sub>Me</sub>PhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> lässt eine Übereinstimmung in dem Bereich von ca. 1600 - 450 cm<sup>-1</sup> erkennen. Neu dazugekommen ist die Bande bei 3277 cm<sup>-1</sup>, die der OH-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Die spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass der Ligand HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> erhalten wurde. Allerdings verlief die Abspaltung der Schutzgruppe nicht quantitativ.

### 5.3 Versuche zur Darstellung eines $SPhN_2P_4$ -Systems

Analog zur Darstellung des  $HOPhN_2P_4$ -Liganden (Abb. 5-11) sollte ein  $HSPhN_2P_4$ -Ligand mittels einer  $S_N2$ -Reaktion von *S*-(2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenyl)-dimethylthiocarbamat  $S_{Th}PhCl_2$  mit dem sekundären Amin PNHP dargestellt werden (Abb. 5-33). Die Überführung des Phenols in das Thiophenol erfolgte dabei nach einer Variation der Vorschrift von BROOKER *et al.*<sup>[197]</sup>

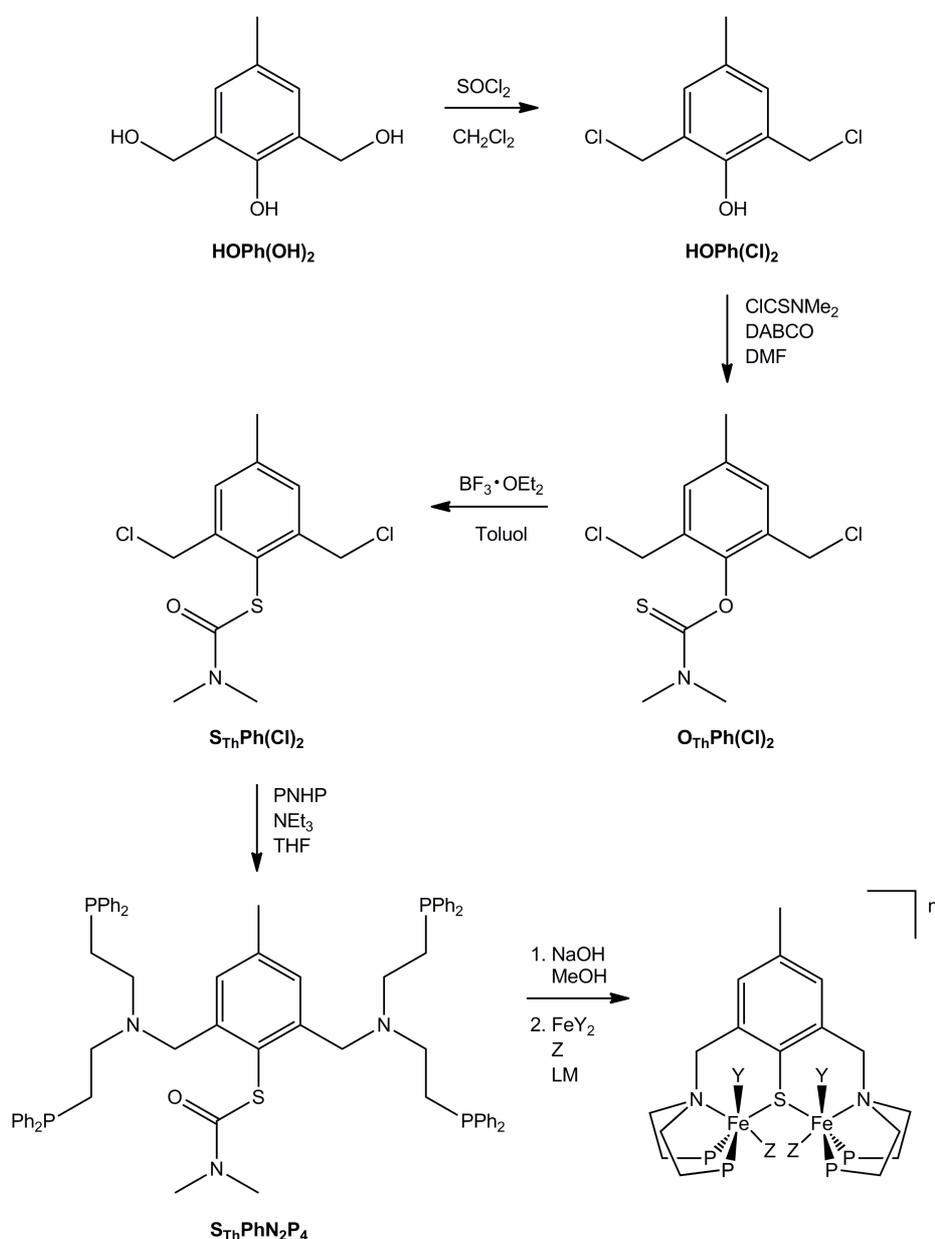


Abb. 5-33: Syntheschema zur Darstellung des  $SPhN_2P_4$ -Systems, Variante A, mit  $P = PPh_2$ ,  $Y, Z = \text{Coliganden}$  und  $LM = \text{Lösungsmittel}$ .

Nach dem Herstellungsweg wird zunächst das *O*-Thiocarbamat synthetisiert und durch Zugabe von Trifluorboretherat in das thermodynamisch stabilere *S*-Thiocarbamat umgelagert. Die Thiocarbamatgruppe fungiert somit gleichzeitig als Schutzgruppe, die sich zur Komplexdarstellung *in situ* mit NaOH abspalten lässt. Dabei werden die gasförmigen Komponenten Kohlenstoffdioxid und Dimethylamin frei. Die Darstellung von  $O_{Th}PhCl_2$  gelang jedoch vermutlich aus elektronischen Gründen nicht analog zu  $O_{Th}Ph(CHO)_2$  (Abb. 5-35). Durch Zugabe der Base DABCO zu 2,6-Diformyl-4-methylphenol,  $HOPh(CHO)_2$ , wird zunächst das Phenolat gebildet, das dann das zugegebene Dimethylthiocarbamoylchlorid nucleophil angreifen kann. Das Phenolat wird durch den  $-M$ -Effekt der Aldehydsubstituenten mesomeriestabilisiert. Die Chlorsubstituenten hingegen haben einen  $-I$ -Effekt sowie  $+M$ -Effekt. Daher wurde parallel zu der Darstellung des  $HOPhN_2P_4$ -Liganden in einer MANNICH-Reaktion (Abb. 5-13) die analoge Syntheseroute zur Darstellung des  $HSPhN_2P_4$ -Liganden durchgeführt (Abb. 5-34). Die Überführung des Phenols in das Thiophenol erfolgte wiederum über die Bildung der Thiocarbamate.

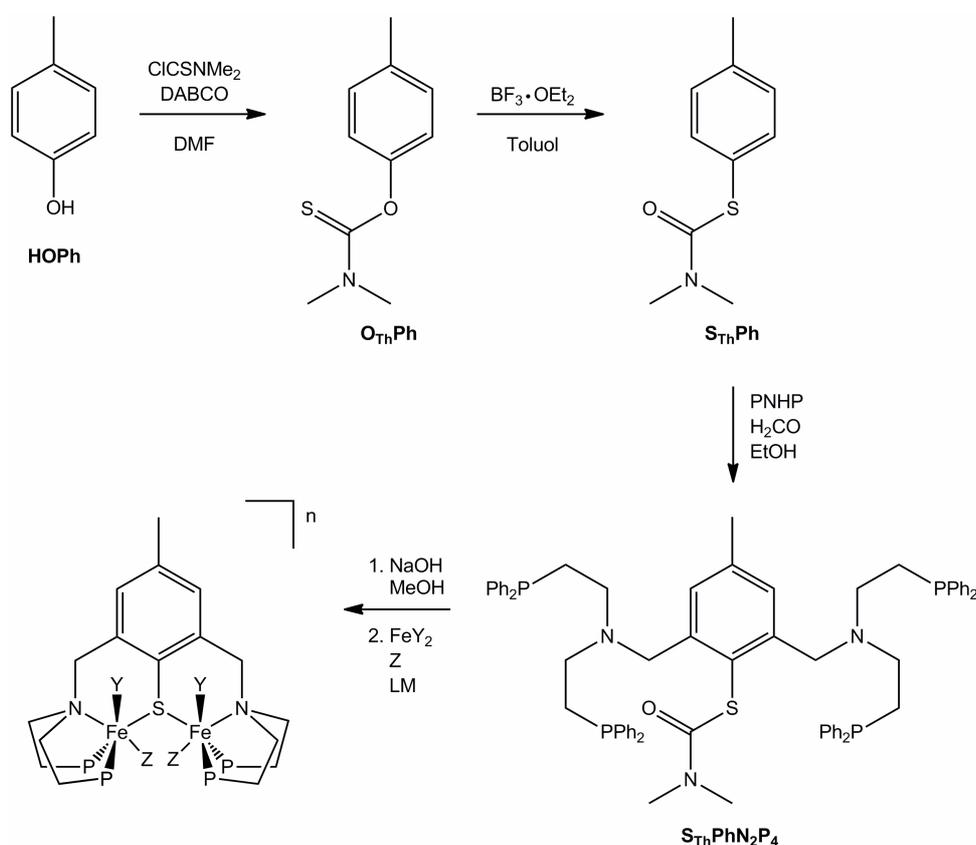


Abb. 5-34: Syntheschema zur Darstellung des  $SPhN_2P_2$ -Systems. Variante B beinhaltet eine MANNICH-Reaktion,  $P = PPh_2$ ,  $Y, Z =$  Coliganden und  $LM =$  Lösungsmittel.

Das Phenol *p*-Cresol verfügt zwar nicht über Substituenten, die die Bildung des Phenolats begünstigen, allerdings auch nicht wie  $\text{HOPhCl}_2$  über welche, die die Bildung beeinträchtigen. Das *O*-Thiocarbamat  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}$  ( $\nu_{(\text{C}=\text{S})} = 1132 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte zwar präpariert werden, jedoch ließ sich die Verbindung nicht in das *S*-Thiocarbamat  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}$  überführen.

In der Variante C wurde das *S*-Thiocarbamat  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  nach literaturbekannter Vorschrift aus dem *O*-Thiocarbamat  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  erhalten (Abb. 5-35).<sup>[197]</sup> Zum einen erfolgte die Umsetzung mit PNHP als Ammoniumtetrafluoroborat zum Iminiumion, um es im nächsten Schritt mit Natriumborhydrid zu dem gewünschten tertiären Amin zu reduzieren. Zum anderen sollte analog zu  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  mit NHP das Imin dargestellt werden (Abb. 5-14), welches nach der Reduktion mit Natriumborhydrid mit zwei Äquivalenten 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan alkyliert werden sollte. Der erhaltene Ligand könnte wie oben beschrieben *in situ* entschützt und mit verschiedenen Fe-Salzen zu einem dinuklearen  $\text{Fe}_2^{\text{II}}$ -Komplex umgesetzt werden.

Die C=O-Schwingung der Aldehyds substituenten von  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  erzeugt im IR-Spektrum eine Bande bei  $1686 \text{ cm}^{-1}$  und die C=S-Schwingung der Thiocarbamatgruppe erscheint bei  $1138 \text{ cm}^{-1}$ . Die erfolgreiche Umlagerung von  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  zu  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  zeigte sich in dem Verschwinden der Bande bei  $1138 \text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten einer neuen Bande bei  $1664 \text{ cm}^{-1}$ , die aus der entstandenen C=O-Gruppe resultiert. Die C=O-Schwingung der Aldehyds substituenten von  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  wird bei  $1689 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Phenol mit Methylenechlor-Substituenten in *ortho*-Position nicht in das *O*-Thiocarbamat zu überführen war und aus den Phenolen mit gar keinem Aldehyd-Substituenten in *ortho*-Position zwar das entsprechende *O*-Thiocarbamat dargestellt werden konnte, jedoch die Umlagerung in das *S*-Thiocarbamat nicht erfolgreich war. Beide Reaktionen waren lediglich mit dem Phenol mit zwei Aldehyd-Substituenten in *ortho*-Position ( $\text{HOPh}(\text{CHO})_2$ ), vermutlich aus elektronischen Gründen, zu verwirklichen. Daher konnten die Syntheserouten nach Variante A und B nicht weiter verfolgt werden.

Die Variante C führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Liganden. Auch nicht mittels Umsetzung des PNHP als Ammoniumtetrafluoroborat zu dem Iminiumion  $\text{S}_{\text{Th}}\text{PhN}_2\text{P}_4(\text{BF}_4)_2$ , bei der der Schritt der zusätzlichen Alkylierung umgangen wird.

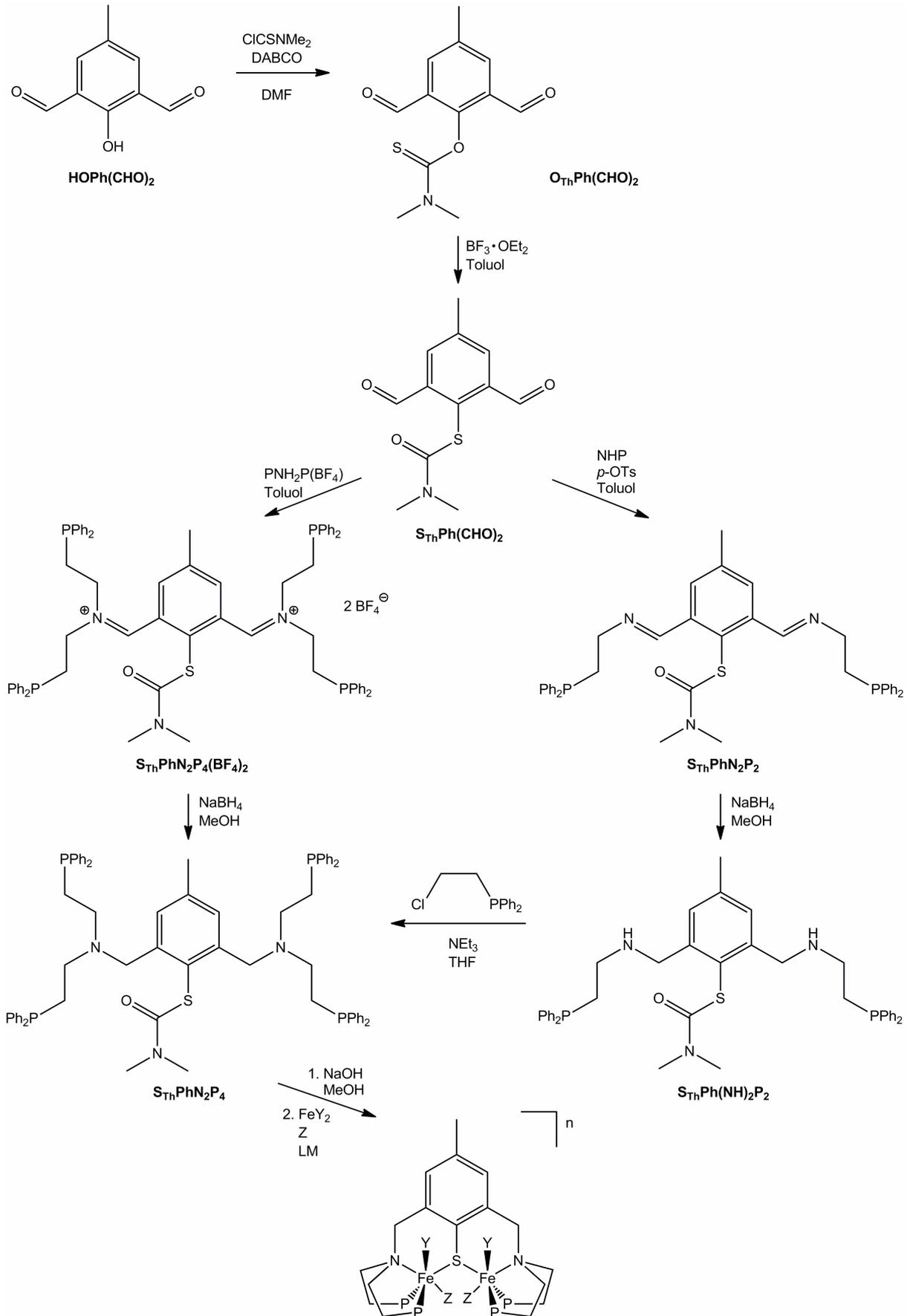


Abb. 5-35: Syntheschema zur Darstellung des  $\text{SPhN}_2\text{P}_2$ -Systems. Variante C verläuft über eine Diiminiumion- bzw. Diimin-Stufe, P =  $\text{PPh}_2$ , Y, Z = Coliganden und LM = Lösungsmittel.

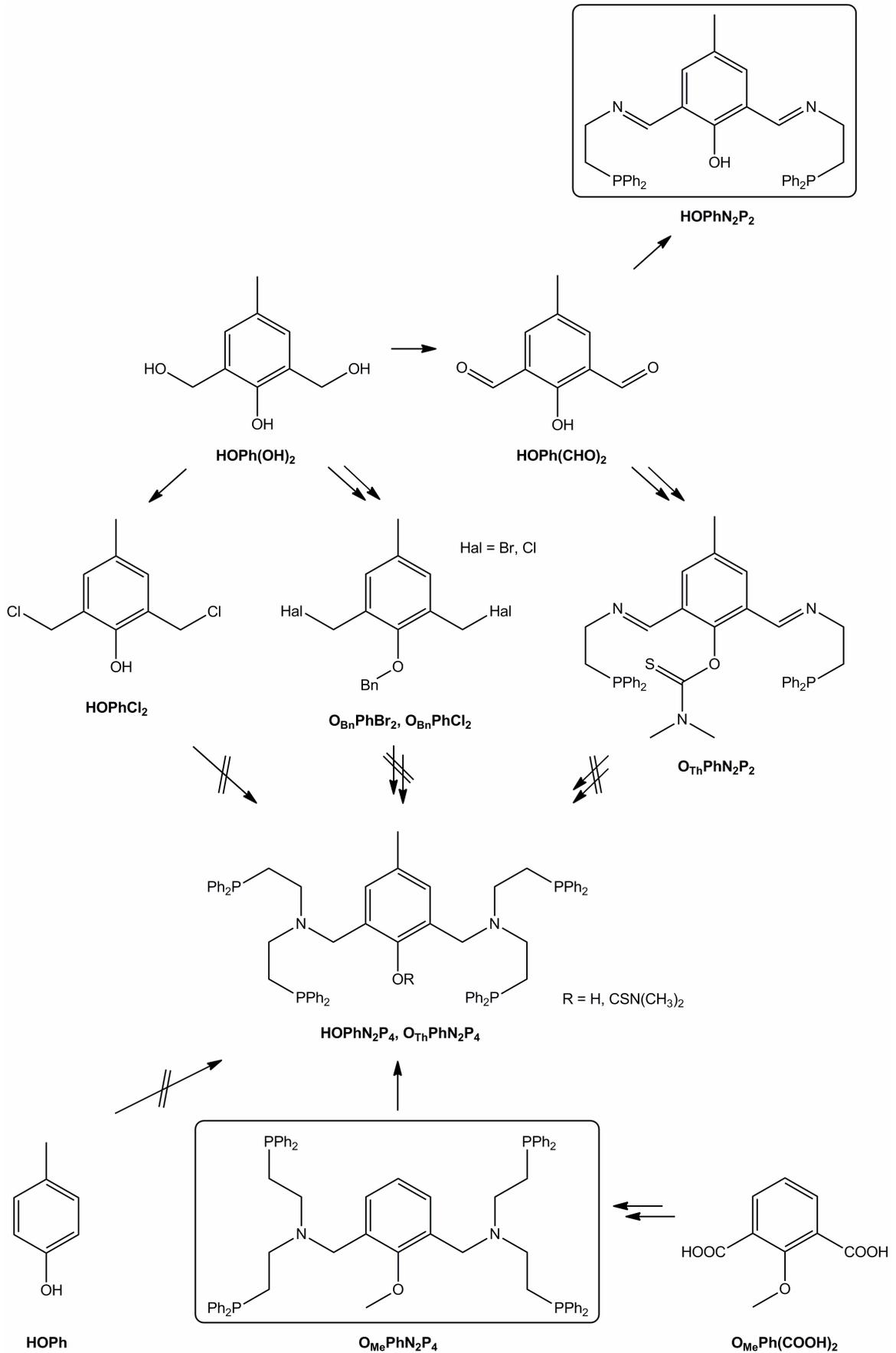
## 5.4 Zusammenfassung

Die Syntheseroute zur Darstellung des  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$ -Liganden (Abb. 5-36) umfasste drei Stufen, die allesamt in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten verliefen. Die angewandte Spektroskopie lieferte keinen Beweis für einen Erfolg der Synthese des zweikernigen Komplexes  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ .

Die Vorstufen, die der Darstellung des  $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -Systems (Abb. 5-36) dienen, konnten alle in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten hergestellt werden. Allerdings gelang die Alkylierung desamins PNHP bzw. eines Derivats ( $\text{LiPNP}$ ,  $\text{P(S)NHP(S)}$ ,  $\text{pr-PNHP}$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ) weder mit  $\text{HOPhCl}_2$  noch mit einem Benzyl-geschützten Reagenz  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhCl}_2$  bzw.  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhBr}_2$ . Nach der Syntheseroute, die die Bildung und Reduktion eines Imins beinhaltet, konnte das Diimin  $\text{O}_{\text{Th}}\text{PhN}_2\text{P}_2$  zwar hergestellt werden, allerdings waren die darauffolgenden Stufen nicht erfolgreich. Eine MANNICH-Reaktion von HOPh mit PNHP führte ebenfalls nicht zu dem Zielliganden  $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ .

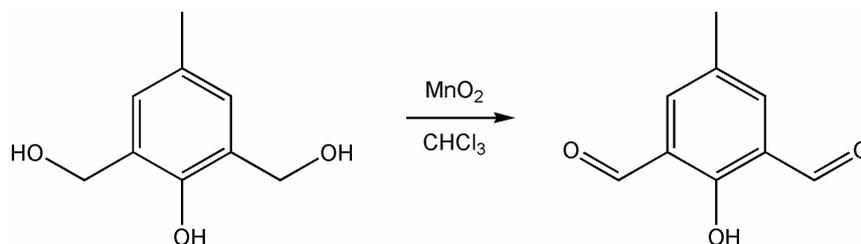
Parallel zu diesen Syntheserouten wurden ebenfalls analoge Routen zur Darstellung eines  $\text{SPhN}_2\text{P}_4$ -Systems durchgeführt. Diese gelang jedoch nicht, lediglich die Einführung des Thiophenolat-Substituenten mittels Umlagerung des *O*-Thiocarbamats  $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  zu dem *S*-Thiocarbamat  $\text{S}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$  war erfolgreich.

Die Funktionalisierung von PNHP gelang schließlich nach einer Variation der Amidsynthese nach WHITESIDES *et al.* Ebenso wie die Vorstufen  $\text{PNHP}\cdot\text{HCl}$  und das Säurechlorid  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{COCl})_2$ , ausgehend von  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{COOH})_2$ , konnten das Amid  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  und die darauffolgende Stufe, das Amin  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$ , in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten hergestellt werden. Der Zielligand  $\text{HOPhNP}_2$  konnte nicht rein dargestellt werden, obwohl die Entschützung mit verlängerter Reaktionszeit (15 h und 5 d) als in der Literatur beschrieben (1 h - 4 h) durchgeführt wurde.

Abb. 5-36: Übersicht der Darstellungsvarianten für das  $\text{OPhN}_2\text{P}_2$ -System sowie das  $\text{OPhN}_2\text{P}_4$ -System.

## 5.5 Synthesen

### 5.5.1 Synthese von 2,6-Diformyl-4-methylphenol, $\text{HOPh}(\text{CHO})_2$ <sup>[217]</sup>



Zu einer Suspension aus 40 g (0.46 mol) aktiviertes Mangandioxid in 150 mL Chloroform wurden 5 g (0.03 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol gegeben. Der schwarze Reaktionsansatz wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Dichlormethan/ Essigester 20:1,  $R_f = 0.69$ ) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, der i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 3.56 g (73 %)

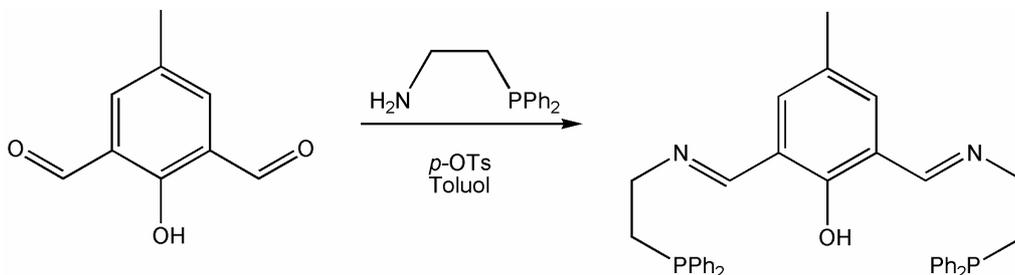
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	65.85	4.88	0
gefunden	66.27	5.06	0

**MIR** (KBr):  $\nu = 1682$  (C=O), 1666 (C=O assoziiert mit OH)  $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11.45$  (s, 1H, Ar-OH), 10.19 (s, 2H, Ar-CHO), 7.76 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 2.37 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 192.12$  (1C, Ar-CHO), 161.65 (1C, C-OH), 137.85 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 129.70 (1C, C- $\text{CH}_3$ ), 122.91 (2C, C-CHO), 19.78 (1C, C- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.2 Synthese von 2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)imino)-methyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$



Es wurden 179 mg (1.09 mmol)  $\text{HOPh}(\text{CHO})_2$  mit 500 mg (2.18 mmol) NHP in 30 mL Toluol sowie einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 8 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das entstandene gelbe Öl wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 545 mg (85 %)

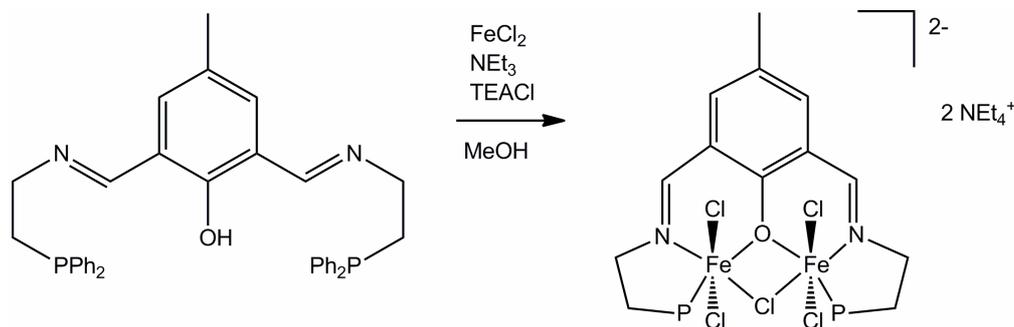
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	
	berechnet	75.64	6.30	4.77
	gefunden	74.78	7.02	4.45

**MIR** (KBr):  $\nu = 1633$  (C=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -19.42$  (s,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.47$  (s, 2H, CHN), 7.46 – 7.33 (m, 22H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 3.72 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.46 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 2.26 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 165.15$  (2C, CHN), 157.04 (1C, C-OH), 138.18 (4C, P-C), 133.90 (2C,  $\text{HOC-C}_{\text{meta}}$ ), 132.80 – 128.45 (20C, P-Ph), 124.07 (1C, C- $\text{CH}_3$ ), 118.27 (2C, NCH-C), 56.23 (2C,  $\text{CH}_2\text{NCH}$ ), 29.72 (2C,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 20.18 (1C, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

5.5.3 Synthese von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$ 

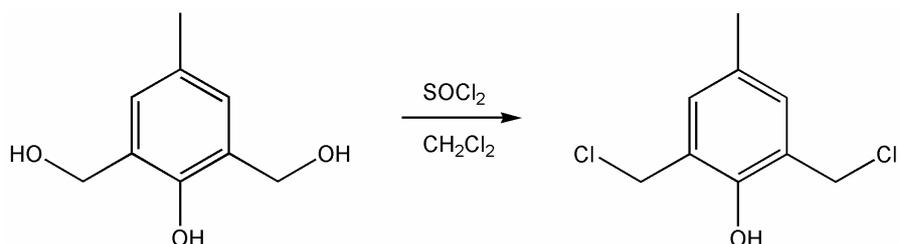
Zu einer Lösung aus 295 mg (0.503 mmol)  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  in 80 mL MeOH wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 70.0  $\mu\text{L}$  (0.503 mmol) Triethylamin getropft. Anschließend wurde eine Lösung aus 128 mg (1.006 mmol) Eisen(II)-chlorid in 20 mL Methanol innerhalb von 1.5 h zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach der Zugabe von 167 mg (1.006 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 10 mL Methanol wurde der Reaktionsansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die entstandenen farblosen Kristalle wurde abfiltriert, das Volumen der dunkelgrünen Lösung i Vak. reduziert und diese erneut bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der entstandene schwarze Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	56.08	6.66	4.94	15.62
gefunden	57.19	8.79	6.87	13.92
berechnet				
für $[\text{Fe}_2\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2(\text{OPhN}_2\text{P}_2)]$	53.98	4.99	3.23	12.26

Bei der Wiederholung der Synthese wurde Eisen(II)-chlorid vorgelegt und der Ligand sowie Triethylamin langsam zugegeben. In weiteren Reaktionsansätzen wurde der Ligand  $\text{HOPhN}_2\text{P}_2$  mit Eisen(II)-chlorid und KOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Methanol, mit Eisen(II)-acetat, Natriumacetat in Methanol, mit Eisen(II)-hexakisacetonitriltetrafluorborat und Triethylamin in Acetonitril und mit Eisen(II)-triflat und

Triethylamin in Acetonitril umgesetzt. Dabei wurden jedoch keine besseren Ergebnisse erhalten.

#### 5.5.4 Synthese von 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhCl}_2$ <sup>[227]</sup>



Zu einer Lösung aus 5.60 g (33.3 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol in 100 mL Dichlormethan wurden 4.90 mL (66.6 mmol) Thionylchlorid getropft. Die gelbe Lösung wurde weitere 1.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch aus 1:1 Diethylether/*n*-Hexan umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

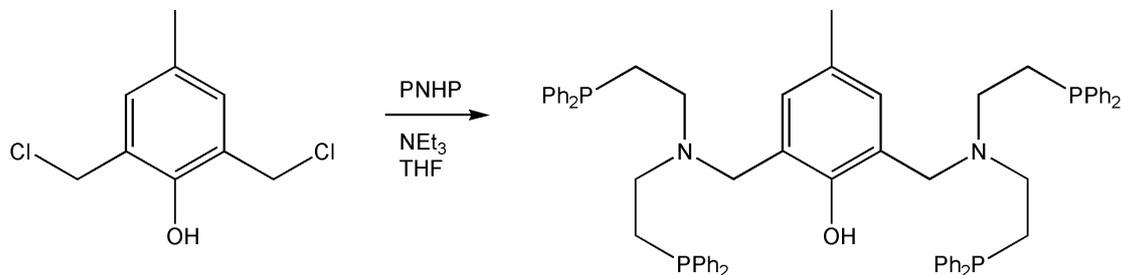
Ausbeute: 5.79 g (85 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	52.68	4.88	0	34.63
gefunden	52.74	4.90	0	34.43

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.19$  (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 5.51 (s, 1H, Ar-OH), 4.66 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.26 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 150.89$  (1C, C-OH), 131.86 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 130.67 (1C, C- $\text{CH}_3$ ), 124.69 (2C, C- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 42.48 (2C, Ar- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 19.97 (1C, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.5 Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$

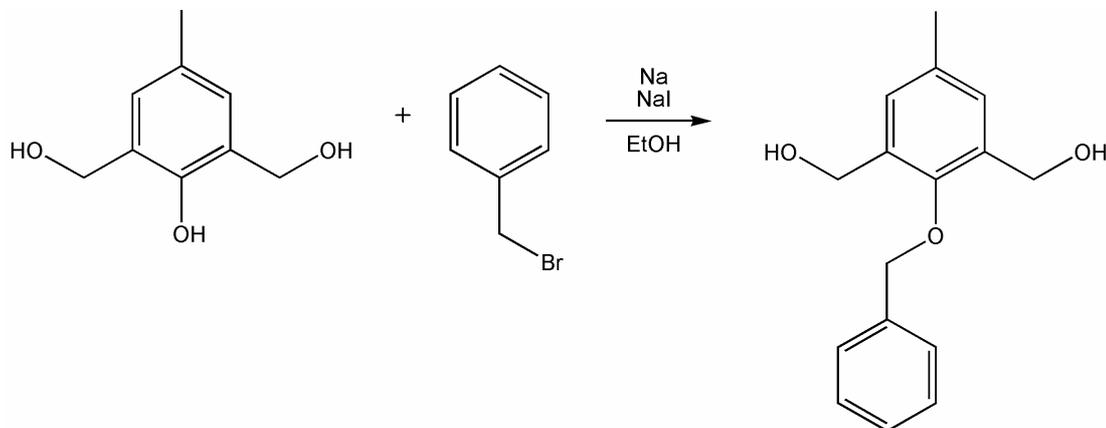


Zu einer farblosen Lösung aus 900 mg (2.04 mmol) PNHP in 25 mL THF wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.45 mL (3.3 mmol) Triethylamin sowie eine hellgelbe Lösung aus 209 mg (1.02 mmol)  $\text{HOPhCl}_2$  in 10 mL THF gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab ein gelbes Öl, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	76.92	6.51	2.76	0
gefunden	56.85	7.99	1.83	2.64

In einem weiteren Ansatz wurde mit Natriumhydrid statt Triethylamin in DMF gearbeitet. Des Weiteren wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Das Edukt  $\text{HOPhCl}_2$  wurde zu der Vorlage aus PNHP und Triethylamin bei  $-75^\circ\text{C}$  zugegeben, der Reaktionsansatz nach 30 min Rühren auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt. Unter diesen Bedingungen wurden die jeweiligen Synthesen in Methanol, THF und Dichlormethan durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Reaktionszeiten sowie Aufarbeitungen bei den Wiederholungen der Synthesen verlängert bzw. variiert. Es wurde wässrig aufgearbeitet und das vermeintliche Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Letztlich wurden ebenfalls die Derivate von PNHP,  $\text{P(S)NHP(S)}$  und *pr*-PNHP, mit Triethylamin in THF bei Raumtemp. und letzteres auch unter Rückfluss versucht umzusetzen.

### 5.5.6 Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(hydroxymethyl)toluol, $O_{Bn}Ph(OH)_2$



Es wurden 500 mg (22.0 mmol) Natrium unter  $N_2$ -Atmosphäre mit 100 mL abs. Ethanol zur Reaktion gebracht und 3.7 g (22 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol, 2.65 mL (22.0 mmol) Benzylbromid sowie 700 mg (4.30 mmol) Natriumodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf ca. 400 mL Eis gegeben. Die Lösung wurde mit einer NaOH-Lösung auf pH 14 eingestellt und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit 50 mL Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.89 g (86 %)

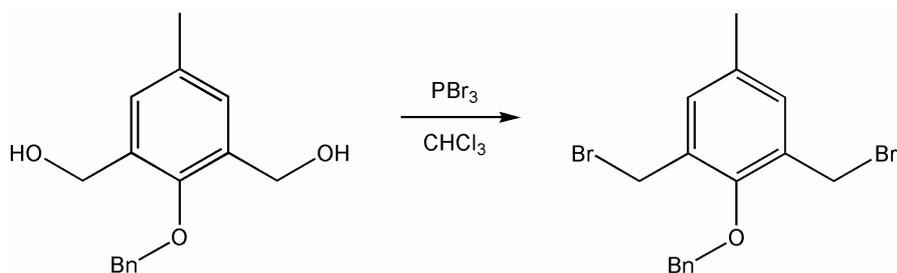
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	74.42	6.98	0
gefunden	75.28	7.14	0

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 7.46 - 7.35$  (m, 5H, Ar-O- $CH_2$ -Ph), 7.16 (m, 2H, Bn-O-C- $CH_{meta}$ ), 4.91 (s, 2H, Ar-O- $CH_2$ ), 4.78 (bs, 2H, Ar- $CH_2$ -OH), 4.65 (d, 4H, Ar- $CH_2$ -OH), 2.32 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR (110 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 152.55$  (1C, Bn-O-C), 137.24 (1C, Ar-O- $CH_2$ -C), 134.36 (1C,  $CH_3$ -C), 134.13 (2C, Bn-O-C- $C_{ortho}$ ), 129.37 (2C, Bn-O-C- $C_{meta}$ ), 128.58

(2C, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C-C<sub>meta</sub>), 128.27 (1C, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C-C<sub>para</sub>), 128.09 (2C, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C-C<sub>ortho</sub>), 76.79 (1C, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 60.76 (2C, Ar-CH<sub>2</sub>-OH), 20.54 (1C, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 5.5.7 Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(bromomethyl)toluol, O<sub>Bn</sub>PhBr<sub>2</sub>



Eine Suspension aus 2.4 g (9.3 mmol) O<sub>Bn</sub>Ph(OH)<sub>2</sub> in 20 mL Chloroform wurde auf 0 °C gekühlt und 0.90 mL (9.6 mmol) Phosphortribromid in 10 mL Chloroform innerhalb von 3 h zugetropft. Der gelbe Ansatz wurde weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt, auf 200 mL Eis gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab einen gelben Feststoff, der i. Vak. getrocknet und bei 4 °C gelagert wurde.

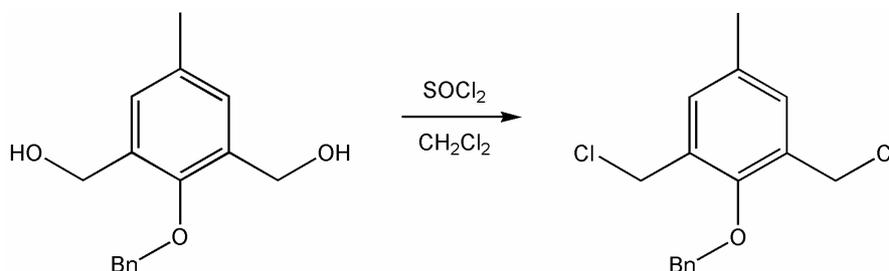
Ausbeute: 3.39 g (95 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Br (%)
berechnet	50.00	4.17	0	41.67
gefunden	48.27	5.02	0	43.27

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.54 (m, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>ortho</sub>), 7.45 – 7.31 (m, 3H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>meta, para</sub>), 7.23 (s, 2H, Bn-O-C-CH<sub>meta</sub>), 5.13 (s, 2H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Br), 2.31 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 152.99$  (1C, Bn-O-C), 136.94 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C), 135.05 (1C,  $\text{CH}_3$ -C), 132.87 (2C, Bn-O-C- $C_{\text{meta}}$ ), 131.62 (2C, Bn-O-C- $C_{\text{ortho}}$ ), 128.60 (2C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{meta}}$ ), 128.32 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{para}}$ ), 127.94 (2C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{ortho}}$ ), 76.15 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ ), 28.08 (2C, Ar- $\text{CH}_2$ -Br), 20.33 (1C, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.8 Synthese von 4-Benzyloxy-3,5-bis(chloromethyl)toluol, $\text{O}_{\text{Bn}}\text{PhCl}_2$ <sup>[187]</sup>



Zu einer hellgelben Lösung aus 1.44 g (5.58 mmol)  $\text{O}_{\text{Bn}}\text{Ph}(\text{OH})_2$  in 30 mL Dichlormethan wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre langsam 0.81 mL (11.16 mmol) Thionylchlorid getropft. Nachdem weitere 3 h gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und ein hellgelber Feststoff erhalten, der mittels HPLC (Acetonitril) aufgereinigt und i. Vak. getrocknet wurde.

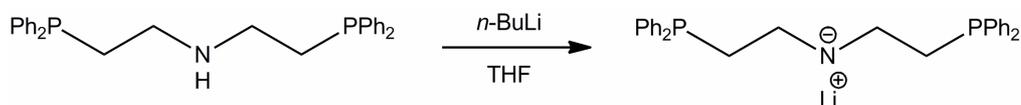
Ausbeute: 1.51 g (92 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	65.08	5.42	0	24.07
gefunden	65.57	5.62	0.10	24.23

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.52$  (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 7.45 – 7.38 (m, 3H, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $\text{CH}_{\text{meta, para}}$ ), 7.26 (s, 2H, Bn-O-C- $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 5.06 (s, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2$ ), 4.64 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2$ -Cl), 2.34 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 153.04$  (1C, Bn-O-C), 136.94 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C), 134.98 (1C,  $\text{CH}_3$ -C), 132.43 (2C, Bn-O-C- $C_{\text{meta}}$ ), 131.42 (2C, Bn-O-C- $C_{\text{ortho}}$ ), 128.61 (2C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{meta}}$ ), 128.33 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{para}}$ ), 128.00 (2C, Ar-O- $\text{CH}_2$ -C- $C_{\text{ortho}}$ ), 77.24 (1C, Ar-O- $\text{CH}_2$ ), 41.08 (2C, Ar- $\text{CH}_2$ -Cl), 20.40 (1C, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.9 Synthese von Lithiumbis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amid, LiPNP



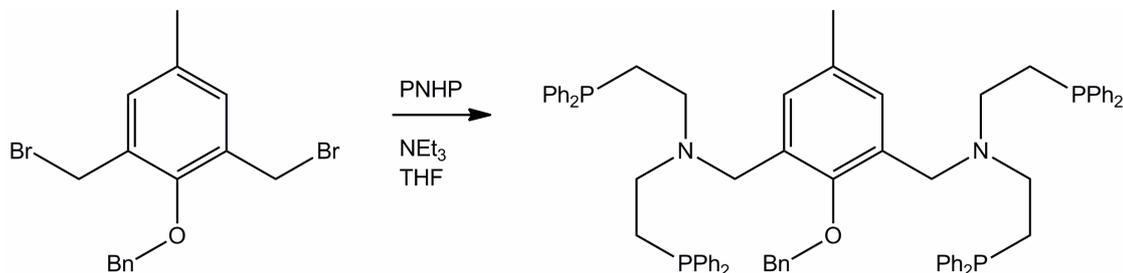
Zu einer Vorlage aus 2.0 g (4.5 mmol) PNHP in 10 mL THF wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $-25^\circ\text{C}$  5 mL 2.5 M *n*-BuLi ganz langsam getropft. Der gelbe Reaktionsansatz wurde 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel auf wenige Milliliter i. Vak. entfernt. Nach der Zugabe von 20 mL *n*-Hexan wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.71 g (73-84 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	75.16	6.31	3.13
gefunden	73.27	7.38	3.19
berechnet			
für LiPNP·THF	73.98	6.98	2.70

Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

### 5.5.10 Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis(2-(diphenylphosphino)ethyl))amin, $O_{Bn}PhN_2P_4$

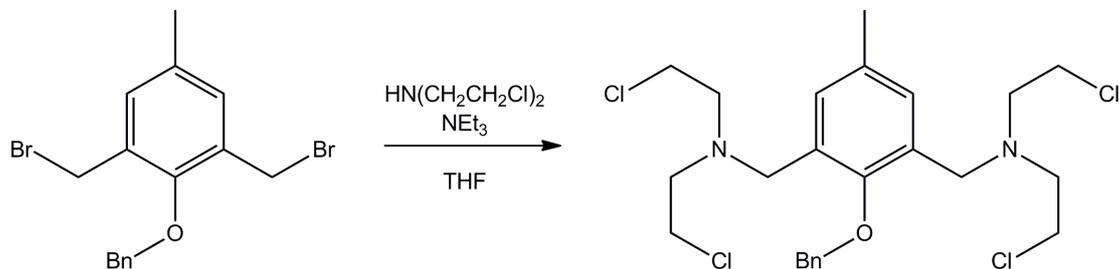


Es wurden 1.00 g (2.27 mmol) PNHP in 30 mL THF gelöst und unter  $N_2$ -Atmosphäre 0.50 mL (3.6 mmol) Triethylamin sowie eine Lösung aus 435 mg (1.13 mmol)  $O_{Bn}PhBr_2$  in 10 mL THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene i. Vak. eingengt. Es wurde ein beigefarbenes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	78.24	6.57	2.53
gefunden	62.30	6.53	1.96

Bei der Wiederholung der Synthese wurde der Ansatz 3 h unter Rückfluss erhitzt. Des Weiteren wurde versucht,  $O_{Bn}PhBr_2$  mit PNHP und *n*-BuLi als Base in THF sowie mit LiPNP in THF umzusetzen. LiPNP wurde ebenfalls bei der Reaktion mit  $O_{Bn}PhCl_2$  in *t*-Butyl-Methylether benutzt. In zwei weiteren Ansätzen wurde  $O_{Bn}PhCl_2$  mit PNHP und der Base DIPEA in THF umgesetzt, sowohl bei Raumtemp. als auch unter Rückfluss.

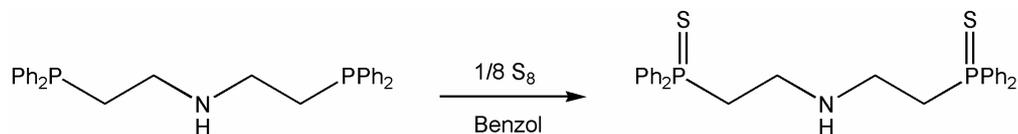
### 5.5.11 Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis(2-chloroethyl))amin, $O_{Bn}PhN_2Cl_4$



Es wurden 1.90 g (10.6 mmol) Bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amin Hydrochlorid in 7 mL 10 %-iger NaOH-Lösung gelöst und die farblose Lösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erhielt man 1.26 g (8.80 mmol) eines farblosen Öls, das in 30 mL THF aufgenommen wurde. Zu dieser Lösung wurden 1.22 mL (8.80 mmol) Triethylamin sowie eine Lösung aus 1.69 g (4.40 mmol)  $PhOBr_2$  in 30 mL THF gegeben. Nach 4 d Rühren bei Raumtemp. wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	56.93	6.37	5.53
gefunden	49.41	1.61	5.94

### 5.5.12 Synthese von Bis(2-(diphenylphosphinsulfido)ethyl)amin, P(S)NHP(S)



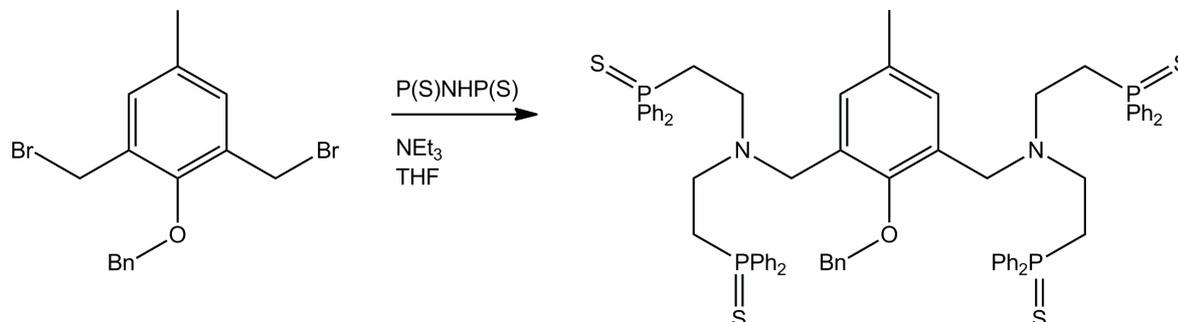
Es wurden 1.34 g (3.04 mmol) PNHP in 15 mL Benzol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gelöst und innerhalb von 2 h 195 mg (6.08 mmol) Schwefel zugegeben. Der hellgelbe Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wurde filtriert, der erhaltene farblose Feststoff zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.29 g (84 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	66.51	5.78	2.77	12.68
gefunden	61.74	5.83	2.78	10.49

Spektroskopische Untersuchung s. 5.2.1.

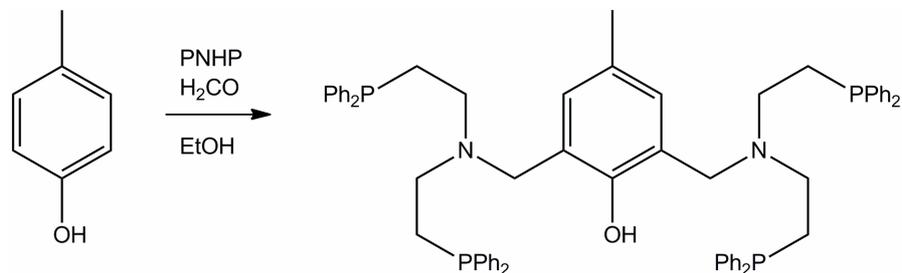
### 5.5.13 Synthese von $N,N,N',N'$ -(2-(Benzyloxy)benzyl)-2,6-bis(bis(2-(diphenylphosphinsulfido)ethyl)amin), $O_{Bn}PhN_2(P(S))_4$



Zu einer hellgelben Lösung aus 0.5 g (1 mmol)  $P(S)NHP(S)$  in 10 mL THF wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 0.14 mL (1 mmol) Triethylamin gegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus 192 mg (0.500 mmol)  $O_{Bn}PhBr_2$  in 10 mL THF zugegeben und der gelbe Reaktionsansatz bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	70.11	5.88	2.27	10.40
gefunden	59.80	6.64	4.45	3.19

### 5.5.14 Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)-4-methylphenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$ (MANNICH)

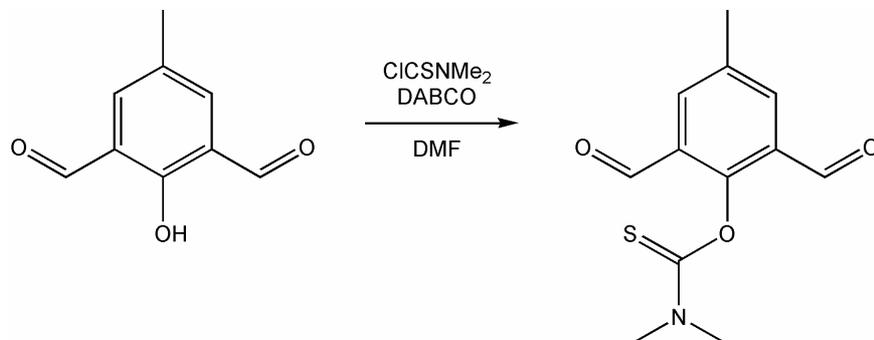


Es wurden 580 mg (1.32 mmol) PNHP, 61 mg (0.56 mmol) *p*-Cresol und 40 mg (1.32 mmol) Paraformaldehyd in 15 mL Ethanol gelöst und das farblose Gemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich der Reaktionsansatz gelb färbte. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde der Rückstand in 10 mL 10%-iger Natriumcarbonatlösung aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde zweimal mit je 10 mL Diethylether sowie einmal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	74.56	6.11	2.76
gefunden	70.62	6.37	3.05

Die Reaktion wurde unter Zugabe von konz. HCl wiederholt. Zum Vergleich wurde die Reaktion ebenfalls mit dem Amin *pr*-PNHP durchgeführt.

### 5.5.15 Synthese von *O*-(2,6-Diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $\text{O}_{\text{Th}}\text{Ph}(\text{CHO})_2$ [197]



Zu einer gelben Suspension aus 3.00 g (18.3 mmol)  $\text{HOPh}(\text{CHO})_2$  in 30 mL DMF wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 4.00 g (35.7 mmol) DABCO gegeben und die rote Lösung auf 35 °C erhitzt. Nach 15 min wurden 3.35 g (26.9 mmol) Dimethylthiocarbonylchlorid zugegeben und weitere 18 h bei 35 °C gerührt, wobei ein gelber Niederschlag entstanden ist. Zu dem Ansatz wurden 100 mL Wasser gegeben und auf 0 °C gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, fünfmal mit 100 mL Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.35 g (95 %)

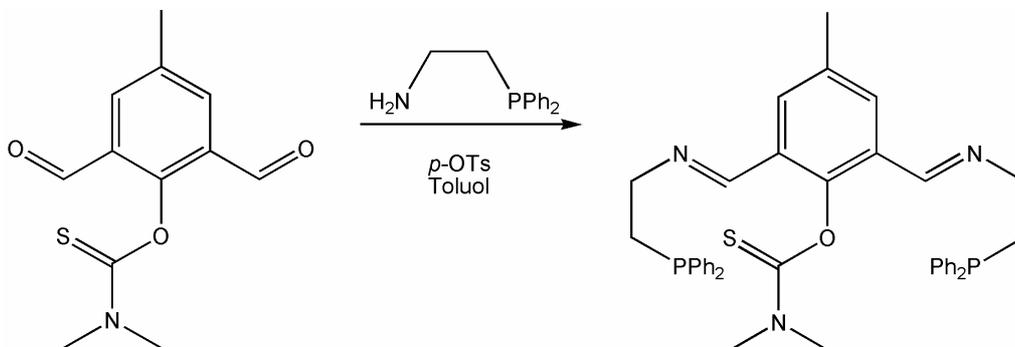
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	57.37	5.18	5.58	12.75
gefunden	57.42	5.30	5.69	12.61

**MIR** (KBr):  $\nu = 1686$  (C=O), 1138 (C=S)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 10.06$  (s, 2H, Ar-CHO), 7.93 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 3.46 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.45 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.47 (s, 3H, Ar- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 187.50$  (2C, Ar-CHO), 186.85 (1C, Ar-O-CS), 154.57 (1C, C-O-CS), 137.20 (2C, C-CHO), 134.99 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 129.91 (1C, C- $\text{CH}_3$ ), 43.49 (1C,  $\text{NCH}_3$ ), 38.98 (1C,  $\text{NCH}_3$ ), 20.45 (1C, C- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.16 Synthese von *O*-(2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)imino)-methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{Th}PhN_2P_2$



Es wurden 219 mg (0.873 mmol)  $O_{Th}Ph(CHO)_2$  in 110 mL Toluol gelöst und 400 mg (1.75 mmol) NHP sowie einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure unter  $N_2$ -Atmosphäre zugegeben. Der gelbe Reaktionsansatz wurde 8 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das entstandene gelbe Öl wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 569 mg (97 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	
	berechnet	71.30	6.13	6.24	4.76
	gefunden	71.44	6.39	5.45	4.22

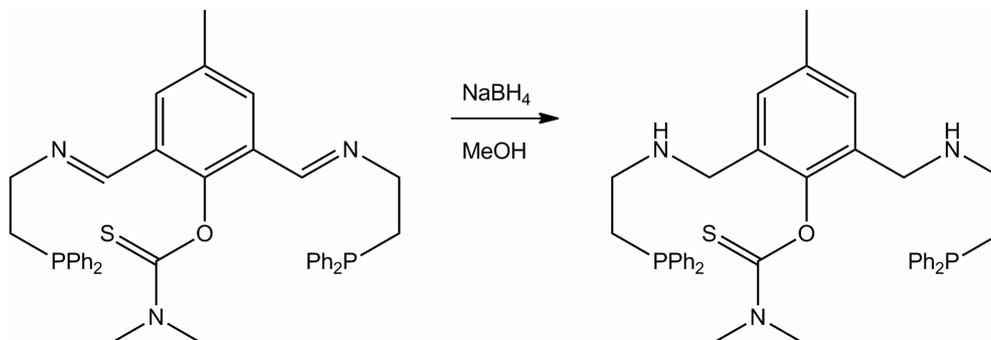
**MIR** (KBr):  $\nu = 1634$  (C=N)  $cm^{-1}$ .

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -19.51$  (s,  $PPh_2$ ) ppm.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 8.26$  (s, 2H, CHN), 7.45 – 7.33 (m, 22H,  $CH_{aromat.}$ ), 3.68 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.47 (m, 4H,  $CH_2PPh_2$ ), 3.00 (s, 6H,  $NCH_3$ ), 2.23 (s, 3H,  $Ar-CH_3$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (110 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 194.47$  (1C, Ar-O-CS), 165.18 (2C, CHN), 157.07 (1C, C-O-CS), 138.21 (4C, P-C), 133.92 (2C, OC- $C_{meta}$ ), 132.83 – 128.52 (20C, P-Ph), 124.11 (1C, C- $CH_3$ ), 118.30 (2C, NCH-C), 56.26 (2C,  $CH_2NCH$ ), 42.92 (2C,  $NCH_3$ ), 29.85 (2C,  $CH_2PPh_2$ ), 20.19 (1C, Ar- $CH_3$ ) ppm.

### 5.5.17 Synthese von *O*-(2,6-Bis(((2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{Th}Ph(NH)_2P_2$

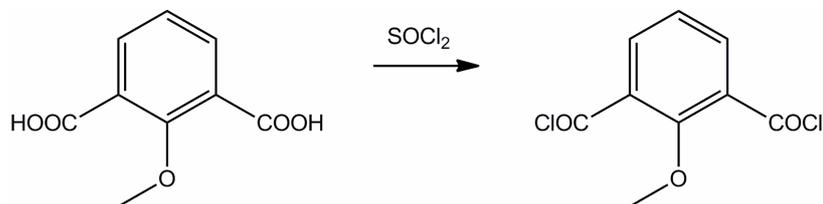
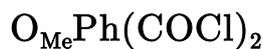


Es wurden 500 mg (0.743 mmol)  $O_{Th}PhN_2P_2$  in 20 mL Methanol unter  $N_2$ -Atmosphäre gelöst und 85 mg (2.2 mmol) Natriumborhydrid in Portionen hinzugegeben. Der Ansatz wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und bei Raumtemp. über Nacht weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch vorsichtiges Zutropfen von 10 M Salzsäure auf  $pH = 2$  eingestellt und anschließend mit 5 M Natronlauge auf  $pH = 8$  alkalisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein hellbraunes Öl erhalten, welches i. Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 373 mg (74 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	70.90	6.65	6.20	4.73
gefunden	64.52	7.16	4.78	3.45

## 5.5.18 Synthese von 2-Methoxy-isophthalsäuredichlorid,



Es wurden 3.92 g (20.0 mmol) 2-Methoxy-isophthalsäure in 15 mL Thionylchlorid unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 4 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dieser Vorgang wurde zweimal mit 5 mL Dichlormethan wiederholt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

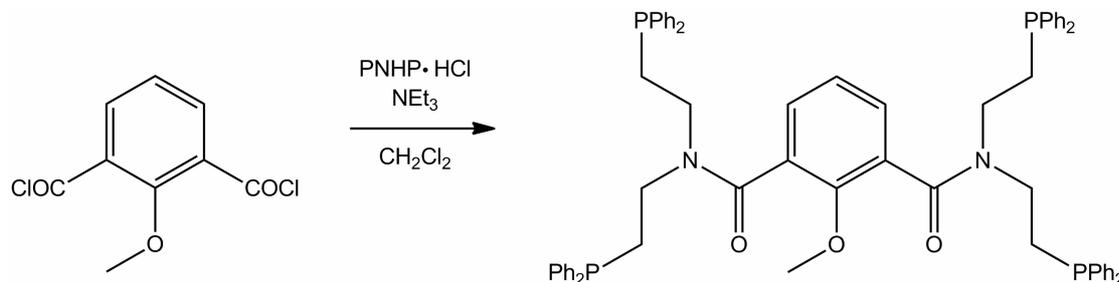
Ausbeute: 4.48 g (96 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	46.38	2.60	0	30.43
gefunden	48.58	2.94	0	29.84

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.86$  (d, 2H,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{meta}}$ ,  $^3J = 7.69$  Hz), 7.30 (t, 1H,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{para}}$ ,  $^3J = 7.69$  Hz), 3.86 (s, 3H, Ar-O- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 167.26$  (2C, Ar-COCl), 158.24 (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C}$ ), 133.98 (2C,  $\text{CH}_3\text{-O-C-}C_{\text{meta}}$ ), 128.05 (2C,  $\text{CH}_3\text{-O-C-}C_{\text{ortho}}$ ), 123.99 (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C-}C_{\text{para}}$ ), 63.40 (1C, Ar-O- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.5.19 Synthese von *N,N,N',N'*-2,6-Bis(bis(2-(diphenylphosphino)ethyl))-2-methoxybenzamid, $O_{Me}Ph(CO)_2N_2P_4$



Zu einer Lösung aus 1.91 g (4.00 mmol) PNHP·HCl in 60 mL Dichlormethan wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 2.6 mL Triethylamin gegeben und anschließend eine Lösung aus 513 mg (2.20 mmol) 2-Methoxy-isophthalsäuredichlorid in 40 mL Dichlormethan zugetropft. Der farblose Reaktionsansatz wurde für 1 w bei 30 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit zweimal 40 mL 2 M HCl und einmal 40 mL 0.1 M NaOH. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene farblose Feststoff 1 w i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan/ Essigester 3:2, R<sub>f</sub> = 0.44) gereinigt. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 987 mg (47 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	74.84	5.99	2.69
gefunden	74.83	6.46	2.71

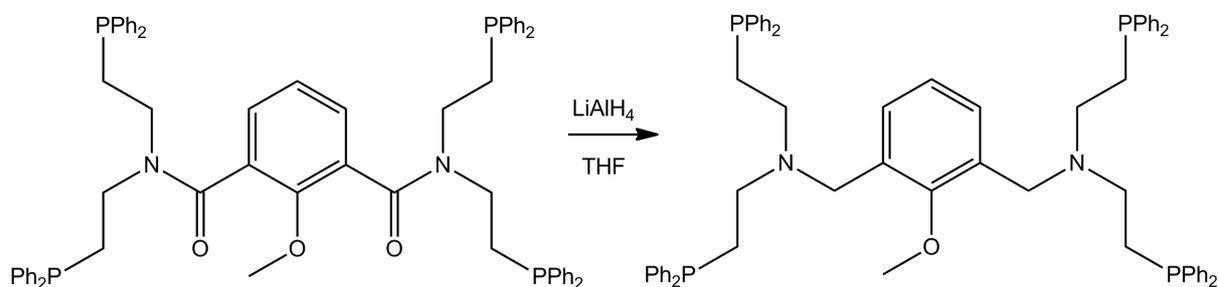
MIR (KBr):  $\nu = 1632$  (OC=N) cm<sup>-1</sup>.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -20.92$  (s, PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.36 - 7.13$  (m, 43H, CH<sub>aromat.</sub>), 3.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.57 - 3.09 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.33 - 2.00 (m, 8H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 167.19$  (2C,  $\text{C}=\text{O}$ ), 151.10 (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C}$ ), 137.36 (8C, P-C), 131.97 – 131.59 (18C, P-C- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{meta}}$ ), 127.97 – 127.75 (27C, P-C- $\text{CH}_{\text{meta,para}}$ ,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{para}}$ ,  $\text{CH}_3\text{-O-C-C}_{\text{ortho}}$ ), 69.83 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 45.71 (4C,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 25.27 (4C,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

### 5.5.20 Synthese von $N,N,N',N'$ -2,6-Bis(bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)-(2-methoxybenzyl)amin, $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$



Es wurden 947 mg (0.909 mmol)  $\text{O}_{\text{Me}}\text{Ph}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{P}_4$  in 15 mL THF unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eine heiße Lösung aus 532 mg (14.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL THF zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 2 mL entgastes Wasser zugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene farblose Feststoff i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 871 mg (95 %)

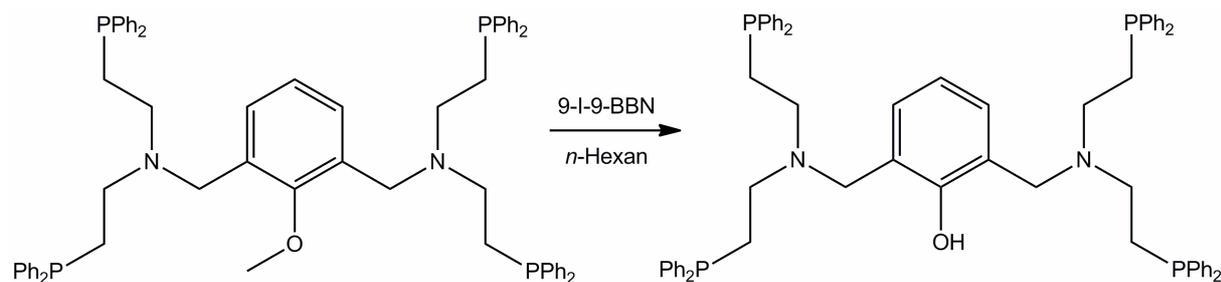
Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.91	6.55	2.76
gefunden	75.96	7.88	2.50

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -20.20$  (s,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.25 - 7.19$  (m, 43H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 3.51 (s, 3H, Ar-O- $\text{CH}_3$ ), 3.48 (s, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.48 (m, 8H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 2.04 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (110 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 157.52$  (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C}$ ), 139.15 (8C,  $\text{CH}_2\text{-P-C}$ ), 133.06 – 132.81 (16C, P-C- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 132.54 (2C, N- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 129.48 – 128.63 (26C, P-C- $\text{C}_{\text{meta, para}}$ ,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{meta}}$ ), 123.95 (1C,  $\text{CH}_3\text{-O-C-CH}_{\text{para}}$ ), 62.08 (1C, Ar-O- $\text{CH}_3$ ), 52.19 (2C, Ar- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 49.79 (4C, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 25.50 (4C, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ) ppm.

### 5.5.21 Synthese von 2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)amino)-methyl)phenol, $\text{HOPhN}_2\text{P}_4$

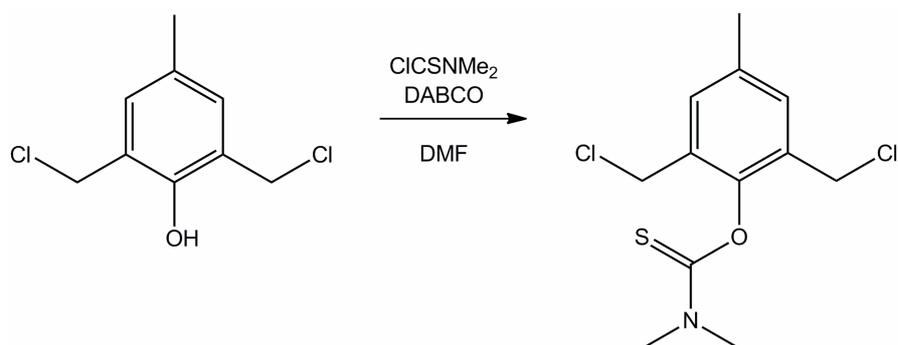


Es wurden 833 mg (0.821 mmol)  $\text{O}_{\text{Me}}\text{PhN}_2\text{P}_4$  in 20 mL *n*-Hexan gelöst und 0.9 mL 1 M 9-I-9-BBN in *n*-Hexan unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und der Rückstand in 70 mL Diethylether aufgenommen. Die Zugabe von einer Lösung aus 0.16 mL (0.95 mmol) Ethanolamin in 1 mL THF bewirkte die Bildung eines farblosen Feststoffes. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff, der i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	76.78	6.44	2.80
gefunden	57.46	9.44	2.21

Eine Wiederholung der Synthese mit verlängerter Reaktionszeit von 5 d erbrachte kein besseres Ergebnis.

### 5.5.22 Synthese von *O*-(2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{Th}PhCl_2$

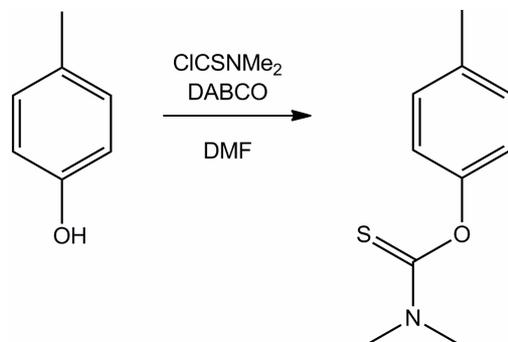


Zu einer Lösung aus 1.0 g (4.9 mmol)  $HOPhCl_2$  in 10 mL DMF wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 1.07 g (9.55 mmol) DABCO gegeben. Die farblose Suspension wurde auf 35 °C erhitzt und nach 15 min 886 mg (7.17 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid zugegeben. Nach weiteren 15 h Rühren bei 35 °C wurden 30 mL Wasser zugegeben und die Mischung auf 0 °C gekühlt. Es ist kein Produkt ausgefallen.

Bei der Wiederholung der Synthese wurde versucht, das Produkt mit Dichlormethan zu extrahieren. Es wurde ein braunes Öl erhalten, das i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	49.32	5.17	4.79	10.97
gefunden	42.07	10.44	16.94	1.98

### 5.5.23 Synthese von *O*-(4-Methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $O_{Th}Ph$



Zu einer Lösung aus 1.0 g (9.3 mmol) *p*-Cresol in 15 mL DMF wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 2.02 g (18.1 mmol) DABCO gegeben. Nachdem der Ansatz für 15 min bei 35 °C erhitzt worden war, wurden 1.68 g (13.6 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid zugegeben und weitere 15 h bei 35 °C gerührt. Zu der gelben Lösung wurden 50 mL Wasser gegeben und auf 0 °C gekühlt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt aus einem 1:2-Wasser/Diethylether-Gemisch umkristallisiert, der farblose Feststoff filtriert und i. Vak. getrocknet.

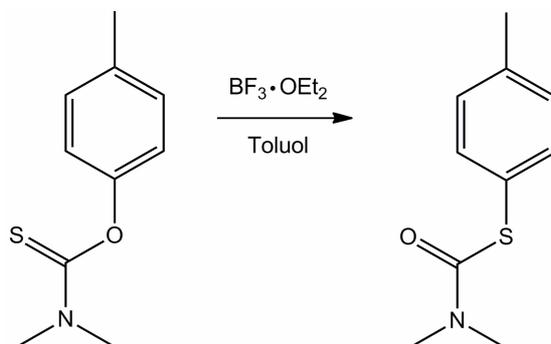
Ausbeute: 970 mg (54 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	61.54	6.67	7.18	16.41
gefunden	61.62	6.78	7.25	16.44

**MIR** (KBr):  $\nu = 1132$  (C=S) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.17$  (m, 2H, O-C-CH<sub>meta</sub>), 6.91 (m, 2H, O-C-CH<sub>ortho</sub>), 3.40 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm.

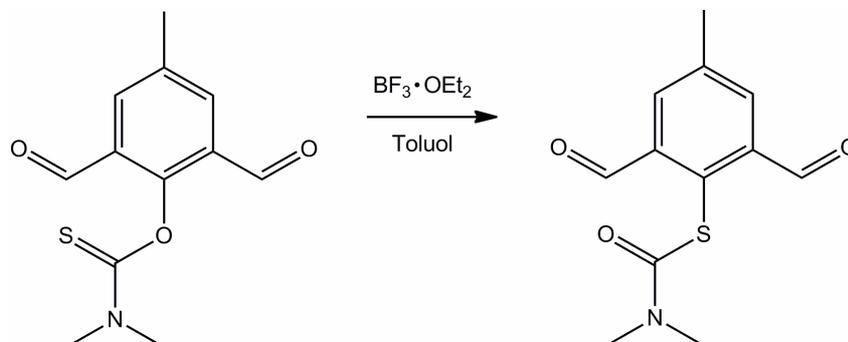
**<sup>13</sup>C-NMR** (110 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 187.92$  (1C, Ar-O-CS), 152.06 (1C, C-O-CS), 135.45 (1C, C-CH<sub>3</sub>), 129.49 (2C, O-C-CH<sub>meta</sub>), 122.43 (2C, O-C-CH<sub>ortho</sub>), 43.01 (1C, NCH<sub>3</sub>), 38.45 (1C, NCH<sub>3</sub>), 20.58 (1C, C-CH<sub>3</sub>) ppm.

5.5.24 Synthese von *S*-(4-Methylphenyl)dimethylthiocarbamat, S<sub>Th</sub>Ph

Eine Lösung aus 820 mg (4.21 mmol) O<sub>Th</sub>Ph in 60 mL Toluol wurde auf 60 °C erhitzt und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 0.60 mL (4.6 mmol) Trifluorboretherat langsam zugegeben. Nach weiteren 15 h Rühren bei 85 °C wurde die farblose Lösung fünfmal mit 80 mL Wasser gewaschen. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab einen gelben Feststoff, der i. Vak. getrocknet wurde.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	61.54	6.67	7.18	16.41
gefunden	61.52	6.91	7.12	16.15

### 5.5.25 Synthese von *S*-(2,6-Diformyl-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamat, $S_{Th}Ph(CHO)_2$ <sup>[197]</sup>



Eine Lösung aus 2.0 g (7.9 mmol)  $O_{Th}Ph(CHO)_2$  in 120 mL Toluol wurde auf 60 °C erhitzt und unter  $N_2$ -Atmosphäre 1.1 mL (8.8 mmol) Trifluorboretherat langsam zugegeben. Nach weiteren 15 h Rühren bei 85 °C wurde die gelbe Lösung vom entstandenen braunen Öl dekantiert und fünfmal mit 160 mL Wasser gewaschen. Das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab einen hellgelben Feststoff, der i. Vak. getrocknet wurde.

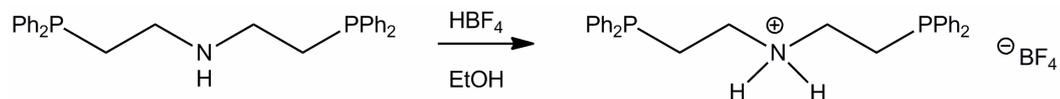
Ausbeute: 1.44 g (72 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	
	berechnet	57.37	5.18	5.58	12.75
	gefunden	57.78	5.65	4.81	11.49

**MIR** (KBr):  $\nu = 1689, 1664$  (C=O)  $cm^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 10.52$  (s, 2H, Ar-CHO), 8.02 (s, 2H,  $CH_{aromat.}$ ), 3.19 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 2.99 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 2.49 (s, 3H, Ar- $CH_3$ ) ppm.

### 5.5.26 Synthese von 1,2-Bis((diphenylphosphino)ethyl)ammonium-tetrafluoroborat, $\text{PNH}_2\text{P}(\text{BF}_4)$

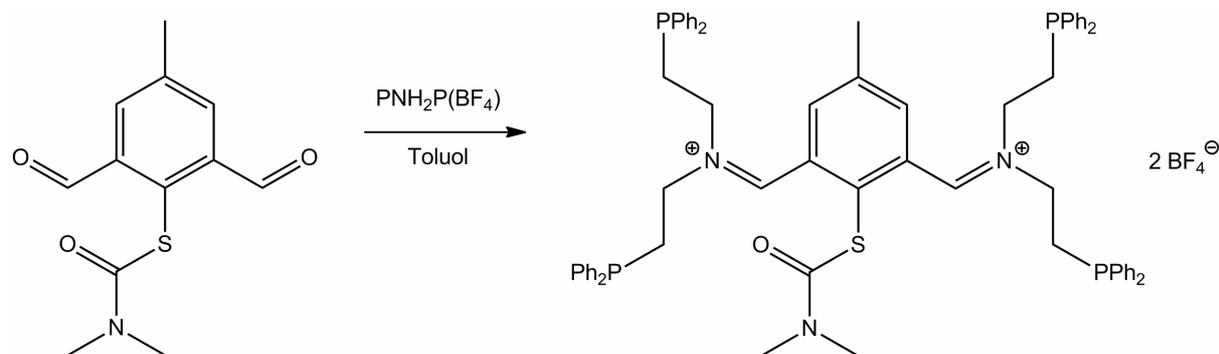


Zu einer Lösung aus 2.5 g (5.7 mmol) PNHP in 10 mL Ethanol wurden langsam unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.72 mL (11.4 mmol) einer 50 %-igen wässrigen  $\text{HBF}_4$ -Lösung zuge tropft. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.9 g (97 %)

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	F (%)
berechnet	63.54	5.71	2.65	14.36
gefunden	61.87	5.11	2.64	13.55

5.5.27 Synthese von *S*-(2,6-Bis((bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)iminium)methyl)-4-methylphenyl)dimethylthiocarbamatetrafluoroborat,  $S_{Th}PhN_2P_4(BF_4)_2$



Zu einer Lösung aus 0.80 g (1.5 mmol)  $PNH_2P(BF_4)$  in 40 mL Toluol wurden 0.19 g (0.76 mmol)  $S_{Th}Ph(CHO)_2$  gegeben. Die anfangs farblose Lösung wurde solange am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr entstand. Die nun gelbe Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingengt, der dabei entstandene hellgelbe Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse:	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
berechnet	64.10	5.42	3.30	2.51
gefunden	57.14	4.94	2.82	2.26

## 6 Fazit und Ausblick

Die Stickstofffixierung wird durch das Enzym Nitrogenase katalysiert. Zur Aufklärung des Mechanismus auf molekularer Ebene ist die Entwicklung eines geeigneten Modellsystems von großer Wichtigkeit. Die Tatsache, dass der Distickstoff in dem reaktiven Zentrum der Nitrogenase, dem Eisen-Molybdän-Cofaktor, an ein Eisen- und nicht an das Molybdän-Zentrum bindet und dort zu Ammoniak reduziert wird, erfordert für ein biomimetisches Modell einen eisenbasierten Komplex. In mononuklearen Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen ist der Distickstoff jedoch nicht ausreichend aktiviert und somit nicht protonierbar. Ebenfalls die existierenden dinuklearen Fe-N<sub>2</sub>-Komplexe, in denen der N<sub>2</sub>-Ligand *end-on* verbrückend gebunden ist, zeigen keine NH<sub>3</sub>-Entwicklung hinsichtlich einer Protonierung.

Daher bestand die Aufgabenstellung dieser Arbeit in der Darstellung eines zweikernigen Fe(II)-Komplexes, der in der Lage ist, den Distickstoff *end-on/side-on* verbrückend zu binden (Kapitel 5). Um die Anforderungen an das System erfüllen zu können, musste zunächst ein geeigneter Ligand sowie dessen Syntheseroute entwickelt werden. Dazu wurden ebenfalls Synthesen und Charakterisierungen zu analogen mononuklearen Systemen durchgeführt (Kapitel 3). Des Weiteren wurden zur Gestaltung eines biomimetischen Liganden Versuche unternommen, die anfänglich verwendeten O- und P-Donoren durch S-Donoren zu substituieren. Auch wenn das eigentliche Ziel der Darstellung eines definierten ein- und zweikernigen Fe(II)-Komplexes nicht erreicht werden konnte, so konnte der entscheidende Syntheseschritt zum Aufbau des Zielliganden verwirklicht werden. Zudem fließen die an den entwickelten Syntheserouten gewonnenen Erkenntnisse in die Optimierung der Ligandsynthesen ein.

Die Kupplung des Amins PNHP gelang mittels Amidsynthese aus einem Säurechlorid und PNHP als Hydrochlorid nach WHITESIDES *et al.* Die Reduktion des Amids bzw. Diamids führte zu den Aminen O<sub>Me</sub>PhNP<sub>2</sub> und O<sub>Me</sub>PhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>. Allerdings verliefen die Entschützungen der Methyl-Schutzgruppen nicht quantitativ. Es gibt nun unterschiedliche Optionen, die Syntheserouten zu variieren, um die Liganden HOPhNP<sub>2</sub> und HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> erfolgreich darstellen zu können. Zum einen können andere

Abspaltungsreagenzien verwendet werden und zum anderen könnte eine andere Schutzgruppe in Erwägung gezogen werden, um nach dem Syntheschema, gezeigt in Abb. 3-31, vorzugehen. Für die Spaltung eines Arylmethylethers kommen unterschiedliche Methoden in Frage.<sup>[195]</sup> Die erste basiert auf Lewis-Säuren, wie die hier verwendete Variante mit 9-I-9-BBN. Bei der zweiten Variante werden nucleophile Reagenzien, wie z. B. Lithiumdiphenylphosphid, verwendet. Die dritte Variante mittels BRØNSTED-Säuren, wie z. B. HBr, ist aufgrund der funktionellen Gruppen im Molekül nicht geeignet. Unter die vierte Kategorie fallen „verschiedene Methoden“, wie z. B. die Verwendung eines Kronenethers. Auch wenn viele Vorschriften zur Abspaltung eines Methylethers existieren und anhand der Reaktionsbedingungen eine Auswahl getroffen werden kann, muss letztendlich experimentell herausgefunden werden, welches die geeignete für dieses System ist.

Der Ligand HOPhNSH konnte nicht rein dargestellt werden. Daher muss das Design zur Darstellung von schwefelhaltigen Liganden weiterentwickelt werden. Zumal es aufgrund der starken Verbrückungstendenz von Thiolaten schwierig ist, die Bildung von Oligomeren oder Polymeren zu verhindern. Eine Möglichkeit dies zu unterbinden, ist die Verwendung von Chelatoren, wie der von BRAND *et al.* verwendete fünfzählige  $N_3S_2$ -Ligand.<sup>[228]</sup> Darüber hinaus scheinen zusätzliche Substituenten in der Nähe der Schwefelatome für eine moderate sterische Abschirmung notwendig zu sein. In dem Fall des  $N_3S_2$ -Liganden sind die Imine jeweils über einen Benzolring mit den Thiolen verbunden. Für den Aufbau des  $ON_2S_2$ -Liganden beispielsweise wurde von SUDBRAKE *et al.* das Amin 2-Mercaptoisobutylamin verwendet, so dass sich in direkter Nachbarschaft zu den Thiolatfunktionen jeweils zwei Methylgruppen befinden.<sup>[229]</sup>

Die Darstellung des SPhNP<sub>2</sub>-Systems und SPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Systems gelang auf den beschriebenen Wegen ebenfalls nicht, lediglich die Einführung des Thiophenolat-Substituenten mittels Umlagerung des *O*-Thiocarbamats  $O_{Th}Ph(CHO)_2$  zu dem *S*-Thiocarbamat  $S_{Th}Ph(CHO)_2$  war erfolgreich. Allerdings ist eine Alternativroute zur Erzeugung der Thiophenolatfunktion erforderlich, um die Darstellung der HSPhNP<sub>2</sub>- und HSPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Liganden analog zu der der HOPhNP<sub>2</sub>- und HOPhN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Liganden nach WHITESIDES *et al.* zu verwirklichen, da Carbamate bzw. Thiocarbamate unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Neben der Thiocarbamat-Route, ausgehend von einem Phenol, existiert eine zweite milde Methode zur Darstel-

lung von Thiophenolen bzw. -phenolaten. Dabei wird ein Arylhalogenid mittels Benzylthiolat in den entsprechenden Benzylthioether überführt (Abb. 6-1).<sup>[188, 230]</sup> Die Entschützung kann z. B. mit Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden.<sup>[195]</sup>

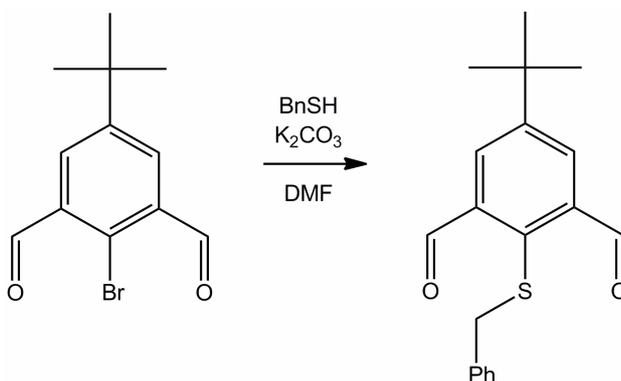


Abb. 6-1: Erzeugung eines Thiophenoethers, ausgehend von dem Arylbromid.

Des Weiteren wurden unterschiedliche Fe(II)-Komplexe mit NP<sub>2</sub>-Liganden sowie Chlor, Hydrid etc. als Coliganden synthetisiert, die sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen (Kapitel 4). Allerdings konnten die Komplexe nicht rein dargestellt werden. Daher besteht noch Bedarf in einer Optimierung der Synthesen, um eine umfassende Charakterisierung der Komplexe durchführen zu können. Die Untersuchung des Spin-Crossover-Komplexes [FeClH(PMe<sub>3</sub>)(PNMeP)] beispielsweise erfordert neben der Schwingungs-, NMR- und MÖßBAUER-Spektroskopie ebenfalls eine Suszeptibilitätsmessung zur Bestimmung des magnetischen Moments.

Aufgrund der Instabilität der Komplexe, deren Ursache möglicherweise in der Abspaltung des Coliganden Trimethylphosphin begründet liegt, könnten die in Abb. 4-3 gezeigten Komplexe ebenfalls mit einem anderen Monophosphin als Coligand, z. B. PMe<sub>2</sub>Ph, hergestellt und hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Des Weiteren könnte eine Substitution der Diphenylphosphingruppen durch Dialkylphosphingruppen im PNMeP-Liganden eine Stabilisierung der Komplexe bewirken.

## 7 Geräte und Methoden

### 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Probenvorbereitung und die Synthesen aller luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Glovebox- und der SCHLENK-Technik durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Beginn der Komplexsynthesen i. Vak. ausgeheizt. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 oder Stickstoff 5.0 verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel mit dem Reinheitsgrad *pro analysis* wurden mit den unten genannten Trocknungsmitteln von Wasser befreit und unter Argonatmosphäre direkt vor der Verwendung destilliert. Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt.

- Acetonitril, Benzol, Dichlormethan, Dimethylformamid und *n*-Pentan wurden über Calciumhydrid destilliert.
- *tert*-Butylmethylether, Diethylether, *n*-Hexan und THF wurden über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.
- Ethanol wurde über Natriumethanolat destilliert.
- Methanol wurde über Magnesiummethanolat destilliert.
- Toluol wurde über Natrium destilliert.

### 7.2 Elementaranalysen

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte wurden an einem C-H-N-S-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma EURO VECTOR durchgeführt. Die Verbrennung der Substanzen erfolgte in Zinntöpfchen.

Die Halogenwertbestimmung erfolgte nach dem Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung.

## 7.3 FIR-Spektroskopie

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER in einer dünnen Apizon-Fett-Verreibung, die zwischen zwei Polyethylenfolien aufgetragen wurde, gemessen. Dies erfolgte in einem Messbereich von 650 bis 200  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.4 FT-RAMAN-Spektroskopie

Die FT-RAMAN-Spektren wurden an einem NIR-FT-RAMAN-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma BRUKER aufgenommen. Als Strahlungsquelle wurde ein 350 mW-NgYAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm der Firma ADLAS Lübeck verwendet. Die Auflösung betrug 2  $\text{cm}^{-1}$  und der Messbereich lag zwischen 3300 und 20  $\text{cm}^{-1}$ . Die Proben wurden als Reinsubstanz in einen Probenhalter mit Saphirglasabdeckung und Gummidichtung gefüllt.

## 7.5 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstrukturdaten wurden mittels Mo( $K\alpha$ )-Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) an einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE gemessen. Es wurde ein Graphit-Monochromator verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe des Programms SHELXS-97 und die Strukturverfeinerung wurde mit SHELXL-97 gegen F2 vorgenommen.<sup>[231]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, mit Ausnahme der fehlgeordneten. Die H-Atome wurden in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Fehlgeordnete Atome wurden mit Hilfe eines Split-Modells verfeinert.

## 7.6 Magnetmessung

Die magnetische Suszeptibilität wurde an einem Quantum Design PPMS-9T System der Firma QUANTUM DESIGN gemessen (PPMS = Physical Properties Measurement System). Das Gerät verfügt über einen 9 T Magneten und einer Helium-Kühlung.

## 7.7 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem druckluftgespülten GENESIS Typ I Spektrometer der Firma MATTSON mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  in einem Kaliumbromid-Pressling (Pressdruck  $10\text{ t/cm}^2$ ) aufgenommen.

Des Weiteren wurden MIR-Spektren an einem ALPHA-P Typ ATR-FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $375\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Proben wurden als Reinsubstanz an die Oberfläche des ATR-Kristalls (Diamant) gepresst.

## 7.8 MÖßBAUER-Spektroskopie

Die MÖßBAUER-Spektren wurden an einem Standard-Transmissions-Aufbau mit horizontaler Messanordnung durchgeführt. Das MR-260A Drive-System stellt zusammen mit dem MVT-1000 Velocity-Transducer der Firma WISSENSCHAFTLICHE ELEKTRONIK GMBH, Starnberg, die Antriebseinheit dar. Als Quelle dient in Rhodium-Matrix  $^{57}\text{Cobalt}$  mit einer Aktivität von  $25\text{ mCi}$  der Firma CYCLOTRON CO. LTD. OBROSNIK. Zur Kühlung der Proben wurde der Continuous-Flow-Cryostat CF506 mit dem Temperatur-Controller ITC502 von Oxford Instruments benutzt. Die Kalibrierung erfolgte mit den inneren vier Linien des Sextetts von  $\alpha$ -Eisen bei Raumtemperatur. Die Proben wurden in Acrylgefäße gefüllt und luftdicht verschlossen. Die angegebenen MÖßBAUER-Daten stammen aus der Anpassung lorentzförmiger Linien an die Rohdatensätze. Dazu wurde das Programm Environment For Fitting „EFFI“, von DR. H. SPIERING, JOHANNES GUTENBERG Universität, Mainz, benutzt.

## 7.9 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren (nuclear magnetic resonance) wurden an FT-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER bei  $300.0\text{ K}$  aufgenommen. Die Proben wurden als Lösung in deuterierten Lösungsmitteln in YOUNG-NMR-Röhrchen mit gasdichten Teflonventilen gemessen.

Zum einen erfolgten die Messungen der NMR-Spektren mit Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard an folgenden Geräten und Frequenzen.

- AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz und  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz)
- ARX 300 ( $^1\text{H}$ : 300.1 MHz und  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz)
- DRX 500 ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz und  $^{13}\text{C}$ : 125.8 MHz)
- AV 600 ( $^1\text{H}$ : 600.1 MHz und  $^{13}\text{C}$ : 150.9 MHz)

Zum anderen wurde an einem BRUKER AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer gemessen, wobei als Referenz bei den  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen als Referenz die Restprotonen des Solvents (interner Standard) verwendet wurden. Es wurde bei folgenden Frequenzen und substitutiven Referenzierungsstandards gemessen.

- $^1\text{H}$ -NMR: Frequenz von 400.13 MHz
- $^{13}\text{C}$ -NMR: Frequenz von 110.62 MHz
- $^{31}\text{P}$ -NMR: Frequenz von 161.975 MHz und als Referenzierung 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- $^{15}\text{N}$ -NMR: Frequenz von 40.545 MHz und als Referenzierung  $\text{CH}_3\text{NO}_2$
- $^7\text{Li}$ -NMR: Frequenz von 155.506 MHz und als Referenzierung  $\text{LiCl}$  ges. in  $\text{D}_2\text{O}$

## 7.10 Quantenchemische Rechnungen

Für alle DFT-Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian09 mit Beckes drei Parameter Hybrid Funktional und dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (B3LYP) verwendet.<sup>[232, 233]</sup> Als Basissatz wurde für Eisen Lanl2DZ verwendet, der die Dunning/Huzinaga Basisfunktionen (D95) für die erste Übergangsmetallreihe und effektive Kernpotentiale (Los Alamos) plus DZ-Funktionen für alle anderen Atome enthält.<sup>[234-237]</sup> Für alle anderen Atome wurde der Basissatz 6-311g verwendet.<sup>[238, 239]</sup> Alle Strukturen wurden optimiert, die Frequenzrechnungen zeigten keine negativen Frequenzen. Die Modelle wurden spin-unrestricted gerechnet. Die berechneten Spektren wurden mittels GAUSSVIEW 5.0 dargestellt.<sup>[240]</sup>

## 7.11 Resonanz-RAMAN-Spektroskopie

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 bis 647.1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2.5 und 0.8 cm<sup>-1</sup>, abhängig von der Anregungswellenlänge. Die Proben wurden in Form von Kaliumbromid-Presslingen gemessen.

## 7.12 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden in Lösung oder als KBr-Pressling an einem Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma VARIAN gemessen. Dabei handelt es sich um ein Zweistrahl-Referenzspektrometer mit einem Doppelmonochromator und einer Wellenlängenauflösung von 1 nm.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Burgess, B. K.; Lowe, D. J., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983-3011.
- [2] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., *Science* **2003**, *301*, 76-78.
- [3] Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y., *Nature Chem.* **2011**, *3*, 120-125.
- [4] Studt, F.; Tuzcek, F., *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1278-1291.
- [5] Hollemann, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1995**.
- [6] Dörr, M.; Kässbohrer, J.; Grunert, R.; Kreisel, G.; Brand, W. A.; Werner, R. A.; Geilmann, H.; Apfel, C.; Robl, C.; Weigand, W., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1540-1543.
- [7] Erfkamp, J.; Müller, A., *Chem. Unserer Zeit* **1990**, *24*, 267-278.
- [8] Ertl, G., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, *31*, 178-182.
- [9] Haber, F.; Van Oordt, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1905**, *44*, 341-378.
- [10] Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69-145.
- [11] Haber, F.; Le Rossignol, R., *Z. Elektrochem.* **1913**, *19*, 53-108.
- [12] Schwankner, R.; Eiswirth, M., *PdN-Ch.* **1989**, *1/38*, 9-15.
- [13] Ertl, G., *Akademie-Journal* **2003**, *1*, 14-18.
- [14] Ertl, G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524-3535.
- [15] Ertl, G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1219-1227.
- [16] Ertl, G.; Huber, M.; Lee, S. B.; Paal, Z.; Weiss, M., *Appl. Surf. Sci.* **1981**, *8*, 373-386.
- [17] Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M., *Surf. Sci.* **1982**, *114*, 515-526.
- [18] Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M., *Surf. Sci.* **1982**, *114*, 527-545.
- [19] Ertl, G.; Weiss, M.; Lee, S. B., *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 391-394.
- [20] Rayment, T.; Schlögl, R.; Thomas, J. M.; Ertl, G., *Nature* **1985**, *315*, 311-313.
- [21] Die Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften, *Der Nobelpreis für Chemie 2007*, Stockholm **2007**, 1-7.
- [22] Drews, G., *Mikrobiologie - Die Entdeckung der unsichtbaren Welt*, 1. Aufl., Springer Verlag, Heidelberg **2010**.
- [23] Fuchs, G.; Schlegel, H. G., *Allgemeine Mikrobiologie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2007**.
- [24] Raven, P. H.; Evert, R. F.; Eichhorn, S. E., *Biologie der Pflanzen*, 4. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **2006**.
- [25] [http://biology.unm.edu/ccouncil/Biology\\_203/Images/Monera/Rhizobium.jpg](http://biology.unm.edu/ccouncil/Biology_203/Images/Monera/Rhizobium.jpg)
- [26] Dixon, R.; Kahn, D., *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, *2*, 621-631.
- [27] Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R., *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701-722.
- [28] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C., *Science* **2002**, *297*, 1696-1700.
- [29] Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C., *Science* **1992**, *257*, 1653-1659.
- [30] Kim, J. S.; Rees, D. C., *Nature* **1992**, *360*, 553-560.
- [31] Kim, J. S.; Rees, D. C., *Science* **1992**, *257*, 1677-1682.
- [32] Peters, J. W.; Stowell, M. H. B.; Soltis, S. M.; Finnegan, M. G.; Johnson, M. K.; Rees, D. C., *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181-1187.

- [33] Schindelin, N.; Kisker, C.; Schlessman, J. L.; Howard, J. B.; Rees, D. C., *Nature* **1997**, *387*, 370-376.
- [34] Schlessman, J. L.; Woo, D.; Joshua-Tor, L.; Howard, J. B.; Rees, D. C., *J. Mol. Biol.* **1998**, *280*, 669-685.
- [35] Strop, P.; Takahara, P. M.; Chiu, H. J.; Angove, H. C.; Burgess, B. K.; Rees, D. C., *Biochemistry* **2001**, *40*, 651-656.
- [36] Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L. M.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O., *Science* **2011**, *334*, 940-940.
- [37] Shah, V. K.; Brill, W. J., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1977**, *74*, 3249-3253.
- [38] Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y. L.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S., *Science* **2011**, *334*, 974-977.
- [39] Münck, E.; Rhodes, H.; Ormejohnson, W. H.; Davis, L. C.; Brill, W. J.; Shah, V. K., *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *400*, 32-53.
- [40] Lee, H. I.; Hales, B. J.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11395-11400.
- [41] Yoo, S. J.; Angove, H. C.; Papaefthymiou, V.; Burgess, B. K.; Münck, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4926-4936.
- [42] Harris, T. V.; Szilagyi, R. K., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4811-4824.
- [43] Kim, J.; Rees, D. C., *Biochemistry* **1994**, *33*, 389-397.
- [44] Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F., *Biochem. J.* **1984**, *224*, 877-886.
- [45] Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F., *Biochem. J.* **1984**, *224*, 895-901.
- [46] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *Biochem. J.* **1984**, *224*, 887-894.
- [47] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *Biochem. J.* **1984**, *224*, 903-909.
- [48] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., in: *Molybdenum Enzymes*, ed. TG Spiro, John Wiley Verlag, New York **1985**.
- [49] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 576-580.
- [50] Lanzilotta, W. N.; Christiansen, J.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C., *Biochemistry* **1998**, *37*, 11376-11384.
- [51] Lovell, T.; Li, J.; Case, D. A.; Noodleman, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4546-4547.
- [52] Watt, G. D.; Wang, Z. C.; Knotts, R. R., *Biochemistry* **1986**, *25*, 8156-8162.
- [53] Lanzilotta, W. N.; Seefeldt, L. C., *Biochemistry* **1997**, *36*, 12976-12983.
- [54] Lowe, D. J.; Fisher, K.; Thorneley, R. N. F., *Biochem. J.* **1993**, *292*, 93-98.
- [55] Doan, P. E.; Telser, J.; Barney, B. M.; Igarashi, R. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17329-17340.
- [56] Igarashi, R. Y.; Seefeldt, L. C., *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2003**, *38*, 351-384.
- [57] Tuczek, F., *Electronic Structure Calculations on the Reduction of N<sub>2</sub> in Nitrogenase and Synthetic Model Systems*, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley VCH **2009**.
- [58] Kästner, J.; Blöchl, P. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2998-3006.
- [59] Rod, T. H.; Nørskov, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12751-12763.
- [60] Dance, I., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1076-1088.
- [61] Dance, I., *Dalton Trans.* **2008**, *2008*, 5977-5991.
- [62] Dance, I., *Dalton Trans.* **2008**, *2008*, 5992-5998.
- [63] Siegbahn, P. E. M.; Westerberg, J.; Svensson, M.; Crabtree, R. H., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1615-1623.
- [64] Dilworth, M. J.; Fisher, K.; Kim, C. H.; Newton, W. E., *Biochemistry* **1998**, *37*, 17495-17505.

- [65] Kim, C. H.; Newton, W. E.; Dean, D. R., *Biochemistry* **1995**, *34*, 2798-2808.
- [66] Scott, D. J.; May, H. D.; Newton, W. E.; Brigle, K. E.; Dean, D. R., *Nature* **1990**, *343*, 188-190.
- [67] Christiansen, J.; Cash, V. L.; Seefeldt, L. C.; Dean, D. R., *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 11459-11464.
- [68] Barney, B. M.; Igarashi, R. Y.; Dos Santos, P. C.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C., *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 53621-53624.
- [69] Benton, P. M. C.; Laryukhin, M.; Mayer, S. M.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C., *Biochemistry* **2003**, *42*, 9102-9109.
- [70] Dos Santos, P. C.; Mayer, S. M.; Barney, B. M.; Seefeldt, L. C.; Dean, D. R., *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1642-1648.
- [71] 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., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14960-14961.
- [72] Bishop, P. E.; Premakumar, R., *Alternative nitrogen fixation systems. In: Stacey, G.; Burris, R. H.; Evans, H.J. (eds) Biological nitrogen fixation*, 1. Aufl., Chapman & Hall, New York London **1992**.
- [73] Eady, R. R., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013-3030.
- [74] Loveless, T. M.; Saah, J. R.; Bishop, P. E., *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, *65*, 4223-4226.
- [75] Chisnell, J. R.; Premakumar, R.; Bishop, P. E., *J. Bacteriol.* **1988**, *170*, 27-33.
- [76] Eady, R. R.; Robson, R. L.; Richardson, T. H.; Miller, R. W.; Hawkins, M., *Biochem. J.* **1987**, *244*, 197-207.
- [77] Hales, B. J.; Case, E. E.; Morningstar, J. E.; Dzeda, M. F.; Mauterer, L. A., *Biochemistry* **1986**, *25*, 7253-7255.
- [78] Krahn, E.; Weiss, B. J. R.; Kröckel, M.; Groppe, J.; Henkel, G.; Cramer, S. P.; Trautwein, A. X.; Schneider, K.; Müller, A., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 37-45.
- [79] Henderson, R. A., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2365-2437.
- [80] Luque, F.; Pau, R. N., *Mol Gen Genet* **1991**, *227*, 481-487.
- [81] Gadkari, D.; Morsdorf, G.; Meyer, O., *J. Bacteriol.* **1992**, *174*, 6840-6843.
- [82] Ribbe, M.; Gadkari, D.; Meyer, O., *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 26627-26633.
- [83] Hebden, T. J.; Schrock, R. R.; Takase, M. K.; Müller, P., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1851-1853.
- [84] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L., *Science* **2011**, *334*, 780-783.
- [85] Allen, A. D.; Senoff, C. V., *Chem. Commun.* **1965**, 621-622.
- [86] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L., *Nature* **1975**, *253*, 39-40.
- [87] Pickett, C. J.; Talarmin, J., *Nature* **1985**, *317*, 652-653.
- [88] Schrock, R. R., *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955-962.
- [89] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5542-5542.
- [90] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1520-1524.
- [91] Lehnert, N.; Tuzcek, F., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659-1670.
- [92] Lehnert, N.; Tuzcek, F., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671-1682.
- [93] Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425-430.

- [94] Mersmann, K.; Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Studt, F.; Paulat, F.; Peters, G.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031-3045.
- [95] Dreher, A.; Mersmann, K.; Näther, C.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2078-2093.
- [96] Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Mersmann, K.; Näther, C.; Peters, G.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3016-3030.
- [97] Mersmann, K.; Hauser, A.; Lehnert, N.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5044-5056.
- [98] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1520-1524.
- [99] Pickett, C. J., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601-606.
- [100] Dreher, A.; Meyer, S.; Näther, C.; Westphal, A.; Broda, H.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Kurz, P.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2335-2352.
- [101] Alias, Y.; Ibrahim, S. K.; Queiros, M. A.; Fonseca, A.; Talarmin, J.; Volant, F.; Pickett, C. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4807-4815.
- [102] Dreher, A.; Stephan, G.; Tuczek, F., *Adv. Inorg. Chem.* **2009**, *61*, 367-405.
- [103] George, T. A.; Tisdale, R. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157-5159.
- [104] George, T. A.; Tisdale, R. C., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909-2912.
- [105] Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541-6550.
- [106] Stephan, G. C.; Peters, G.; Lehnert, N.; Habeck, C. M.; Näther, C.; Tuczek, F., *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385-402.
- [107] Stephan, G. C.; Näther, C.; Sivasankar, C.; Tuczek, F., *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1008-1019.
- [108] Dilsky, S., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2887-2896.
- [109] Krahmer, J.; Broda, H.; Näther, C.; Peters, G.; Thimm, W.; Tuczek, F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4377-4386.
- [110] Römer, R.; Gradert, C.; Bannwarth, A.; Peters, G.; Näther, C.; Tuczek, F., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229-3236.
- [111] Römer, R.; Stephan, G.; Habeck, C.; Hoberg, C.; Peters, G.; Näther, C.; Tuczek, F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3258-3263.
- [112] Dreher, A., *Dissertation*, CAU Kiel, Kiel **2010**.
- [113] Studt, F.; Tuczek, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639-5642.
- [114] Alberty, R. A., *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 7099-7102.
- [115] Alberty, R. A.; Goldberg, R. N., *Biochemistry* **1992**, *31*, 10610-10615.
- [116] Lee, S. C.; Holm, R. H., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135-1157.
- [117] Rao, P. V.; Holm, R. H., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 527-559.
- [118] Coucouvanis, D., *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1-8.
- [119] Malinak, S. M.; Coucouvanis, D., *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 599-662.
- [120] Coucouvanis, D.; Mosier, P. E.; Demadis, K. D.; Patton, S.; Malinak, S. M.; Kim, C. G.; Tyson, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12193-12194.
- [121] Laughlin, L. J.; Coucouvanis, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3118-3125.
- [122] Malinak, S. M.; Simeonov, A. M.; Mosier, P. E.; McKenna, C. E.; Coucouvanis, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1662-1667.
- [123] Sellmann, D.; Sutter, J., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 587-593.
- [124] Sacco, A.; Aresta, M., *Chem. Commun.* **1968**, 1223-1224.
- [125] Crossland, J. L.; Tyler, D. R., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1883-1894.
- [126] Hazari, N., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044-4056.

- [127] Aresta, M.; Giannoccaro, P.; Rossi, M.; Sacco, A., *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 203-206.
- [128] Buys, I. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; Mcqueen, A. E. D., *Acta Crystallogr C* **1993**, *49*, 1056-1059.
- [129] Crossland, J. L.; Young, D. M.; Zakharov, L. N.; Tyler, D. R., *Dalton Trans.* **2009**, 9253-9259.
- [130] Field, L. D.; Guest, R. W.; Vuong, K. Q.; Dalgarno, S. J.; Jensen, P., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2246-2253.
- [131] Field, L. D.; Hazari, N.; Li, H. L.; Luck, I. J., *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 709-713.
- [132] Field, L. D.; Messerle, B. A.; Smernik, R. J., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5984-5990.
- [133] Franke, O.; Wiesler, B. E.; Lehnert, N.; Peters, G.; Burger, P.; Tuczek, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1247-1256.
- [134] Franke, O.; Wiesler, B. E.; Lehnert, N.; Tuczek, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2395-2402.
- [135] George, T. A.; Rose, D. J.; Chang, Y. D.; Chen, Q.; Zubieta, J., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1295-1298.
- [136] Gilbertson, J. D.; Szymczak, N. K.; Tyler, D. R., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3341-3343.
- [137] Gilbertson, J. D.; Szymczak, N. K.; Tyler, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10184-10185.
- [138] Hills, A.; Hughes, D. L.; Jimeneztenorio, M.; Leigh, G. J., *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41-C44.
- [139] Hills, A.; Hughes, D. L.; Jimenez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Rowley, A. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3041-3049.
- [140] Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Jimeneztenorio, M.; Rowley, A. T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 75-82.
- [141] Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C., *Nature Chem.* **2010**, *2*, 558-565.
- [142] MacBeth, C. E.; Harkins, S. B.; Peters, J. C., *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2005**, *83*, 332-340.
- [143] Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5453-5465.
- [144] Takaoka, A.; Mankad, N. P.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8440-8443.
- [145] Wiesler, B. E.; Lehnert, N.; Tuczek, F.; Neuhausen, J.; Tremel, W., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 815-817.
- [146] Barclay, J. E.; Leigh, G. J.; Houlton, A.; Silver, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2865-2870.
- [147] Franke, O.; Wiesler, B. E.; Lehnert, N.; Näther, C.; Ksenofontov, V.; Neuhausen, J.; Tuczek, F., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3491-3499.
- [148] Giannoccaro, P.; Sacco, A.; Rossi, M., *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 77-79.
- [149] Stoppioni, P.; Mani, F.; Sacconi, L., *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *11*, 227-230.
- [150] Leigh, G. J.; Jimenez-Tenorio, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5862-5863.
- [151] Mankad, N. P.; Whited, M. T.; Peters, J. C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768-5771.
- [152] Whited, M. T.; Mankad, N. P.; Lee, Y. H.; Oblad, P. F.; Peters, J. C., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2507-2517.

- [153] Komiya, S.; Akita, M.; Yoza, A.; Kasuga, N.; Fukuoka, A.; Kai, Y., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 787-788.
- [154] Perthuisot, C.; Jones, W. D., *New J. Chem.* **1994**, *18*, 621-628.
- [155] Archer, A. M.; Bouwkamp, M. W.; Cortez, M. P.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *Organometallics* **2006**, *25*, 4269-4278.
- [156] Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807.
- [157] Betley, T. A.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782-10783.
- [158] Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Pittard, K. A.; Cundari, T. R.; Lukat-Rodgers, G.; Rodgers, K. R.; Holland, P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222-9223.
- [159] Smith, J. M.; Sadique, A. R.; Cundari, T. R.; Rodgers, K. R.; Lukat-Rodgers, G.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Vela, J.; Holland, P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756-769.
- [160] Moret, M. E.; Peters, J. C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063-2067.
- [161] Betley, T. A.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252-6254.
- [162] Hendrich, M. P.; Gunderson, W.; Behan, R. K.; Green, M. T.; Mehn, M. P.; Betley, T. A.; Lu, C. C.; Peters, J. C., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 17107-17112.
- [163] Russell, S. K.; Darmon, J. M.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2782-2792.
- [164] Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J., *Science* **2012**, *335*, 567-570.
- [165] Mankad, N. P.; Müller, P.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4083-4085.
- [166] Moret, M. E.; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118-18121.
- [167] Field, L. D.; Guest, R. W.; Turner, P., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9086-9093.
- [168] Holland, P. L., *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2005**, *83*, 296-301.
- [169] Holland, P. L., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905-914.
- [170] Leigh, G. J., *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177-181.
- [171] King, R. B.; Kapoor, R. N.; Saran, M. S.; Kapoor, P. N., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1851-1860.
- [172] Yelle, R. B.; Crossland, J. L.; Szymczak, N. K.; Tyler, D. R., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 861-871.
- [173] Crossland, J. L.; Zakharov, L. N.; Tyler, D. R., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10476-10478.
- [174] Field, L. D.; Li, H. L.; Magill, A. M., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5-7.
- [175] Mößbauer, R. L., *Z. Phys.* **1958**, *151*, 124-143.
- [176] Gütlich, P.; Prange, H., *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 1049-1061.
- [177] Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. X., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York **1978**.
- [178] Kerler, W.; Fluck, E.; Neuwirth, W., *Z. Phys.* **1963**, *175*, 200-220.
- [179] Merrithew, P. B.; Rasmussen, P. G.; Vincent, D. H., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1401-1406.
- [180] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E., *Organische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [181] Allen, D. W.; Cropper, P. E.; Smithurst, P. G.; Ashton, P. R.; Taylor, B. F., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1989-1994.
- [182] George, T. A.; Jackson, M. A., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 924-926.

- [183] Buschmann, W. E.; Miller, J. S., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1731-1737.
- [184] Dolphin, D.; Sams, J. R.; Tsin, T. B.; Wong, K. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6970-6975.
- [185] Yan, S. P.; Que, L.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5222-5224.
- [186] Kato-Toma, Y.; Imajo, S.; Ishiguro, M., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 51-54.
- [187] Gupta, R.; Mukherjee, S.; Mukherjee, R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4025-4030.
- [188] Siedle, G.; Lassahn, P. G.; Lozan, V.; Janiak, C.; Kersting, B., *Dalton Trans.* **2007**, 52-61.
- [189] Li, G. Q.; Govind, R., *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 225-228.
- [190] Nuzzo, R. G.; Haynie, S. L.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2861-2867.
- [191] Fürstner, A.; Seidel, G., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2332-2336.
- [192] Gyong, Y. S.; Ko, S. H.; Yoon, N. M., *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 296-298.
- [193] Römer, R.-H., *Dissertation*, CAU Kiel, Kiel **2011**.
- [194] Becker, H. G. O.; Beckert, R.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Habicher, W. D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick, K., *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**.
- [195] Wuts, P. G. M.; Greene, T. W., *Greene's Protective Groups In Organic Synthesis*, 4. Aufl., John Wiley Verlag, Hoboken (New Jersey) **2007**.
- [196] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York **1997**.
- [197] Brooker, S.; Caygill, G. B.; Croucher, P. D.; Davidson, T. C.; Clive, D. L. J.; Magnuson, S. R.; Cramer, S. P.; Ralston, C. Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3113-3121.
- [198] Heintz, R. A.; Smith, J. A.; Szalay, P. S.; Weisgerber, A.; Dunbar, K. R., *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 75-83.
- [199] Wiesler, B. E., *Dissertation*, JGU Mainz, Mainz **1999**.
- [200] Bianchini, C.; Perez, P. J.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; Vacca, A., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 279-287.
- [201] Porchia, M.; Tisato, F.; Refosco, F.; Bolzati, C.; Cavazza-Ceccato, M.; Bandoli, G.; Dolmella, A., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4766-4776.
- [202] Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Letard, J. F.; Chasseau, D., *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97-128.
- [203] Cecconi, F.; Divaira, M.; Midollini, S.; Orlandini, A.; Sacconi, L., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3423-3430.
- [204] Divaira, M.; Midollini, S.; Sacconi, L., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3430-3435.
- [205] Sacconi, L.; Divaira, M., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 810-815.
- [206] Wang, M.; Yu, X. M.; Shi, Z.; Qian, M. X.; Jin, K.; Chen, J. H.; He, R., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 127-133.
- [207] Karsch, H. H., *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2222-2235.
- [208] Alvarez, S.; Cirera, J., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3012-3020.
- [209] Gütlich, P.; Goodwin, H. A., *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1-47 und die sich darin befindlichen Literaturstellen.
- [210] Bacci, M.; Midollini, S.; Stoppioni, P.; Sacconi, L., *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1801-1805.
- [211] Bacci, M.; Ghilardi, C. A.; Orlandini, A., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2798-2802.

- [212] Bacci, M.; Ghilardi, C. A., *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2398-2403.
- [213] Marks, T. J.; Kolb, J. R., *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-293.
- [214] Cugny, J.; Schmalle, H. W.; Fox, T.; Blacque, O.; Alfonso, M.; Berke, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 540-552.
- [215] Baker, M. V.; Field, L. D., *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 543-549.
- [216] Bautista, M. T.; Earl, K. A.; Maltby, P. A.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T., *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1994**, *72*, 547-560.
- [217] Taniguchi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2683-2684.
- [218] Hendrich, M. P.; Day, E. P.; Wang, C. P.; Synder, B. S.; Holm, R. H.; Münck, E., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2848-2856.
- [219] Reim, J.; Krebs, B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3793-3804.
- [220] Grossmann, G.; Walther, B.; Gastrockmey, U., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, *11*, 259-272.
- [221] Khan, M. M. T.; Paul, P.; Venkatasubramanian, K.; Purohit, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3405-3412.
- [222] Liang, L. C.; Chien, P. S.; Lin, J. M.; Huang, M. H.; Huang, Y. L.; Liao, J. H., *Organometallics* **2006**, *25*, 1399-1411.
- [223] Amereller, M.; Multerer, M.; Schreiner, C.; Lodermeier, J.; Schmid, A.; Barthel, J.; Gores, H. J., *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 468-471.
- [224] Liang, L. C.; Lin, J. M.; Hung, C. H., *Organometallics* **2003**, *22*, 3007-3009.
- [225] Habeck, C. M., *Dissertation*, CAU Kiel, Kiel **2003**.
- [226] Hoberg, C., *Dissertation*, CAU Kiel, Kiel **2006**.
- [227] Carlsson, H., *Dissertation*, University of Lund, Lund **2003**.
- [228] Brand, U.; Burth, R.; Vahrenkamp, H., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1083-1086.
- [229] Sudbrake, C.; Vahrenkamp, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 751-754.
- [230] Gavrilova, A. L.; Bosnich, B., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-383.
- [231] Sheldrick, G. M., *SHELXS-97 and SHELXL-97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen: Göttingen, Germany **1997**.
- [232] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [233] Frisch, M. J. *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02* **2003**.
- [234] Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J., *In Modern Theoretical Chemistry*, 3. Aufl., Schaefer, H. F. Edt., New York **1976**.
- [235] Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [236] Hay, P. J.; Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [237] Wadt, W. R.; Hay, P. J., *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [238] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [239] McLean, A. D.; Chandler, G. S., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [240] GaussView Version 5.0, Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J., *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, **2009**.

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetat
Ad	Adamantan
ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
B <sup>Ar</sup> F <sub>4</sub>	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CoCp <sub>2</sub>	Cobaltocen
Cp <sub>2</sub> Fe <sup>+</sup>	Ferrocenium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
depe	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMeOPrPE	1,2-Bis(dimethoxypropylphosphino)ethan
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan
dpepp	Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dprpe	1,2-Bis(di- <i>n</i> -propylphosphino)ethan
ENDOR	electron nuclear double resonance
EPR	electron paramagnetic resonance
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	high performance liquid chromatography
I-Effekt	Induktiver Effekt

---

i. Vak.	im Vakuum
konz.	konzentriert
[12]Krone-4	12-Kronen-4-ether (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan)
[18]Krone-6	18-Kronen-6-ether (1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane)
Lippe	1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan
Lipp	1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Lut	2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin)
M	Molar
M-Effekt	Mesomerer Effekt
MeMgCl	Methylmagnesiumchlorid
Na/Hg	Natium-Amalgam
[NBu <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
NMR	nuclear magnetic resonance
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
P <sub>i</sub>	anorganisches Phosphat
<i>p</i> -OTs	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
prP <sub>4</sub>	1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan
<i>pr</i> -PNHP	Bis(2-(diphenylphosphino)propyl)amin
QCA-NCA	quantum chemistry assisted normal coordinate analysis
Raumtemp.	Raumtemperatur
tet-I	1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan (Tetraphos-I)
tdppme	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
vs.	versus
V2C-XES	valence-to-core x-ray-emission spectroscopy

## 9.2 Kristallographischer Anhang

### 9.2.1 Kristallstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{PNHP})]$

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H and N-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7801/0.9359). The structure was also determined at 200 K but in this case satellite reflections occurs indicating for a modulated structure. However, the structure can easily be refined in C2/c neglecting the satellites but in this case some disordering of the phenyl rings is observed clearly indicating that the twist of the phenyl rings is responsible for the modulation.

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{FeNP}_3$	
Formula weight	644.28	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 24.8486(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.5497(2)$ Å	$\beta = 113.093(3)^\circ$ .
	$c = 27.0193(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$6515.4(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.314 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.795 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2688	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.64 to 24.62°.	
Index ranges	$-26 < h < 28$ , $-10 < k < 12$ , $-31 < l < 31$	
Reflections collected	15749	
Independent reflections	5432 [R(int) = 0.0612]	
Completeness to theta = 24.62°	98.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	5432 / 0 / 346
Goodness-of-fit on $F^2$	1.059
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1150
R indices (all data)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1252
Largest diff. peak and hole	0.554 and -0.353 e.Å <sup>-3</sup>

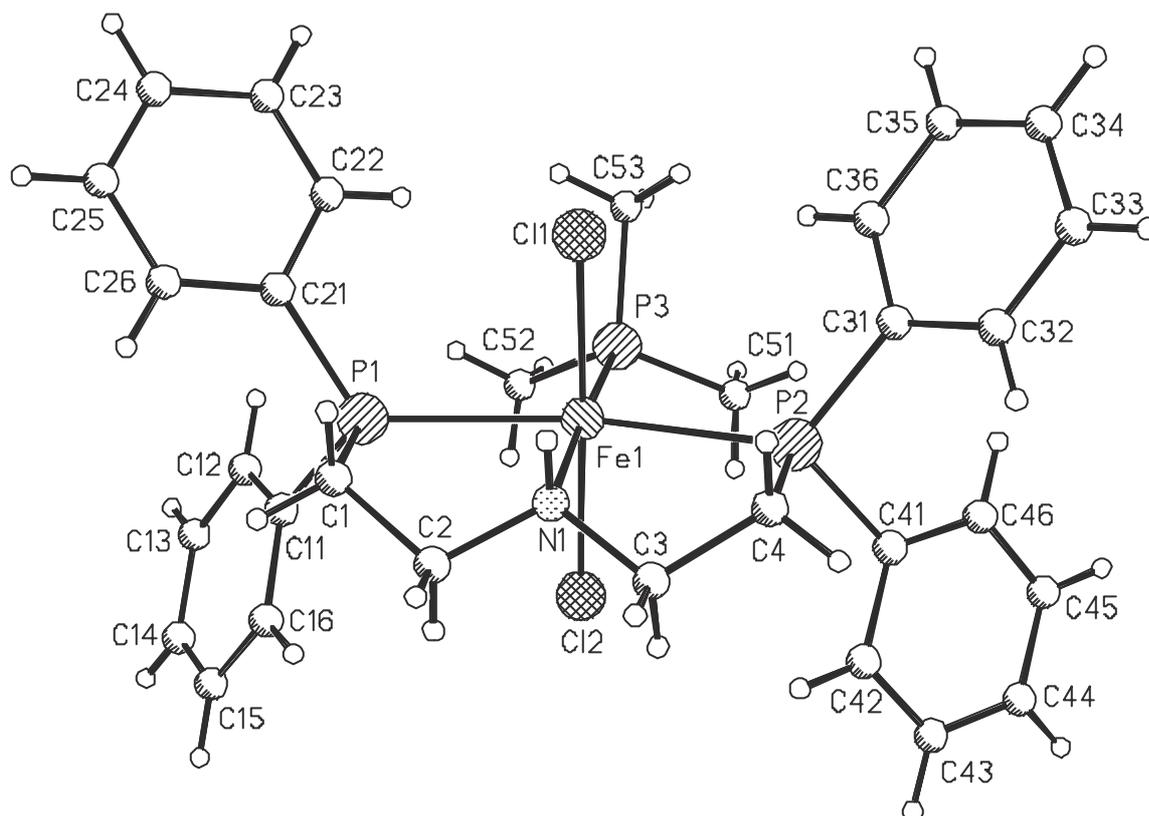


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	7471(1)	6270(1)	6140(1)	57(1)
Cl(1)	7846(1)	8118(1)	5856(1)	71(1)
Cl(2)	7086(1)	4371(1)	6345(1)	75(1)
P(1)	8399(1)	5049(1)	6188(1)	64(1)
C(1)	8141(2)	4651(4)	5469(1)	68(1)
C(2)	7481(2)	4464(3)	5208(1)	67(1)
N(1)	7179(1)	5620(3)	5275(1)	59(1)
C(3)	6542(2)	5524(3)	4989(1)	65(1)
C(4)	6258(2)	6787(4)	5019(1)	68(1)
P(2)	6437(1)	7304(1)	5718(1)	61(1)
C(11)	8628(2)	3511(4)	6522(2)	69(1)
C(12)	9064(2)	3460(5)	7030(2)	98(1)
C(13)	9219(3)	2295(7)	7297(2)	119(2)
C(14)	8941(3)	1212(6)	7057(3)	116(2)
C(15)	8514(3)	1243(5)	6562(2)	105(2)
C(16)	8351(2)	2397(4)	6296(2)	87(1)

C(21)	9103(2)	5823(4)	6332(2)	73(1)
C(22)	9227(2)	6955(5)	6608(2)	107(2)
C(23)	9753(3)	7568(7)	6724(3)	136(2)
C(24)	10160(3)	7053(6)	6558(3)	120(2)
C(25)	10044(2)	5963(6)	6274(2)	111(2)
C(26)	9517(2)	5351(5)	6163(2)	94(1)
C(31)	6321(2)	9020(4)	5643(1)	66(1)
C(32)	5839(2)	9553(4)	5243(2)	77(1)
C(33)	5772(2)	10865(4)	5200(2)	87(1)
C(34)	6190(2)	11638(4)	5555(2)	92(1)
C(35)	6667(2)	11131(4)	5948(2)	88(1)
C(36)	6735(2)	9822(4)	5994(2)	78(1)
C(41)	5806(2)	6768(4)	5851(2)	74(1)
C(42)	5611(3)	5538(6)	5737(2)	126(2)
C(43)	5145(3)	5105(9)	5864(3)	160(3)
C(44)	4881(3)	5869(10)	6096(3)	145(3)
C(45)	5076(3)	7066(8)	6216(3)	135(3)
C(46)	5539(3)	7508(6)	6102(2)	107(2)
P(3)	7757(1)	6912(1)	7099(1)	63(1)
C(51)	7141(2)	7040(5)	7298(2)	91(1)
C(52)	8222(2)	5767(4)	7575(2)	94(1)
C(53)	8148(2)	8383(4)	7346(2)	88(1)

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

Fe(1)-N(1)	2.264(2)	Fe(1)-P(3)	2.4963(9)
Fe(1)-Cl(2)	2.3767(10)	Fe(1)-P(1)	2.6002(11)
Fe(1)-Cl(1)	2.4117(9)	Fe(1)-P(2)	2.6079(11)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	89.35(7)	Cl(1)-Fe(1)-P(1)	88.34(4)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	85.65(7)	P(3)-Fe(1)-P(1)	101.40(4)
Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	174.95(3)	N(1)-Fe(1)-P(2)	79.18(8)
N(1)-Fe(1)-P(3)	177.09(8)	Cl(2)-Fe(1)-P(2)	92.08(4)
Cl(2)-Fe(1)-P(3)	87.94(3)	Cl(1)-Fe(1)-P(2)	87.71(4)
Cl(1)-Fe(1)-P(3)	97.07(3)	P(3)-Fe(1)-P(2)	99.84(3)
N(1)-Fe(1)-P(1)	79.67(8)	P(1)-Fe(1)-P(2)	158.71(3)
Cl(2)-Fe(1)-P(1)	90.04(4)		
P(1)-C(21)	1.829(4)	C(21)-C(22)	1.378(6)
P(1)-C(11)	1.836(4)	C(22)-C(23)	1.380(7)
P(1)-C(1)	1.840(3)	C(23)-C(24)	1.370(8)
C(1)-C(2)	1.522(5)	C(24)-C(25)	1.349(8)
C(2)-N(1)	1.482(5)	C(25)-C(26)	1.383(7)
N(1)-C(3)	1.467(5)	C(31)-C(32)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.525(5)	C(31)-C(36)	1.381(6)
C(4)-P(2)	1.845(3)	C(32)-C(33)	1.394(6)
P(2)-C(41)	1.829(4)	C(33)-C(34)	1.373(7)
P(2)-C(31)	1.832(4)	C(34)-C(35)	1.354(7)
C(11)-C(12)	1.376(6)	C(35)-C(36)	1.391(6)
C(11)-C(16)	1.377(6)	C(41)-C(46)	1.366(6)
C(12)-C(13)	1.400(7)	C(41)-C(42)	1.377(7)
C(13)-C(14)	1.361(9)	C(42)-C(43)	1.407(8)
C(14)-C(15)	1.344(8)	C(43)-C(44)	1.340(11)
C(15)-C(16)	1.390(6)	C(44)-C(45)	1.346(11)
C(21)-C(26)	1.372(6)	C(45)-C(46)	1.382(8)
C(21)-P(1)-C(11)	101.79(18)	)	)
C(21)-P(1)-C(1)	103.56(17)	C(21)-C(22)-C(23)	121.3(5)
C(11)-P(1)-C(1)	103.31(17)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(5)
C(2)-C(1)-P(1)	112.6(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(5)

N(1)-C(2)-C(1)	110.0(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(5)
C(3)-N(1)-C(2)	111.9(3)	C(21)-C(26)-C(25)	121.8(5)
N(1)-C(3)-C(4)	109.7(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.2(4)
C(3)-C(4)-P(2)	112.4(2)	C(32)-C(31)-P(2)	122.6(3)
C(41)-P(2)-C(31)	102.59(19)	C(36)-C(31)-P(2)	119.2(3)
C(41)-P(2)-C(4)	103.29(18)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5(4)
C(31)-P(2)-C(4)	102.39(16)	C(34)-C(33)-C(32)	120.0(4)
C(12)-C(11)-C(16)	118.0(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.2(4)
C(12)-C(11)-P(1)	119.7(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(4)
C(16)-C(11)-P(1)	122.1(3)	C(31)-C(36)-C(35)	121.0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(5)	C(46)-C(41)-C(42)	116.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.4(5)	C(46)-C(41)-P(2)	122.9(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.5(5)	C(42)-C(41)-P(2)	120.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.5(5)	C(41)-C(42)-C(43)	120.1(6)
C(11)-C(16)-C(15)	121.7(5)	C(44)-C(43)-C(42)	121.3(7)
C(26)-C(21)-C(22)	117.3(4)	C(43)-C(44)-C(45)	118.8(6)
C(26)-C(21)-P(1)	123.1(3)	C(44)-C(45)-C(46)	121.0(7)
C(22)-C(21)-P(1)	119.6(3)	C(41)-C(46)-C(45)	121.8(6)
P(3)-C(52)	1.812(4)	P(3)-C(53)	1.814(4)
P(3)-C(51)	1.814(4)	C(52)-P(3)-C(51)	102.5(2)
C(52)-P(3)-C(53)	102.1(2)	C(51)-P(3)-C(53)	102.7(2)

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

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Fe(1)	72(1)	48(1)	57(1)	-3(1)	32(1)	-7(1)
Cl(1)	94(1)	58(1)	72(1)	-2(1)	44(1)	-18(1)
Cl(2)	103(1)	54(1)	78(1)	-2(1)	46(1)	-18(1)
P(1)	71(1)	59(1)	67(1)	-5(1)	35(1)	-2(1)
C(1)	76(2)	65(2)	73(2)	-4(2)	41(2)	2(2)
C(2)	85(3)	57(2)	64(2)	-11(2)	35(2)	-6(2)
N(1)	72(2)	51(2)	57(1)	-2(1)	29(1)	-6(1)
C(3)	70(2)	63(2)	62(2)	-8(2)	27(2)	-13(2)
C(4)	67(2)	72(2)	66(2)	-1(2)	26(2)	-5(2)
P(2)	66(1)	55(1)	67(1)	-1(1)	30(1)	-4(1)
C(11)	72(2)	72(2)	74(2)	6(2)	39(2)	5(2)
C(12)	89(3)	109(4)	88(3)	13(3)	27(2)	-4(3)
C(13)	96(4)	143(5)	107(4)	52(4)	26(3)	13(4)
C(14)	102(4)	102(4)	159(5)	54(4)	68(4)	14(3)
C(15)	120(4)	73(3)	131(4)	16(3)	58(4)	5(3)
C(16)	100(3)	67(2)	94(3)	4(2)	39(2)	1(2)
C(21)	73(2)	76(2)	72(2)	-5(2)	31(2)	-6(2)
C(22)	83(3)	111(4)	133(4)	-44(3)	49(3)	-23(3)
C(23)	105(4)	128(5)	173(6)	-64(4)	53(4)	-39(4)
C(24)	84(3)	128(5)	142(5)	-12(4)	40(3)	-32(4)
C(25)	87(3)	123(5)	142(4)	-12(4)	65(3)	-8(3)
C(26)	86(3)	96(3)	114(3)	-18(3)	56(3)	-9(3)
C(31)	71(2)	63(2)	70(2)	0(2)	34(2)	3(2)
C(32)	75(3)	70(2)	88(2)	2(2)	34(2)	2(2)
C(33)	84(3)	77(3)	105(3)	17(2)	44(2)	19(2)
C(34)	118(4)	64(2)	115(3)	10(2)	69(3)	13(3)
C(35)	106(3)	60(2)	98(3)	-8(2)	41(3)	-6(2)
C(36)	90(3)	62(2)	76(2)	-2(2)	27(2)	5(2)
C(41)	67(2)	87(3)	71(2)	3(2)	30(2)	-4(2)

C(42)	129(5)	136(5)	148(4)	-49(4)	92(4)	-73(4)
C(43)	137(6)	206(8)	156(5)	-35(5)	76(5)	-104(6)
C(44)	87(4)	246(10)	118(4)	38(5)	58(3)	-13(5)
C(45)	126(5)	169(7)	147(5)	59(5)	95(4)	42(5)
C(46)	122(4)	105(4)	126(4)	24(3)	85(3)	22(3)
P(3)	81(1)	56(1)	59(1)	-4(1)	36(1)	-7(1)
C(51)	103(3)	99(3)	90(3)	-14(2)	58(3)	-9(3)
C(52)	119(4)	83(3)	75(2)	13(2)	32(2)	10(3)
C(53)	110(3)	75(3)	83(2)	-16(2)	44(2)	-20(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8251	5326	5283	82
H(1B)	8333	3880	5428	82
H(2A)	7364	4284	4828	80
H(2B)	7370	3747	5372	80
H(1)	7291	6247	5105	70
H(3A)	6392	4863	5151	78
H(3B)	6447	5300	4616	78
H(4A)	5837	6710	4835	82
H(4B)	6388	7429	4833	82
H(12)	9254	4198	7196	117
H(13)	9515	2261	7640	143
H(14)	9047	443	7238	139
H(15)	8328	499	6397	127
H(16)	8048	2418	5958	104
H(22)	8951	7313	6719	129
H(23)	9831	8327	6915	163
H(24)	10518	7456	6641	143
H(25)	10317	5625	6154	133
H(26)	9441	4598	5968	112
H(32)	5556	9032	5000	92
H(33)	5445	11217	4930	104
H(34)	6145	12514	5526	110
H(35)	6950	11658	6187	105
H(36)	7064	9481	6265	93
H(42)	5788	4992	5575	151
H(43)	5018	4272	5785	193
H(44)	4570	5577	6173	174
H(45)	4896	7605	6377	161
H(46)	5671	8331	6200	128
H(51A)	6929	6255	7224	136
H(51B)	6888	7711	7099	136
H(51C)	7282	7221	7676	136
H(52A)	8262	5993	7932	141
H(52B)	8600	5761	7557	141
H(52C)	8050	4939	7488	141
H(53A)	8189	8524	7709	131
H(53B)	7934	9073	7123	131
H(53C)	8529	8332	7334	131

## 9.2.2 Kristallstruktur von [FeCl<sub>2</sub>(PNMeP)]

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$  using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8160/0.9202). The Three carbon atoms of the side chain are disordered and were refined using a split model. The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting (Flack-x-parameter: 0.007(10)).

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> FeNP <sub>2</sub>	
Formula weight	582.24	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 8.5981(5) Å	$\alpha \approx 90^\circ$
	b = 15.4747(9) Å	$\beta \approx 90^\circ$
	c = 20.8977(12) Å	$\gamma \approx 90^\circ$
Volume	2780.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.391 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.869 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1208	
Crystal size	0.08 x 0.10 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.71 to 27.89°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	40162	
Independent reflections	6602 [R(int) = 0.0350]	
Completeness to theta = 27.89°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6602 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0747	
R indices (all data)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0759	
Absolute structure parameter	-0.007(10)	
Extinction coefficient	0.0192(11)	

Largest diff. peak and hole

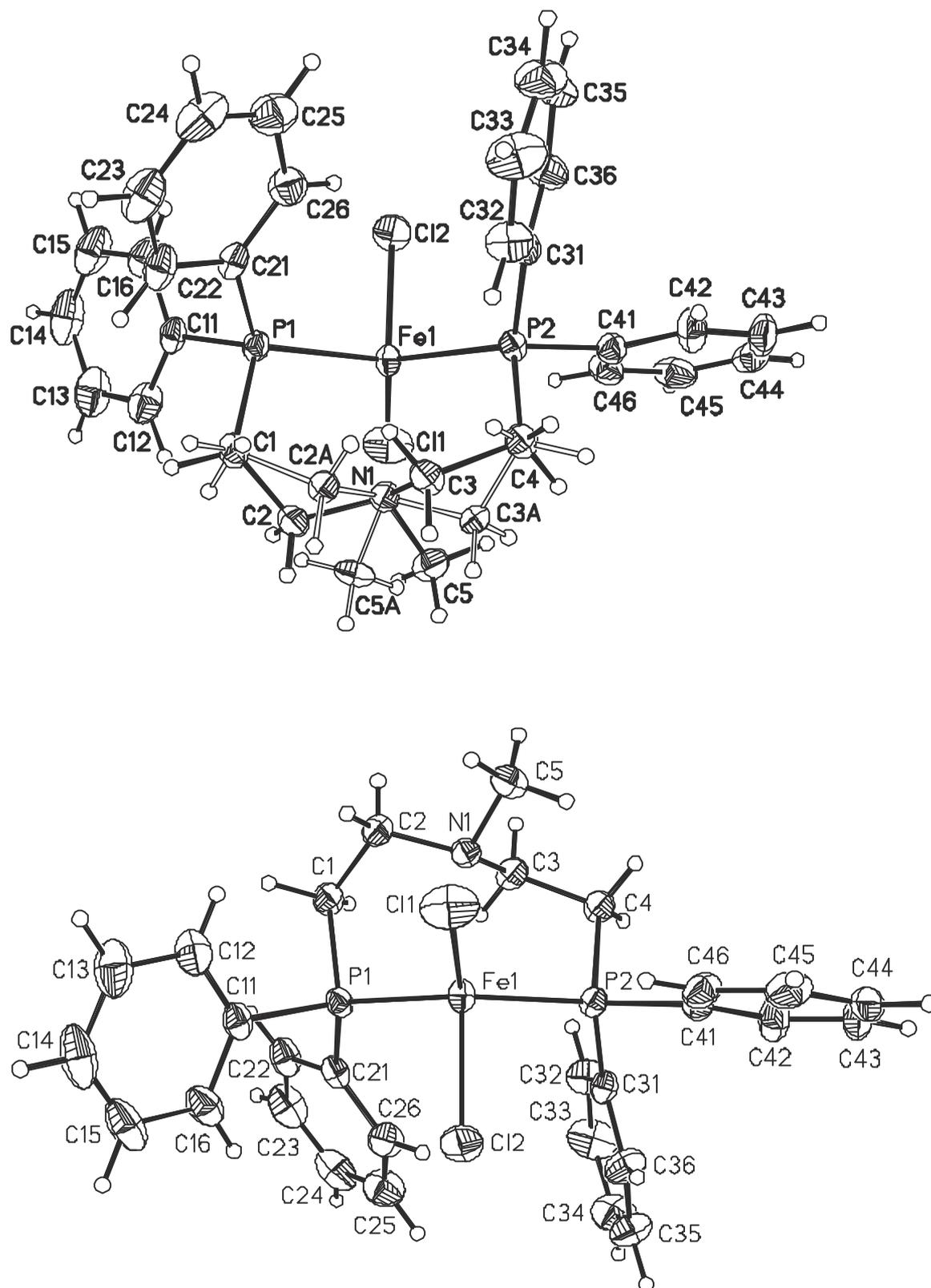
0.345 and -0.398 e.Å<sup>-3</sup>

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

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	6364(1)	4915(1)	8367(1)	20(1)
Cl(1)	6941(1)	4185(1)	7454(1)	46(1)
Cl(2)	8619(1)	4966(1)	8958(1)	37(1)
P(1)	5875(1)	6467(1)	8292(1)	22(1)
C(1)	4047(2)	6621(1)	7844(1)	29(1)
C(2)	3535(4)	5801(2)	7510(2)	30(1)
N(1)	3564(2)	5031(1)	7913(1)	23(1)
C(3)	2517(3)	5103(2)	8468(1)	27(1)
C(4)	2676(2)	4352(1)	8931(1)	28(1)
C(5)	3161(4)	4271(3)	7528(2)	36(1)
C(2A)	2918(5)	5906(3)	8054(2)	22(1)
C(3A)	2543(5)	4359(3)	8206(2)	23(1)
C(5A)	3431(6)	4897(4)	7198(2)	33(1)
P(2)	4720(1)	4288(1)	9193(1)	20(1)
C(11)	7398(2)	6948(1)	7798(1)	27(1)
C(12)	7372(3)	6862(2)	7131(1)	39(1)
C(13)	8600(3)	7164(2)	6766(1)	49(1)
C(14)	9871(3)	7545(2)	7058(2)	52(1)
C(15)	9922(3)	7618(2)	7715(2)	48(1)
C(16)	8695(2)	7321(1)	8087(1)	36(1)
C(21)	5690(2)	7181(1)	8979(1)	25(1)
C(22)	4974(2)	7995(1)	8931(1)	34(1)
C(23)	4812(3)	8506(2)	9472(1)	44(1)
C(24)	5373(3)	8226(2)	10060(1)	45(1)
C(25)	6098(3)	7440(2)	10106(1)	44(1)
C(26)	6251(3)	6912(1)	9568(1)	34(1)
C(31)	4791(2)	4750(1)	9992(1)	24(1)
C(32)	3669(3)	5314(1)	10224(1)	36(1)
C(33)	3818(3)	5676(2)	10827(1)	51(1)
C(34)	5080(3)	5476(2)	11205(1)	48(1)
C(35)	6220(3)	4928(2)	10978(1)	43(1)
C(36)	6079(3)	4570(2)	10374(1)	36(1)
C(41)	5050(2)	3137(1)	9338(1)	25(1)
C(42)	4347(2)	2714(2)	9849(1)	38(1)
C(43)	4576(3)	1835(2)	9940(1)	47(1)
C(44)	5520(3)	1379(1)	9526(1)	48(1)
C(45)	6244(3)	1795(1)	9021(1)	43(1)
C(46)	6008(3)	2677(1)	8927(1)	32(1)

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

Fe(1)-Cl(1)	2.2708(6)	Fe(1)-P(2)	2.4324(5)
Fe(1)-Cl(2)	2.3013(5)	Fe(1)-P(1)	2.4431(5)
Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	106.52(2)	Cl(1)-Fe(1)-P(1)	118.21(2)
Cl(1)-Fe(1)-P(2)	121.63(2)	Cl(2)-Fe(1)-P(1)	98.379(19)
Cl(2)-Fe(1)-P(2)	96.999(19)	P(2)-Fe(1)-P(1)	109.715(18)
P(1)-C(21)	1.8199(19)	N(1)-C(3A)	1.493(5)
P(1)-C(11)	1.8256(19)	N(1)-C(2A)	1.493(4)
P(1)-C(1)	1.8452(19)	N(1)-C(5A)	1.513(5)
C(1)-C(2)	1.513(4)	C(3)-C(4)	1.520(4)
C(1)-C(2A)	1.536(5)	C(4)-C(3A)	1.519(5)
C(2)-N(1)	1.460(3)	C(4)-P(2)	1.8427(18)
N(1)-C(5)	1.466(4)	P(2)-C(31)	1.8190(19)
N(1)-C(3)	1.472(3)	P(2)-C(41)	1.8297(19)

C(11)-C(16)	1.393(3)	C(31)-C(32)	1.388(3)
C(11)-C(12)	1.400(3)	C(31)-C(36)	1.392(3)
C(12)-C(13)	1.384(3)	C(32)-C(33)	1.384(3)
C(13)-C(14)	1.384(4)	C(33)-C(34)	1.378(4)
C(14)-C(15)	1.378(4)	C(34)-C(35)	1.381(4)
C(15)-C(16)	1.390(3)	C(35)-C(36)	1.384(3)
C(21)-C(26)	1.385(3)	C(41)-C(46)	1.387(3)
C(21)-C(22)	1.406(2)	C(41)-C(42)	1.391(3)
C(22)-C(23)	1.387(3)	C(42)-C(43)	1.388(3)
C(23)-C(24)	1.388(4)	C(43)-C(44)	1.381(4)
C(24)-C(25)	1.370(4)	C(44)-C(45)	1.385(4)
C(25)-C(26)	1.397(3)	C(45)-C(46)	1.393(3)
C(21)-P(1)-C(11)	105.14(8)	C(16)-C(11)-C(12)	118.90(19)
C(21)-P(1)-C(1)	104.36(9)	C(16)-C(11)-P(1)	119.86(16)
C(11)-P(1)-C(1)	105.75(9)	C(12)-C(11)-P(1)	120.85(16)
C(1)-P(1)-Fe(1)	107.81(6)	C(13)-C(12)-C(11)	120.3(2)
C(2)-C(1)-C(2A)	49.0(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(2)-C(1)-P(1)	111.93(17)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(2)
C(2A)-C(1)-P(1)	107.48(19)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(2)
N(1)-C(2)-C(1)	114.4(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.2(2)
C(2)-N(1)-C(5)	109.5(2)	C(26)-C(21)-C(22)	119.05(19)
C(2)-N(1)-C(3)	112.5(2)	C(26)-C(21)-P(1)	119.17(14)
C(5)-N(1)-C(3)	110.4(2)	C(22)-C(21)-P(1)	121.77(16)
C(2)-N(1)-C(3A)	142.8(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(2)
C(5)-N(1)-C(3A)	61.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(2)
C(3)-N(1)-C(3A)	50.9(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(2)
C(2)-N(1)-C(2A)	50.8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(5)-N(1)-C(2A)	138.4(3)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(2)
C(3)-N(1)-C(2A)	63.1(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.65(19)
C(3A)-N(1)-C(2A)	109.4(3)	C(32)-C(31)-P(2)	122.93(15)
C(2)-N(1)-C(5A)	62.6(3)	C(36)-C(31)-P(2)	118.30(14)
C(5)-N(1)-C(5A)	48.0(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(2)
C(3)-N(1)-C(5A)	137.9(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(2)
C(3A)-N(1)-C(5A)	105.4(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(2)
C(2A)-N(1)-C(5A)	106.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(2)
N(1)-C(3)-C(4)	112.9(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.8(2)
C(3A)-C(4)-C(3)	49.6(2)	C(46)-C(41)-C(42)	119.48(19)
C(3A)-C(4)-P(2)	111.56(19)	C(46)-C(41)-P(2)	119.31(15)
C(3)-C(4)-P(2)	108.39(15)	C(42)-C(41)-P(2)	121.21(16)
N(1)-C(2A)-C(1)	111.2(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.3(2)
N(1)-C(3A)-C(4)	111.7(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.9(2)
C(31)-P(2)-C(41)	102.98(8)	C(43)-C(44)-C(45)	120.3(2)
C(31)-P(2)-C(4)	106.46(9)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(2)
C(41)-P(2)-C(4)	104.40(9)	C(41)-C(46)-C(45)	120.2(2)

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

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Fe(1)	22(1)	17(1)	22(1)	1(1)	5(1)	2(1)
Cl(1)	40(1)	63(1)	35(1)	-20(1)	7(1)	14(1)
Cl(2)	22(1)	40(1)	48(1)	4(1)	-5(1)	5(1)
P(1)	19(1)	17(1)	30(1)	3(1)	-2(1)	0(1)
C(1)	26(1)	23(1)	40(1)	8(1)	-7(1)	3(1)
C(2)	28(1)	35(2)	28(1)	9(1)	-5(1)	-5(1)
N(1)	25(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)

C(3)	20(1)	35(2)	27(1)	6(1)	2(1)	2(1)
C(4)	18(1)	35(1)	29(1)	8(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	38(2)	37(2)	34(2)	-3(2)	-5(1)	-10(1)
C(2A)	16(2)	18(2)	33(2)	2(2)	-4(2)	5(2)
C(3A)	21(2)	23(2)	26(2)	0(2)	-3(2)	-5(2)
C(5A)	34(2)	44(3)	20(2)	-3(2)	-9(2)	2(2)
P(2)	18(1)	22(1)	21(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(11)	25(1)	17(1)	38(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(12)	45(1)	32(1)	39(1)	-2(1)	11(1)	-4(1)
C(13)	59(1)	39(1)	49(1)	1(1)	25(1)	-1(1)
C(14)	43(1)	35(1)	77(2)	6(1)	33(1)	2(1)
C(15)	25(1)	36(1)	82(2)	1(1)	12(1)	-5(1)
C(16)	23(1)	33(1)	53(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
C(21)	20(1)	19(1)	35(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(22)	33(1)	20(1)	49(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(23)	39(1)	29(1)	65(2)	-9(1)	11(1)	5(1)
C(24)	36(1)	44(1)	55(1)	-19(1)	16(1)	-8(1)
C(25)	43(1)	49(1)	40(1)	-10(1)	3(1)	-3(1)
C(26)	34(1)	30(1)	39(1)	-2(1)	-3(1)	3(1)
C(31)	25(1)	24(1)	22(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(32)	29(1)	41(1)	39(1)	-9(1)	1(1)	9(1)
C(33)	41(1)	59(2)	52(1)	-24(1)	7(1)	8(1)
C(34)	52(1)	60(2)	31(1)	-17(1)	6(1)	-6(1)
C(35)	48(1)	52(1)	28(1)	0(1)	-9(1)	4(1)
C(36)	36(1)	42(1)	30(1)	-2(1)	-3(1)	11(1)
C(41)	23(1)	24(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(42)	29(1)	35(1)	50(1)	16(1)	7(1)	-1(1)
C(43)	42(1)	36(1)	64(2)	25(1)	-12(1)	-12(1)
C(44)	58(2)	20(1)	66(2)	7(1)	-37(1)	-5(1)
C(45)	58(1)	30(1)	39(1)	-11(1)	-19(1)	12(1)
C(46)	41(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	-7(1)	8(1)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3220	6809	8142	35
H(1B)	4194	7083	7522	35
H(1C)	3600	7196	7938	35
H(1D)	4244	6582	7378	35
H(2A)	2465	5884	7347	36
H(2B)	4221	5702	7136	36
H(3A)	1429	5131	8314	33
H(3B)	2744	5649	8697	33
H(4A)	2369	3806	8719	33
H(4B)	1989	4442	9306	33
H(4C)	2097	3850	9104	33
H(4D)	2198	4884	9106	33
H(5A)	2047	4280	7431	54
H(5B)	3412	3745	7768	54
H(5C)	3756	4280	7128	54
H(2A1)	2717	5958	8519	27
H(2A2)	1915	5978	7827	27
H(3A1)	2837	3783	8037	28
H(3A2)	1450	4471	8084	28
H(5A1)	2376	5043	7058	49

---

H(5A2)	3651	4291	7095	49
H(5A3)	4181	5270	6978	49
H(12)	6508	6595	6928	47
H(13)	8569	7110	6313	59
H(14)	10708	7756	6805	62
H(15)	10803	7872	7914	57
H(16)	8740	7372	8540	44
H(22)	4602	8195	8529	41
H(23)	4314	9052	9441	53
H(24)	5255	8578	10429	54
H(25)	6498	7252	10507	53
H(26)	6742	6364	9605	41
H(32)	2793	5454	9966	44
H(33)	3046	6063	10980	61
H(34)	5165	5715	11622	57
H(35)	7099	4797	11235	51
H(36)	6870	4197	10217	43
H(42)	3706	3029	10137	46
H(43)	4084	1548	10288	56
H(44)	5673	776	9588	57
H(45)	6900	1480	8739	51
H(46)	6506	2963	8581	38

---



# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Felix Tuzcek danke ich herzlich für die Vergabe dieses interessanten und abwechslungsreichen Themas und dafür, dass seine Tür immer für mich offen stand.

Des Weiteren danke ich:

- Dr. G. Peters, Prof. Dr. Frank Sönnichsen und Dr. Jan Kraemer für die Messung der NMR-Spektren.
- Ursula Cornelissen und Stephanie Pehlke für die Anfertigung der RAMAN- und FIR-Spektren, der Elementar- und Halogenanalysen sowie für die Hilfe bei spektroskopischen Fragen.
- Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jess für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.
- Maren Rasmussen für die Durchführung der Magnetmessungen.
- Dr. Alexander Bannwarth und Bettina Schwager für die Aufnahme und Auswertung der MÖßBAUER-Spektren.
- Wulf Thimm und Sven Meyer für die Anfertigung der DFT-Rechnungen.

Ein Dankeschön an alle Arbeitskreismitglieder, die mir irgendwann mal weitergeholfen haben, und dem gesamten Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere meinen Laborpartnern Ameli und Henning möchte ich dafür danken, dass sie nicht nur durch fachliche Gespräche den Laboralltag aufgeheitert haben.

Meinen Eltern möchte ich für ihre moralische und finanzielle Unterstützung danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Christian, René, Alex, Johannes und Wiebke möchte ich für ihre Freundschaft, Unterstützung und für die tolle Zeit während des Studiums und der Promotion danken. Ganz besonders René und Alex danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre unermüdliche Hilfe dabei. *Thank you for being so awesome!*



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit in Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und unter Einhaltung der Regeln der guten wissenschaftlichen Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt.

Ich habe keine vorangegangenen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit wurde weder in ganzer Form noch in Auszügen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den

---

Dipl.-Chem. Friederike Klinckhamer