

Molybdän-Komplexe mit siliciumhaltigen Tripod-Liganden

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

Henning Broda

Kiel, 2013

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock
Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2013
Zum Druck genehmigt: 15.11.2013
gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung und Charakterisierung von silicium- und phosphorhaltigen Liganden und entsprechenden Molybdän-Komplexen im Hinblick auf die biologische Stickstofffixierung.

Im ersten Teil werden die Synthese und das Koordinationsverhalten von Liganden beschrieben, die neben Phosphin-Donoren eine deprotonierbare Si–H-Funktion enthalten und daher für eine anionische Koordination geeignet sind. Neben literaturbekannten P/Si–H-Liganden wurde unter Ausnutzung einer Magnesium-vermittelten Kupplung ein neuer P/Si–H-Tripod-Ligand hergestellt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden und den daraus hervorgehenden Molybdän-Komplexen. Unter Verwendung des literaturbekannten symmetrischen Tripod-Liganden SiP₃ (Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan) und den zweizähligen Phosphin-Coliganden dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan) und dppm (Bis(diphenylphosphino)methan) wurden die beiden neuen Molybdän(0)-Mono-Distickstoff-Komplexe [Mo(N₂)(SiP₃)(dmpm)] und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] dargestellt. Die Charakterisierung dieser Komplexe erfolgte durch die detaillierte Analyse der ³¹P-NMR-Spektren. Vom dppm-Derivat konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden unter Beibehaltung des Ligandenrückgrats ein bzw. zwei der Dimethylphosphin-Donoren durch Diphenyl- bzw. Diisopropyl-Donoren substituiert. Mit dem so erhaltenen Set aus drei SiPPP-Liganden wurden in Kombination mit verschiedenen Coliganden nach Koordination an einen Molybdän(III)-Präkursor vierzehn weitere Molybdän-Distickstoff-Komplexe hergestellt und charakterisiert. Der Aufbau der Tetra- bzw. Pentaphosphin-Umgebung geschah einerseits direkt durch die Reduktion mit Natriumamalgam, und andererseits durch einen Ligandenaustausch bereits auf Mo(III)-Stufe. Die Untersuchung der Mo(III)-Komplexe wurde hierbei erstmalig durch EPR-Spektroskopie unterstützt, indem experimentelle und simulierte Spektren verglichen wurden.

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Donor-Gruppen auf die Konstitution der erhaltenen N₂-Komplexe und die Aktivierung des N₂-Liganden werden diskutiert.

Abstract

The present thesis deals with the synthesis and characterization of silicon and phosphorus containing ligands and their corresponding molybdenum complexes with regard to biological nitrogen fixation

In the first part, the synthesis and coordination characteristics of ligands that combine phosphine donors and a Si–H moiety are described. Their ability to facilitate an anionic coordination upon deprotonation was investigated under various conditions. For this purpose, among several known ligands a new P/Si–H ligand was synthesized by a magnesium mediated coupling reaction.

The second part describes silicon-centered phosphine ligands and molybdenum complexes emanating herefrom. Employing the known symmetric tripod ligand SiP₃ (tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilane) and the bidentate phosphine coligands dmpm (bis(dimethylphosphinomethyl)methane) and dppm (bis(diphenylphosphinomethyl)methane) the new molybdenum(0) mono-dinitrogen complexes [Mo(N₂)(SiP₃)(dmpm)] and [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] could be obtained. Both complexes could be characterized by extensive ³¹P NMR studies. An X-ray crystal structure of the dppm derivative could be determined. Based on these results, under retention of the ligand backbone one or two of the dimethylphosphine donors were substituted by diphenylphosphine and diisopropylphosphine donors, respectively. A set of three SiPPP ligands was obtained *via* this route and coordinated to a Mo(III) precursor. Using different phosphine coligands 14 additional N₂ complexes could be formed. The establishment of the crucial tetra- or pentaphosphine environment was achieved through sodium amalgam reduction on the one hand, and through a preceding ligand exchange on the Mo(III) stage on the other hand. The structures of the Mo(III) species could be supported by comparison of experimental and simulated EPR spectra for the first time.

The implications of the different donor moieties on the constitution of the derived N₂ complexes and on the activation of the N₂ ligand are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Bausteine des Lebens	1
1.2. Bedeutung von Stickstoff	1
1.3. Biologische Stickstofffixierung	2
1.3.1. Nitrogenase	2
1.3.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor	3
1.3.3. Mechanismus der N ₂ -Reduktion	5
1.3.3.1. Elektronenquelle der N ₂ -Fixierung	5
1.3.3.2. Übertragung der Elektronen auf den FeMoco	5
1.3.3.3. Reduktion von N ₂	6
1.4. Industrielle Stickstofffixierung	7
1.4.1. Das Haber-Bosch-Verfahren	8
2. Einordnung der Arbeit	11
2.1. Synthetische Stickstofffixierung	11
2.1.1. Chatt-Zyklus	13
2.1.2. Schrock-Zyklus	16
2.1.3. Synthetische Stickstofffixierung mit anderen Systemen	16
2.2. Aufgabenstellung	18
2.2.1. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden	19
2.2.2. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden	20
3. Durchgeführte Synthesen	21
3.1. Anionische Silyl-Liganden	21
3.1.1. Versuchte Darstellung von Dichlormethylsilyl(dimethylmeth. . . (1)	21
3.1.2. Versuchte Darstellung von Dichlormethylsilyl(dimethyleth. . . (2)	21
3.1.3. Versuchte Darstellung von Bis(diphenylphosphinomethyl)me. . . (3)	22
3.1.4. Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2-(chlormethyl)-2-meth. . . (4)	22

3.1.5.	Synthese von Isobutyldimethylsilan (5)	23
3.1.6.	Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2-((dimethylsilyl)meth. . . (6)	24
3.1.7.	Synthese von Methylisonitril (7)	25
3.1.8.	Versuchte Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2-((diphenyl. . . (9)	25
3.1.9.	Synthese von Diallylmethylsilan (10)	26
3.1.10.	Synthese von Bis(3-diphenylphosphinopropyl)methylsilan (11) . .	26
3.1.11.	Synthese von (2-Bromphenyl)diphenylphosphin (12)	27
3.1.12.	Synthese von Tris(o-(diphenylphosphino)phenyl)silan HSiP ₃ ^{Ph} (13)	28
3.1.13.	Synthese von Bis(o-(diphenylphosphino)phenyl)PSiHP (14) . .	29
3.1.14.	Herstellung und Quantifizierung von Silyllithium-Verbindungen .	30
3.1.15.	Synthese von 3-Diphenylphosphino-2-(diphen. . .)propionsäure (15)	31
3.1.16.	Synthese von 3-Diphenylphosphino-2-(diphen. . .)propan-1-ol (16)	32
3.1.17.	Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran. . . propan-1-ol (17) . . .	33
3.1.18.	Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran. . . propylbromid (18) . .	34
3.1.19.	Versuchte Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran. . . silan (19) .	35
3.2.	Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden	35
3.2.1.	Synthese von [Mo(O)Cl ₃ (dppe)] (20)	35
3.2.2.	Synthese von [Mo(O)Cl ₂ (PMe ₃) ₃] (21)	36
3.2.3.	Synthese von [Mo(O)I ₂ (PMe ₃) ₃] (22)	37
3.2.4.	Versuchte Synthese von [Mo(O)(PMe ₃) ₂ (SiP ₂)]I (23)	37
3.2.5.	Versuchte Synthese von [MoCl ₃ (SiP ₂)] (24)	38
3.2.6.	Versuchte Synthese von [Mo(O)(dppe)(SiP ₂)]Cl (25)	38
3.2.7.	Synthese von [Mo(O)(Cl)(MeNC) ₄]PF ₆ (26)	39
3.2.8.	Versuchte Synthese von [Mo(O)(MeNC) ₂ (SiP ₂)]PF ₆ (27)	39
3.2.9.	Versuchte Synthese von [RuCl(PPh ₃)(SiP ₂)] (28)	40
3.2.10.	Versuchte Synthese von [Rh(COD)(SiP ₂)] (29)	40
3.2.11.	Versuchte Synthese von [Fe(OTf)(SiP ₂)] (30)	41
3.2.12.	Synthese von NEt ₄ [Mo(CO) ₅ Br] (31)	41
3.2.13.	Versuchte Synthese von NEt ₄ [Mo(CO) ₃ (SiP ₂)] (32)	42
3.2.14.	Synthese von [MoCl ₄ (dppm)] (33)	42
3.2.15.	Synthese von [MoCl ₄ (PMePh ₂) ₂] (34)	43
3.2.16.	Versuchte Synthese von [MoCl ₄ (PSiP)] (35)	44
3.2.17.	Synthese von [Mo(N ₂) ₂ (dppe) ₂] (36)	44
3.2.18.	Synthese von [Mo(N)(N ₃)(dppe) ₂] (37)	45
3.2.19.	Synthese von [Mo(NH)Cl(dppe) ₂]Cl (38)	46

3.2.20. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (39)	46
3.2.21. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{dppe})_2]$ (40)	47
3.3. Siliciumzentrierte Phosphin-Liganden	48
3.3.1. Synthese von Dimethylphosphinomethylithium $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ (41)	48
3.3.2. Synthese von Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan SiP_3 (42)	48
3.3.3. Synthese von Methyl-diphenylphosphinoboran $\text{MeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ (43)	49
3.3.4. Versuchte Synthese von Bis((diphenylphosphinoboran)me...) (44)	50
3.3.5. Synthese von Trimethylphosphinoboran Me_3PBH_3 (45)	50
3.3.6. Synthese von Bis((dimethylphos... (chlormethyl)methylsilan (46)	51
3.3.7. Versuchte Synthese von Bis... ((diphenyl...)methyl)...silan (47)	52
3.3.8. Synthese von Bis(dimethyl...)(diphenyl...)silan $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (48)	53
3.3.9. Synthese von Bis(diphenyl...)(dimethyl...)silan $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ (49)	54
3.3.10. Synthese von Diisopropylphosphin (50)	55
3.3.11. Synthese von Bis(dimethyl...)(diisopropyl...)silan $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ (51)	55
3.4. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden	56
3.4.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (52)	56
3.4.2. Synthese von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiP}_3)]\text{OTf}$ (53)	57
3.4.3. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (54)	58
3.4.4. Synthese von $[\text{MoI}_3(\text{SiP}_3)]$ (55)	59
3.4.5. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (56)	59
3.4.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (57)	60
3.4.7. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dcypm})]$ (58)	61
3.4.8. Versuchte Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (56)	62
3.4.8.1. Protonierungsversuch mit HOTf	62
3.4.8.2. Protonierungsversuch mit $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	63
3.4.8.3. Protonierungsversuch mit LutHOTf	63
3.4.9. Synthese von Triflato-Komplexen	64
3.4.9.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dppm})(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ (59)	64
3.4.9.2. Synthesen weiterer Triflato-Molybdän-Komplexe	64
3.4.10. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (60)	65
3.4.11. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ (61)	65
3.4.12. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ (62)	66
3.4.13. Amalgam-Reduktionen mit gem. Aryl-/Alkyl-Phosphin-Liganden	66
3.5. POSi-Liganden	67
3.5.1. Synthese von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-2-ol (77)	67

3.5.2.	Synthese von Dihydridotetrakis(triphenyl...)ruthenium(II) (78)	68
3.5.3.	Versuchte Synthese von 1,3-Bis... (diphenylsilyloxy)propan (79)	69
3.5.4.	Versuchte Synthese von 1,3-Bis... (dimethylsilyloxy)propan (80)	69
3.5.5.	Synthese von Hydroxymethyldiphenylphosphin (81)	70
3.5.6.	Versuchte Synthese von Bis(... phosphinomethoxy)methylsilan (82)	70
4.	Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden	73
4.1.	Darstellung von Liganden mit P/Si–H-Funktion	73
4.1.1.	Etablierte P/Si–H-Liganden	73
4.1.2.	Darstellung von P/Si–H-Liganden durch Reduktion von Alkoxy- silanen	75
4.1.3.	Darstellung von P/Si–H-Liganden durch Magnesium-vermittelte Kupplung von Chlorhydrosilanen	77
4.1.4.	Acidisierung der Si–H-Funktion	79
4.1.5.	Ergebnisse und Diskussion	79
4.1.5.1.	Reduktion von Alkoxy-silanen	79
4.1.5.2.	Magnesium-vermittelte Kupplung von Chlorsilanen	80
4.2.	Darstellung von Liganden mit Si–Cl-Funktion	81
4.2.1.	Lithiierung	82
4.2.2.	Ergebnisse und Diskussion	83
4.2.2.1.	Lithiierung	83
4.2.2.2.	Doppeltitrationsverfahren	84
4.3.	Koordination	84
4.3.1.	Mögliche Koordinationswege	85
4.3.2.	Präkursoren	85
4.3.2.1.	Halogenidhaltige Molybdän-Präkursoren	86
4.3.2.2.	Halogenidfreie Molybdän-Präkursoren	88
4.3.2.3.	Andere Metallpräkursoren	89
4.3.3.	Koordinationsversuche	89
4.3.3.1.	Koordinationsversuche mit dem Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$	90
4.3.3.2.	Koordinationsversuche mit dem Liganden HSiP_2	90
4.3.3.3.	Koordinationsversuche mit anderen Liganden	92
4.3.4.	Ergebnisse und Diskussion	92
5.	Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden	97
5.1.	Strategie	97

5.2.	Darstellung von siliciumzentrierten Liganden	100
5.2.1.	Etablierte siliciumzentrierte Liganden	100
5.2.2.	Derivatisierungsmöglichkeiten	102
5.2.2.1.	Synthese unter Verwendung von Boran-Schutzgruppen	102
5.2.2.2.	Direkte Substitution mit C- und P-Nucleophilen	103
5.2.3.	Ergebnisse und Diskussion	105
5.2.3.1.	Synthese unter Verwendung von Boran-Schutzgruppen	105
5.2.3.2.	Direkte Substitution mit C- und P-Nucleophilen	107
5.3.	Koordination	109
5.3.1.	Koordination von SiP ₃ (42) an Eisen(II)	109
5.3.2.	Koordination der SiPPP-Liganden 48 , 49 und 51 an Molybdän(III)	109
5.3.3.	Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe	110
5.3.4.	Protonierung von N ₂ -Komplexen	110
5.3.5.	Triflato-Komplexe	112
5.3.6.	Ergebnisse und Diskussion	114
5.3.6.1.	Koordination von SiP ₃ (42) an Eisen(II)	114
5.3.6.2.	Koordination der SiPPP-Liganden 48 , 49 und 51 an Molybdän(III)	115
5.3.6.3.	Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe	120
5.3.6.4.	Betrachtung und Implikationen der Aktivierung des N ₂ -Liganden in den verschiedenen N ₂ -Komplexen	130
5.3.6.5.	Versuchte Protonierung von N ₂ -Komplexen	132
5.3.6.6.	Triflato-Komplexe	135
6.	NH₃-Entwicklung	141
6.1.	Katalytische Systeme	141
6.2.	Ammoniaknachweis	142
6.3.	Ammoniak-Entwicklung	142
6.3.1.	Nachweisreaktion	142
6.3.2.	Kalibrierung des Photometers	143
6.3.3.	Katalyse	144
6.3.3.1.	Aufbau	144
6.3.4.	Experimente	147
6.4.	Zusammenfassung	148

7. EPR-Spektroskopie	149
7.1. Simulation von EPR-Spektren mit EasySpin	150
7.1.1. Simulation des EPR-Spektrums von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$	150
8. Zusammenfassung und Ausblick	153
8.1. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden	153
8.2. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden	154
8.3. Ausblick	155
8.3.1. Darstellung weiterer SiPPP-Liganden und Vereinigung der Tri- pod/Diphos-Liganden	155
8.3.2. Derivatisierung von N_2 -Liganden mittels Lewisäuren	155
8.3.3. POSi-Liganden	156
9. Methoden	159
9.1. Synthesen	159
9.2. NMR-Spektroskopie	159
9.3. MIR/FIR-Spektroskopie	160
9.4. EPR-Spektroskopie	160
9.5. Elementaranalysen	160
9.6. Raman- und Resonanz-Raman-Spektren	160
Literaturverzeichnis	160
A. Anhang	175
A.1. Kristallographischer Anhang	175
A.1.1. Struktur von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (52)	175
A.1.2. Struktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (56)	181
A.2. ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Mo- N_2 -Komplexe	187
A.3. Mehrkomponenten-Simulation des EPR-Spektrums von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$	187
A.4. EPR-Spektroskopie an Mo(III)-Triflato-Komplexen	187
B. Publikationen und Konferenzbeiträge	199
B.1. Publikationen	199
B.2. Konferenzbeiträge	200
C. Eidesstattliche Erklärung	201

1. Einleitung

1.1. Bausteine des Lebens

Die Fauna und Flora der Erde besteht zum überwiegenden Anteil aus den Elementen Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Der Rest setzt sich aus den Nichtmetallen Phosphor, Schwefel und Chlor sowie aus den Alkali- und Erdalkalimetallen Calcium, Kalium, Natrium und Magnesium zusammen. Außerdem benötigt jedes Lebewesen Spurenelemente wie z. B. Eisen, Kupfer oder Mangan, die zwar nur wenige Gewichtsprozent ausmachen, aber für essentielle Funktionen unerlässlich sind. Für jedes dieser Elemente gibt es mehr oder weniger umfangreiche Stoffkreisläufe. Je mehr stabile Oxidationsstufen ein Element dabei einnehmen kann, desto mehr Umwandlungen sind beteiligt. Beispielsweise kann Kohlenstoff in den Oxidationsstufen +IV bis -IV vorkommen, was sich in den komplexen und vielfältigen Reaktionen des Calvin-Zyklus (Photosynthese), des Citrat-Zyklus usw. widerspiegelt.

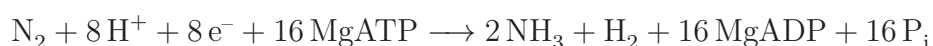
1.2. Bedeutung von Stickstoff

Reduzierter Stickstoff ist ein Grundbaustein vieler essentieller Naturstoffe. Man findet ihn in jeder Aminosäure (und damit in allen Proteinen), in den fünf Nucleobasen, die die DNA und RNA aufbauen, als Donor-Atom in Tetrapyrrolen der prostetischen Gruppe von Häm-Proteinen (z. B. Hämoglobin, Cytochrome, Katalasen, Peroxidasen usw.), in Chlorophyll und vielen anderen Substanzklassen. Damit ist jedes Lebewesen unmittelbar von der Verfügbarkeit von Stickstoff abhängig. Die Atmosphäre stellt mit einem Anteil von 78 Vol.-% das größte Stickstoffvorkommen dar, jedoch ist molekularer Stickstoff (N_2) wegen der hohen Dissoziationsenergie von $945 \text{ kJ/mol}^{[1]}$ für die meisten Organismen nicht zu verwerten. Sie müssen ihren Stickstoffbedarf durch die Aufnahme von *fixiertem* Stickstoff, also Proteinen, Ammonium-Verbindungen oder Nitraten decken. Die vier großen, unterscheidbaren Gebiete der Umwandlung von molekularem Stickstoff sind die biologische, die industrielle, die abiotische und die synthetische Stickstofffixierung.

Es wird geschätzt, dass durch biologische und industrielle Stickstofffixierung jeweils ca. 10^8 Tonnen NH_3 pro Jahr erzeugt werden.^[1,2] Die abiotische Fixierung von Stickstoff in Form von Stickoxiden (durch Blitze und Brände) spielt eine untergeordnete Rolle. Unter synthetischer Stickstofffixierung versteht man die Entwicklung von Verbindungen, die in einer homogenen Katalyse N_2 binden und für Folgereaktionen aktivieren können.

1.3. Biologische Stickstofffixierung

Nur wenige Lebewesen beherrschen mit der biologischen Stickstofffixierung den energieaufwändigen Prozess, atmosphärischen Stickstoff unter *milden* Bedingungen umzuwandeln. Zu diesen Diazotrophen gehören Mikroorganismen wie Bakterien der Gattung *Azotobacter* oder symbiotisch lebende Knöllchenbakterien. Sie können das Enzym *Nitrogenase* bilden, einen hochentwickelten Bio-Katalysator, der folgende Reaktion vermittelt:^[3,4]



Die Reduktion von einem Molekül Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak ist verbunden mit der Bildung (mindestens) eines Äquivalents Wasserstoff und der Spaltung von 16 Äquivalenten Adenosintriphosphat. Hinsichtlich der Energiebilanz ist die Stickstofffixierung also eine sehr “teure“ Reaktion, die daher nur von Organismen mit entsprechender Photosyntheseleistung durchgeführt werden kann.¹ Die Umsetzung der Stickstofffixierung in den entsprechend befähigten Zellen ist ein äußerst komplexer Ablauf. Da die Nitrogenase sauerstoffempfindlich, der Stoffwechsel der Bakterien aber aerob ist, ist eine strenge Regulierung der Sauerstoffkonzentration notwendig. Sie wird durch eine sauerstoffundurchlässige Hülle und sauerstoffbindende Proteine erreicht.^[6]

1.3.1. Nitrogenase

Die Nitrogenase stellt den Enzym-Komplex dar, in dem die Reduktion von N_2 zu NH_3 unter ambienten Bedingungen abläuft. Das aktive Zentrum stellt dabei ein Eisen-Molybdän-Schwefel-Cluster, der *Eisen-Molybdän-Cofaktor* (FeMoco), dar. Wie man aus Kristallstrukturanalysen weiß, ist die Nitrogenase aus zwei Metalloproteinen, einem Eisen-Protein (*Dinitrogenase-Reduktase*) und einem Molybdän-Eisen-Protein (auch *Dinitro-*

¹Tatsächlich ist die Stickstofffixierung eine der teuersten assimilatorischen Reaktionen des Metabolismus. So kostet beispielsweise die Fixierung eines CO_2 -Moleküls nur drei Äquivalente ATP und vier Elektronen.^[5]

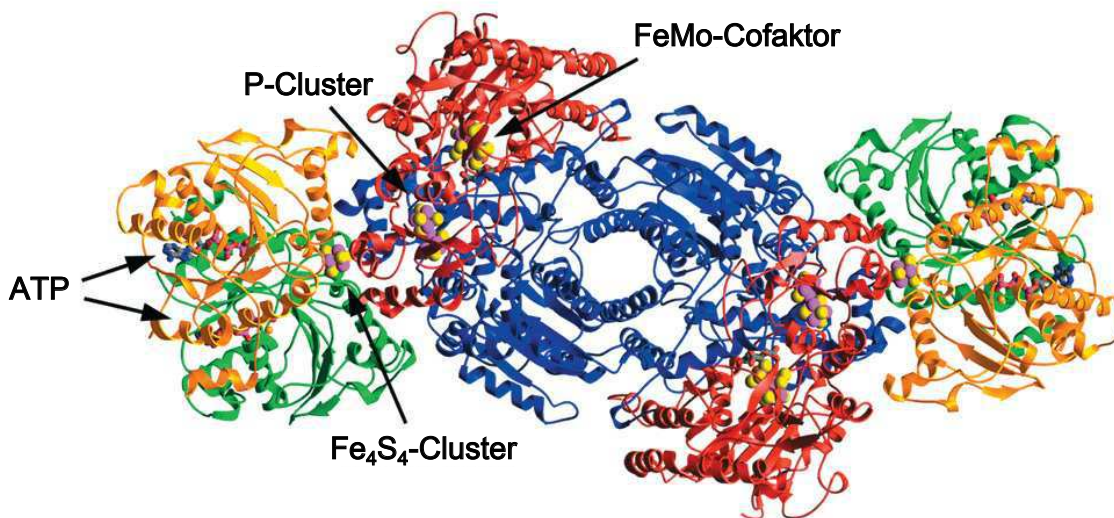


Abbildung 1.1.: Aufbau der Nitrogenase aus dem Fe-Protein (grün/orangefarben) und dem MoFe-Protein (blau/rot). Hervorgehoben sind die Bindungsstellen für ATP, der Fe_4S_4 - und der P-Cluster sowie das aktive Zentrum, der Eisen-Molybdän-Cofactor.^[12]

genase genannt), aufgebaut.^[7-11] Letzteres enthält den FeMoco, ersteres übernimmt u. a. die Nukleotid-abhängige Bereitstellung von Reduktionsäquivalenten. Das Fe-Protein enthält zwei identische Untereinheiten (γ_2 -Homodimer), die über einen Fe_4S_4 -Cluster verbrückt sind. Das MoFe-Protein besteht aus zwei $\alpha\beta$ -Untereinheiten und ist damit ein $\alpha_2\beta_2$ -Heterotetramer. Jeweils eine α - und eine β -Untereinheit werden dabei durch einen Fe_8S_7 -Cluster, den sogenannten P-Cluster, verbrückt (Abbildung 1.1).^[3,4,6,12] Das Vorhandensein diverser Eisen-Schwefel-Cluster zeigt deutlich, welche Reduktionsleistung die Nitrogenase aufbringt.

1.3.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor

Der FeMoco stellt das aktive Zentrum der Nitrogenase dar, an dem molekularer Stickstoff gebunden und in der Folge zu Ammoniak reduziert bzw. protoniert wird. Er besteht aus einem $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}$ - und einem $\text{Fe}_3\text{MoS}_3\text{C}$ -Kubus, die über das interstitielle Kohlenstoffatom eckenverknüpft sind (Abbildung 1.2).^[11,13] Außerdem werden jeweils zwei Eisenatome durch drei weitere μ_2 -Sulfido-Liganden verbrückt. Es wurde versucht, die Ladungsverteilung der MoFe_7S_9 -Einheit mit Hilfe verschiedener Spektroskopietechniken (u. a. Mößbauer und EPR/ENDOR) zu bestimmen.^[14-17] Demnach ist der Cluster am besten zu verstehen als $[(\text{Mo})^{4+} (\text{Fe}_7)^{15+\dots 19+} (\text{S}_9)^{18-} (\text{C})^{4-}]^{3-\dots 1+}$. Über die Oxidationszahl

von +IV des Molybdän-Zentrums herrscht dabei Einigkeit, die Valenzen der verschiedenen Eisenatome können hingegen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Identität des zentralen Atoms im FeMoco konnte erst vor kurzem durch eine höher aufgelöste Kristallstruktur, ESEEM-Spektroskopie und *valence-to-core* Röntgenemissionsspektroskopie bestimmt werden.^[11,13] Ein derartiges Carbid-Ion ist in biologischen Systemen extrem selten. Obwohl relativ gut erforscht ist, wie der Kohlenstoff in den FeMoco gelangt,^[18] ist seine Rolle für den Mechanismus der Stickstofffixierung bislang ungeklärt.

Neben dem molybdänhaltigen FeMoco des MoFe-Proteins gibt es auch alternative Nitrogenasen, in denen bei zu geringem Angebot Molybdän durch Vanadium oder Eisen substituiert sein kann. Diese enthalten dann entsprechend einen FeVco oder FeFeco.^[2,3,19] Durch eine höhere H_2 -Bildung sind diese Nitrogenasen allerdings weniger effizient (bezogen auf die verbrauchten Reduktionsäquivalente).

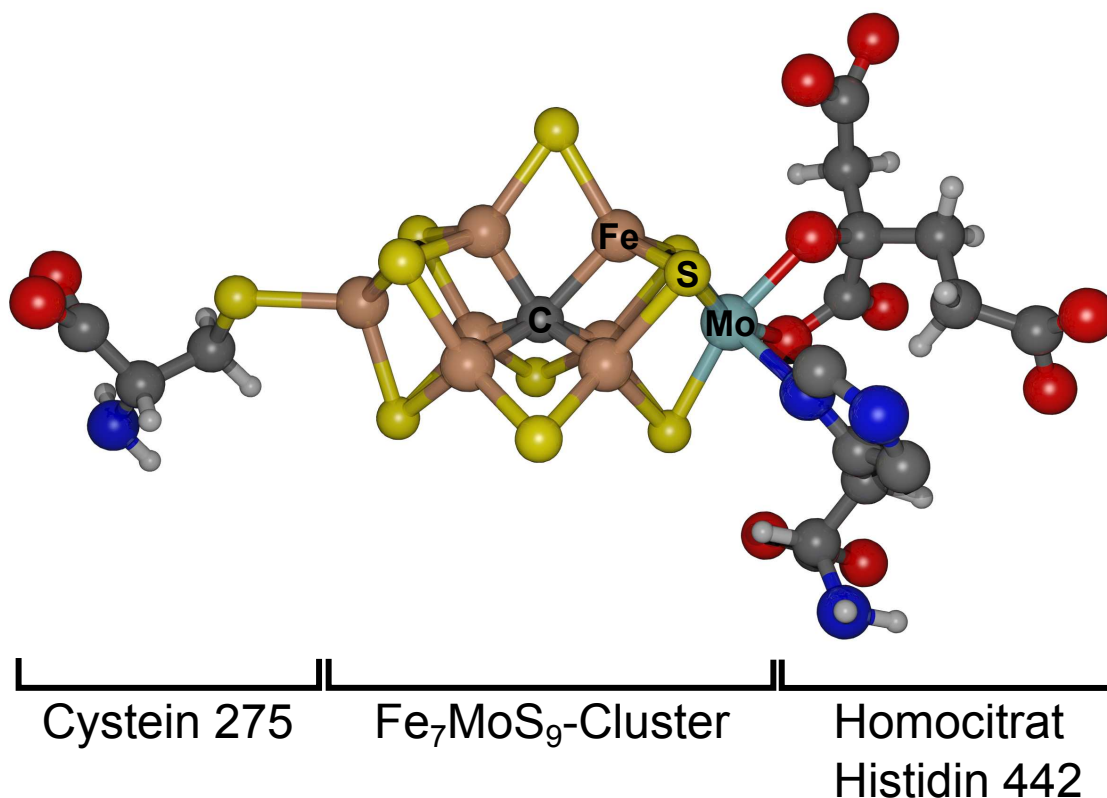


Abbildung 1.2.: Der Eisen-Molybdän-Cofaktor. Der zentrale Fe₇MoS₉-Cluster wird durch ein proteingebundenes Cystein (links), ein proteingebundenes Histidin (rechts unten) und ein Homocitrat (rechts oben) koordiniert.^[11,13]

1.3.3. Mechanismus der N₂-Reduktion

Zahlreiche Untersuchungen behandeln die Fragestellungen, in welcher Form Reduktionsäquivalente zur Dinitrogen-Reduktase gelangen, wie die Elektronen durch die verschiedenen Metallcluster zum FeMoco weitergereicht werden und wie bzw. wo die Umsetzung von molekularem N₂ stattfindet.^[20]

1.3.3.1. Elektronenquelle der N₂-Fixierung

Die Gene, die die Expression der mit der Stickstofffixierung verbundenen Proteine regeln, werden als *nif*-Gene zusammengefasst. Durch sie ist nicht nur die zentrale Nitrogenase selbst codiert, sondern u. a. auch eine Pyruvat:Flavodoxin-Oxidoreduktase (*nifJ*).^[5,21] Für das azotrophe Bakterium *Klebsiella pneumoniae* konnte dieses Enzym als Ursprung der Reduktionsäquivalente bestimmt werden. Das Genprodukt von *nifJ* katalysiert die Oxidation von Pyruvat und überträgt dabei Elektronen auf ein nitrogenasespezifisches Flavodoxin (*nifF*), welches die Elektronen dann direkt auf die Dinitrogenase-Reduktase überträgt.^[21] In anderen Organismen erfolgt diese Weiterleitung aber auf eine andere Weise. Zum Beispiel läuft der Energie-Stoffwechsel in phototrophen Stickstofffixierern prinzipiell anders ab, so dass hier bestimmte Ferredoxine die Bereitstellung der Elektronen übernehmen.^[21] In vitro kann die Nitrogenase-Aktivität durch verschiedene endogene (Pyruvat, Succinat, Fumarat)^[22] oder exogene Reduktionsmittel (Dithionit) stimuliert werden.^[3,23] Es ist erwähnenswert, dass die Hydrolyse von MgATP während der Reduktion von N₂ selbst keine Redox-Reaktion ist, jedoch wird zur Regeneration des Triphosphats mit Hilfe einer ATPase weitere Energie (in Form eines Protonengradienten) benötigt.

1.3.3.2. Übertragung der Elektronen auf den FeMoco

Der Elektronenfluss innerhalb der Nitrogenase kann in zwei Zyklen unterteilt werden: den Fe-Protein-Zyklus und den MoFe-Protein Zyklus. Beide bestehen wiederum aus mehreren Einzelschritten:^[3]

Der Fe-Protein-Zyklus

- Reduktion des Fe-Proteins und Austausch von MgADP durch MgATP (Reihenfolge unklar)
- Bildung eines Komplexes aus Fe- und MoFe-Protein (geschwindigkeitsbestimmend)

- Hydrolyse der beiden ATP-Moleküle in ADP, H^+ , und HPO_4^{2-} ; Änderung der Konfiguration des Fe-Proteins; Übertragung eines Elektrons vom Fe_4S_4 -Cluster des Fe-Proteins auf den P-Cluster des MoFe-Proteins (Reihenfolge unklar)
- Dissoziation des nun oxidierten Fe-Proteins vom reduzierten MoFe-Protein

Die Hydrolyse der Nukleotide spielt hierbei eine wichtige Rolle, da sie die Konfiguration des Fe-Protein verändert und dadurch das Potenzial des Fe_4S_4 -Cluster derart verändert, dass die Elektronenübertragung auf das MoFe-Protein begünstigt wird.^[24]

Der MoFe-Protein-Zyklus

Der Elektronenfluss und die Abläufe im MoFe-Protein wurden detailliert von Thorneley und Lowe untersucht.^[25-28] Sie definierten acht E_n -Zustände, die den insgesamt acht vom P-Cluster auf den FeMoco übertragenen Elektronen entsprechen. Ausgehend vom E_0 -Zustand, der den reduzierten FeMoco ohne gebundenes N_2 oder H_2 darstellt, müssen drei bzw. vier Elektronen und Protonen übertragen werden, bevor N_2 gebunden werden kann. Der resultierende E_3H_3 - bzw. E_4H_4 -Zustand lässt nun die Substitution von H_2 durch N_2 zu dem entsprechenden E_3HN_2 - bzw. $E_4H_2N_2$ -Zustand zu. Hierdurch würde auch die Generierung von einem Äquivalent Wasserstoff in der Bruttogleichung der Stickstofffixierung erklärt.² Beim Quenchen des $E_4H_2N_2$ -Zustands bei einem pH-Wert von 0 bzw. 14 konnte Hydrazin nachgewiesen werden. Zusammen mit quantenchemischen Rechnungen deutet dieses auf eine alternierende Protonierung des N_2 -Moleküls hin.^[4,30,31] Im weiteren Verlauf des Zyklus wird die N–N-Bindung gebrochen, Ammoniak abgespalten und nach drei weiteren Elektronen- und Protonenübertragungen das zweite Äquivalent Ammoniak freigesetzt. Dabei wird der Ausgangszustand E_0 des FeMoco regeneriert.

1.3.3.3. Reduktion von N_2

Die elementaren Schritte bei der Umwandlung von Stickstoff zu Ammoniak am FeMoco sind bislang nicht vollständig aufgeklärt. Es ist bereits unklar, an welches Metallzentrum das Substrat N_2 zu Beginn bindet. Die Tatsache, dass in alternativen Nitrogenasen kein Molybdän enthalten ist, lässt dieses Atom als Bindungsort unwahrscheinlich erscheinen. Zudem sind die Eisen-Zentren exponierter als das koordinativ abgesättigte Molybdän. Da

²Diese *hydride route*, also der Austausch von H_2 gegen N_2 , findet auch bei der Synthese von N_2 -Komplexen Anwendung.^[29]

die Frage nach dem Substratbindungsort mit spektroskopischen Methoden allein schwer beantwortbar ist, wurden viele Untersuchungen auf Grundlage von ortsspezifischer Mutagenese (*site-directed mutagenesis*), also der gezielten Variation von Aminosäuren in der Nähe des Cofaktors, durchgeführt.^[4,32–34] Informationen über den Bindungsmodus des N₂-Moleküls und der Ablauf der ersten Protonierung sind experimentell kaum erhältlich. Viele Studien hierzu beruhen auf quantenchemischen Rechnungen.^[35–37] Ein in der bioorganischen Chemie oft angewendetes Konzept zur Aufklärung von komplexen Reaktionen ist die Darstellung von molekularen Modellen, die eine ähnliche Reaktivität zeigen. Derartige Verbindungen werden im Rahmen der synthetischen Stickstofffixierung hergestellt und untersucht.

1.4. Industrielle Stickstofffixierung

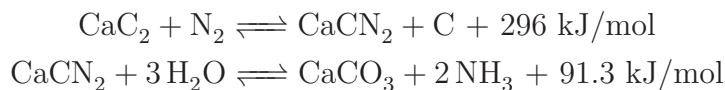
Reduzierter Stickstoff ist ein wesentlicher Grundstoff der chemischen Industrie. In Form von Ammoniak stellt er ein Edukt in vielen organischen Reaktionen dar und kann über das Ostwald-Verfahren zu Salpetersäure oxidiert werden. Die wichtigsten stickstoffhaltigen Erzeugnisse sind Kunstdünger, Kunststoffe und Kunstfasern, Sprengstoffe, Harnstoff und Kosmetika. Ammoniak selbst ist eine der im größten Maßstab hergestellten Verbindungen überhaupt und kann unterivatisiert auch als Lösungsmittel, Kühlmittel oder Treibstoff verwendet werden. Auf Grund dieser extrem hohen industriellen Bedeutung auf der einen Seite und dem unreaktiven Verhalten von molekularem Stickstoff auf der anderen Seite, sind die Verfahren, atmosphärischen Stickstoff nutzbar zu machen, für die Menschheit von größter Bedeutung. Es wird geschätzt, dass im Jahr 2008 die Ernährung von knapp der Hälfte der Weltbevölkerung nur durch die Verfügbarkeit von Kunstdünger ermöglicht wurde.^[38]

Das wichtigste Verfahren zur Darstellung von Ammoniak, und damit einer der wichtigsten chemischen Prozesse überhaupt, ist das *Haber-Bosch-Verfahren*. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Ammoniak ist die Reaktion der beiden Luftbestandteile N₂ und O₂ bei ca. 3000 °C im elektrischen Lichtbogen (Birkeland-Eyde-Verfahren):^[1]



Das erhaltene Stickstoffmonoxid kann weiter oxidiert und mit Wasser zu Salpetersäure umgesetzt werden. Das Cyanamid-Verfahren nutzt die Reaktion von Calciumcarbid mit atmosphärischem Stickstoff zur Gewinnung von Cyanamid. Dieses kann mit Wasser zu

Ammoniak und Calciumcarbonat gemäß der folgenden Reaktionsgleichungen umgesetzt werden:^[1]



1.4.1. Das Haber-Bosch-Verfahren

Das Haber-Bosch-Verfahren ermöglicht die Synthese von NH_3 aus den Elementen nach folgender Gleichung:^[1]



Die Reaktion wird unter hohem Druck (200–300 bar) und bei hoher Temperatur (400–500 °C) an einem heterogenen Eisen-Katalysator durchgeführt. Während der hohe Druck die Bildung des Produkts begünstigt, ist die hohe Temperatur für die Lage des Gleichgewichts ungünstig (Prinzip des kleinsten Zwanges). Der Grund hierfür ist, dass bei geringeren Temperaturen die Reaktion zu langsam abläuft (*Aktivierungsenergie der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung!*) und der Katalysator seine Wirkung verliert. Nur durch das Zurückgewinnen nicht umgesetzter Edukte und eine hochentwickelte Prozessführung kann das Verfahren effizient ablaufen. Trotzdem verbraucht das Haber-Bosch-Verfahren 3–5 % der Welterdgasproduktion (und damit 1–2 % der Weltenergieproduktion).^[39,40] Das Erdgas wird für die Bereitstellung von Wasserstoff benötigt, der durch Dampfreformierung gewonnen wird. Reiner Stickstoff als weiteres Edukt kann heute relativ günstig durch die Fraktionierung verflüssigter Luft erzeugt werden.

Das Verfahren wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts vom Physikochemiker Fritz Haber (Chemie-Nobelpreisträger 1918) und vom Chemiker Carl Bosch (Chemie-Nobelpreisträger 1931) entwickelt bzw. auf den industriellen Maßstab übertragen. Als Katalysatormaterial kommen Osmium, Ruthenium und Eisen in Frage. Am häufigsten wird als Katalysator α -Eisen verwendet, das mit geringen Mengen Al_2O_3 , K_2O , MgO und CaO promotiert ist.^[1] Man stellt es her, indem die Promotoren zusammen mit Fe_2O_3 geschmolzen werden. Nach dem Erstarren wird das Material zerkleinert und im Wasserstoffstrom reduziert, wobei sich der eigentliche Katalysator in nanostrukturierter Form bildet.^[41] Weltweit werden pro Jahr mehr als 120 Mio. Tonnen Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren hergestellt (Stand 1995).^[1]

Die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff auf der Oberfläche des Eisenkatalysators ist vermutlich eine der am besten untersuchten Reaktionen der heterogenen Katalyse. Besonders Ertl et al. haben auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt. G. Ertl

erhielt dafür 2007 den dritten mit dem Haber-Bosch-Verfahren verbundenen Chemie-Nobelpreis. Es gelang ihm, die elementaren Schritte der Reaktion mit Hilfe verschiedenen (Oberflächen-) Methoden (u. a. UPS, XPS, LEED, TEM) aufzuklären (Abbildung 1.3).^[42-44] Er fand heraus, dass der Mechanismus mit der leicht exothermen dissoziativen Chemisorption von N_2 und H_2 beginnt. Die Dissoziation der sonst äußerst stabilen NN-Dreifachbindung an der Katalysatoroberfläche kann als Schlüsselschritt des Haber-Bosch-Verfahrens betrachtet werden. Sie stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die Aktivierungsenergien der Reaktion von N_{ad} , NH_{ad} und $NH_{2,ad}$ mit H_{ad} sind mit der zur Verfügung stehenden thermischen Energie bei den herrschenden Temperaturen leicht aufzubringen.

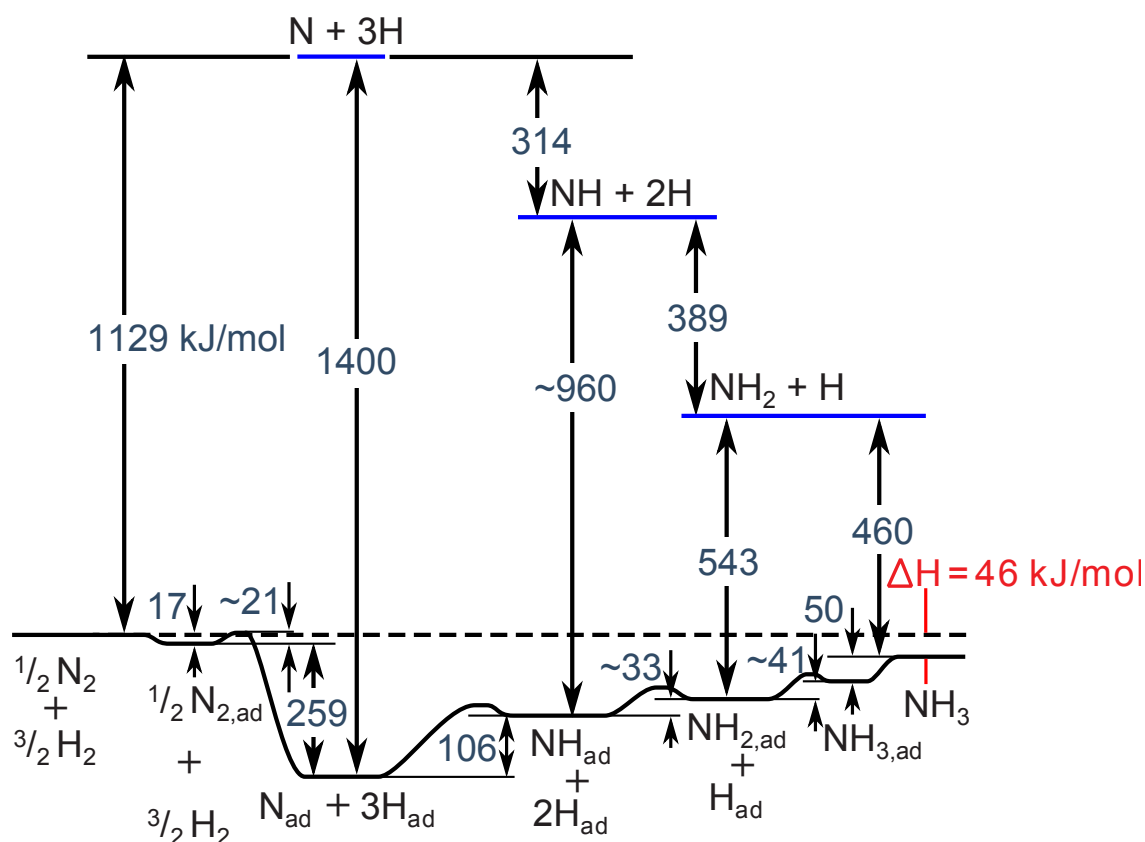


Abbildung 1.3.: Energieschema der Reaktion von N_2 und H_2 an der Oberfläche des im Haber-Bosch-Verfahren verwendeten Katalysators. Im ersten Schritt werden die gasförmigen Reaktanden dissoziativ adsorbiert. Im weiteren Verlauf reagiert adsorbiertes N, NH und NH_2 mit adsorbierten Wasserstoffatomen schließlich zu NH_3 . Eingezeichnet sind die von Ertl et al. bestimmten energetischen Lagen der verschiedenen Spezies mit (schwarz) und ohne (blau) Katalysator und die Gesamtenthalpie der Reaktion (rot).^[42,45]

2. Einordnung der Arbeit

2.1. Synthetische Stickstofffixierung

Mit der Synthese des Komplexions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{N}_2)]^{2+}$ stellten Allen und Senoff 1965 die erste Verbindung her, in der ein Distickstoff-Ligand an ein Metall koordiniert (Abbildung 2.1, links).^[46] Nach dieser Entdeckung wurde eine Vielzahl weiterer Metall- N_2 -Komplexe hergestellt, woraus sich das Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung entwickelte.

In dem einkernigen Dinitrogenopentamminruthenium(II) koordiniert der N_2 -Ligand in end-on terminalem Modus. Der erste Komplex, in dem ein verbrückender N_2 -Ligand gefunden wurde, ist das zweikernige $[(\text{NH}_3)_5\text{RuNNRu}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$.^[47] Weitere Bindungsmodi dieses Liganden sind in Abbildung 2.1 gezeigt.

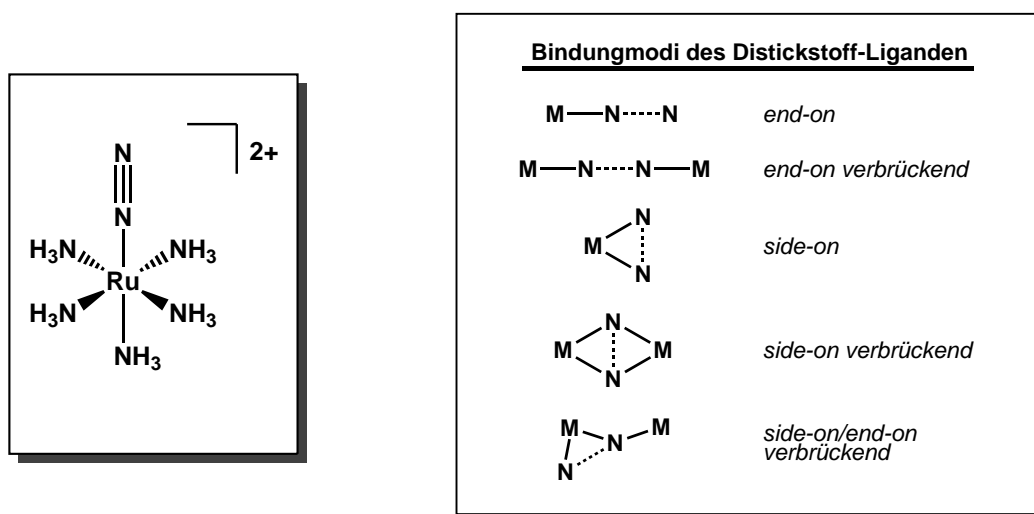


Abbildung 2.1.: Darstellung der ersten bekannten Verbindung mit Metall-Distickstoff-Bindung: das Komplexion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{N}_2)]^{2+}$ (links)^[46] sowie mögliche Bindungsmodi von koordiniertem Distickstoff (rechts).

Ein wichtiger Effekt, der bei der Koordination von N_2 (und anderen *kleinen Molekülen* wie z. B. CO , CO_2 , NO , CN^- , O_2 , H_2 usw.) an Metallzentren zu beobachten ist, ist die *Aktivierung* der Liganden. Dabei wird die Bindung zwischen den Atomen des Liganden

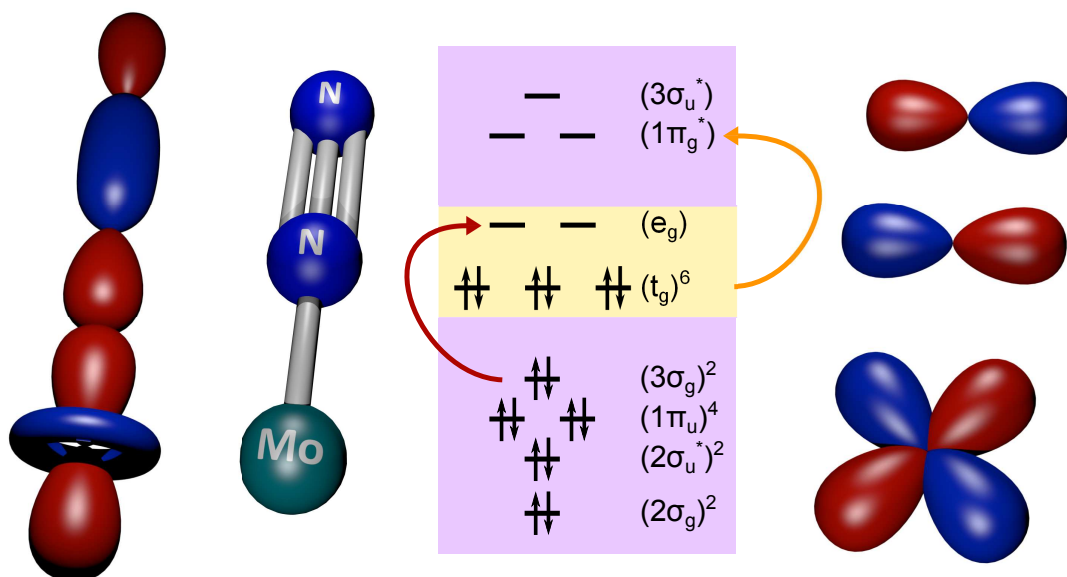


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Hin- und Rückbindung in einem Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex. Links/roter Pfeil: Hinbindung aus einem besetzten, bindenden σ -Orbital des Liganden in ein unbesetztes d -Orbital des Metalls; rechts/orangener Pfeil: Rückbindung aus einem besetzten d -Orbital in ein leeres, antibindendes π -Orbital des Liganden.

durch eine Veränderung der Elektronenverteilung geschwächt. Diese wird durch die Koordination ans Metall induziert und kann durch die σ -Hinbindung (Ligand \rightarrow Metall) und die π -Rückbindung (Metall \rightarrow Ligand) erklärt werden. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Koordination von N_2 an ein Molybdän(0)-Zentrum. Durch σ -Hinbindung fließt Elektronendichte aus bindenden Orbitalen des Liganden in leere d -Orbitale geeigneter Symmetrie (e_g -Set) des Metalls. Außerdem wird durch π -Rückbindung Elektronendichte aus besetzten d -Orbitalen des d^6 -Metalls (t_g -Set) in antibindende Orbitale des Liganden verschoben. Beides bewirkt eine Schwächung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung und damit die Aktivierung des Liganden. Das Maß der Aktivierung kann dabei am einfachsten über die Messung der gruppenspezifischen Schwingungsbande mittels IR- bzw. Raman-Spektroskopie bestimmt werden.

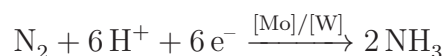
Das freie N_2 -Molekül hat eine Streckschwingungsfrequenz von 2331 cm^{-1} . Koordiniert N_2 als Ligand an ein Metall wird diese abhängig von Art und Oxidationsstufe

des Metallzentrums sowie der Art und Anzahl der weiteren Liganden gesenkt. Man kann dabei schwache, moderate, starke und hohe Aktivierung unterscheiden.^[48] Auch eine vollständige Spaltung der NN-Bindung in (formal) zwei Nitrido-Liganden kann in einigen Komplexen beobachtet werden.^[48–50] Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen sind nach dieser Einordnung moderat aktiviert. Das bedeutet, dass die Reaktivität des N₂-Liganden ausreichend gesteigert sein sollte, um z. B. eine Protonierung zu ermöglichen. Moderat aktivierte Systeme haben eine NN-Streckschwingungsfrequenz von ca. 2050–1950 cm⁻¹.

Mit der Entdeckung der Koordinationschemie von N₂ wurde begonnen, Übergangsmetalle als Katalysatoren für die Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur zu verwenden. Ausgehend von den Arbeiten von Chatt et al. bzw. Schrock et al. sind zwei Konzepte zur zyklischen Reduktion von N₂ zu NH₃ unter milden Bedingungen durch Protonen (Säuren) und Elektronen (Reduktionsmittel) entstanden (Abbildung 2.3).^[51–54]

2.1.1. Chatt-Zyklus

Der Chatt-Zyklus geht von *trans*-Bisdistickstoff-Komplexen mit einem nullwertigen Molybdän- oder Wolfram-Phosphin-Gerüst aus (Abbildung 2.3, links oben).^[58–60] Als Phosphin-Liganden können *depe* (Bis(diethylphosphino)ethan) oder *dppe* (Bis(diphenylphosphino)ethan) dienen. Nach Protonierung mit einem Äquivalent einer Mineralsäure wird ein N₂-Ligand gegen das Säureanion ausgetauscht und der andere in einen Diazenido-Liganden überführt. Weitere Protonierungs- und Reduktionsschritte führen zu einem Hydrazido-, Nitrido-, Imido-, Amido- und Ammin-Komplex. Letzterer kann reduktiv durch Aufnahme von N₂ wieder in den Ausgangskomplex überführt werden. Bei der Bildung der Nitrido-Spezies und bei der Regenerierung des Molybdän(0)-Katalysators wird dabei jeweils ein Äquivalent NH₃ freigesetzt. Die Bruttogleichung lässt sich somit auf folgende Weise zusammenfassen:



Diverse Intermediate aus dem Zyklus konnten dabei isoliert und charakterisiert werden. Eine stöchiometrische Generierung von Ammoniak (und kleineren Mengen Hydrazin) gelang unter Verwendung von Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäuren.^[58,61,62]

Die erste zyklische (aber dennoch unterstöchiometrische) Erzeugung von Ammoniak mit einem Chatt-System als Katalysator wurde von Pickett und Talarmin beschrieben.^[63] Sie setzten den Komplex [W(N₂)₂(dppe)₂] mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) zum Hydrazido-Derivat [W(NNH₂)(dppe)₂(OTs)]⁺ um. Anschließend konnte dieses bei -2.6 V vs. Fc/Fc⁺

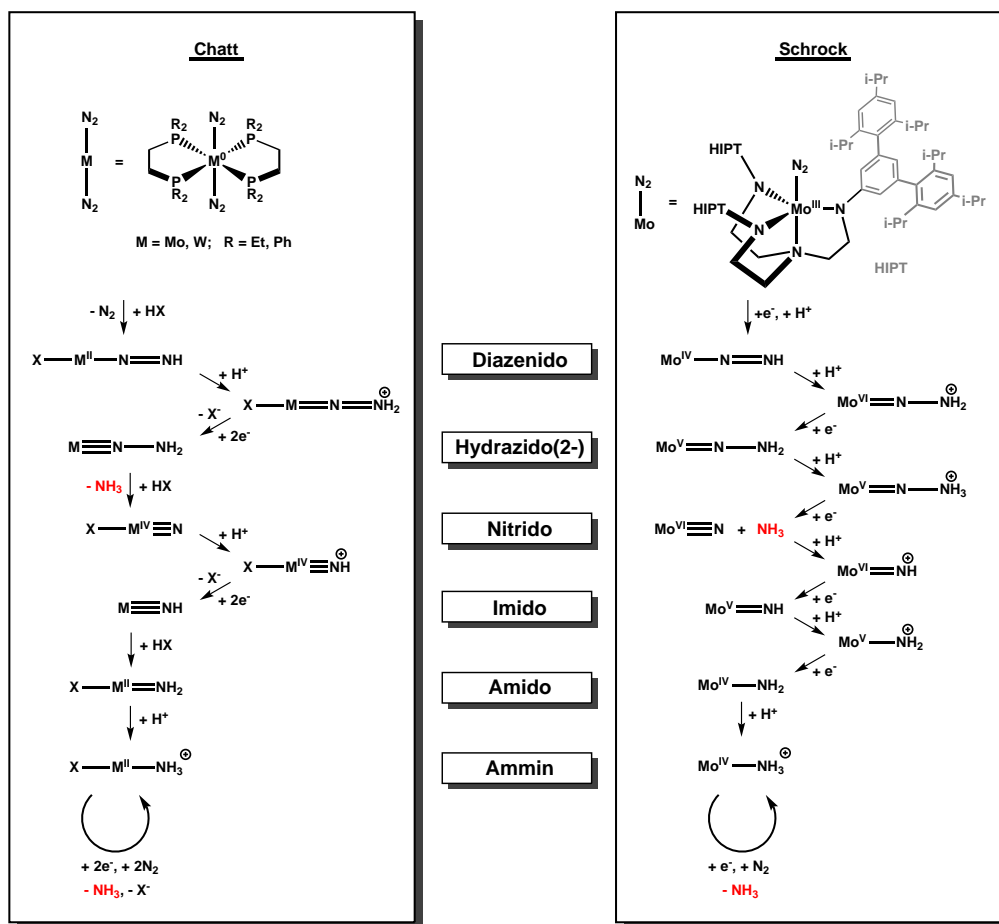


Abbildung 2.3.: Darstellung des Chatt-Zyklus^[51,52] (links) und des Schrock-Zyklus^[53,54] (rechts). Für den Chatt-Zyklus sind auch alternative Mechanismen veröffentlicht, die sich in der Reihenfolge der Protonen- und Elektronenübertragungen und entsprechend in den Oxidationsstufen des Metalls unterscheiden.^[55-57] HIPT = 3,5-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃.

an einer Quecksilbersee-Elektrode unter Freisetzung von Ammoniak zurück zum N₂-Komplex reduziert werden. Die Autoren konnten in drei solcher Protonierungs-/Reduktionssequenzen insgesamt 0.73 Äquivalente Ammoniak pro Wolfram-Komplex erzeugen.

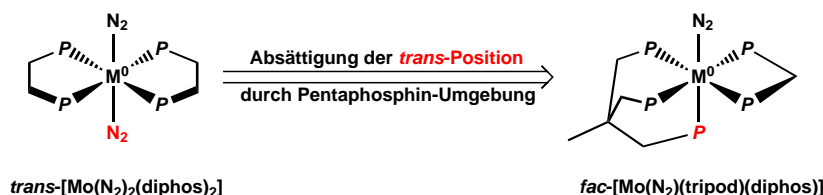
Die Erhöhung der katalytischen Performanz derartiger Systeme ist seitdem ein wichtiges Ziel in der synthetischen Stickstofffixierung. Ein Problem stellen dabei intrinsische Kreuzreaktionen zwischen den verschiedenen Intermediaten des Chatt-Zyklus dar. Während einige Kreuzreaktionen sich innerhalb des Zyklus bewegen, können andere Produkte erzeugen, die nicht wieder am Zyklus teilnehmen können. Beispielsweise kann während der Regeneration der Mo(0)-Stufe (Abbildung 2.3, links unten) ein Komplex des Typs *trans*-[M^I(N₂)X(diphos)₂] entstehen. Es konnte u. a. mittels quantenchemischer

Rechnungen gezeigt werden, dass dieser eine Disproportionierung in $[M^0(N_2)_2(\text{diphos})_2]$ und $[M^{II}X_2(\text{diphos})_2]$ eingehen kann.^[57,64] Die Mo(0)-Verbindung kann wieder am Zyklus teilnehmen. Die Mo(II)-Verbindung kann aber nicht wieder reduziert werden, wodurch in jedem Zyklus ein Teil des Katalysators verloren geht. Des Weiteren werden innerhalb des Chatt-Zyklus insgesamt fünf verschiedene Oxidationsstufen des Metallzentrums (0 bis +IV) durchlaufen, darunter die anspruchsvolle Reduktion auf Molybdän(0). Da aber nach jeweils drei Elektronenübertragungen Ammoniak freigesetzt wird, müsste auch ein *effizienterer* Zyklus realisierbar sein, der nur vier Oxidationsstufen umfasst.

Alternativen zum klassischen Chatt-Zyklus

Eine Strategie, den intrinsischen Problemen des beschriebenen Chatt-Zyklus zu begegnen, ist die Absättigung der Position *trans* zum N_2 -Liganden, also die Verwendung eines Mono-Distickstoff-Komplexes, der durch fünf Phosphin-Donoren koordiniert ist. In einem solchen Komplex könnte das Gegenion X^- der verwendeten Säure HX nicht mehr an das Molybdän-Zentrum koordinieren, da es dafür einen fest gebundenen Phosphin-Donor verdrängen müsste. Der Wegfall einer *trans*- $[Mo^I(N_2)(X)(\text{diphos})_2]$ - zugunsten einer entsprechenden $[Mo^I(N_2)L_5]$ -Zwischenstufe würde eine Disproportionierung verhindern.

Eine solche Pentaphosphin-Umgebung lässt sich z. B. aus einem (möglichst) facial koordinierenden, tridentaten Phosphin-Liganden mit einem geeigneten bidentaten Phosphin-Coliganden als *Tripod/Diphos*-Kombination aufbauen.^[55,65–68] Tripodale Liganden haben dabei den erheblichen Vorteil, dass sie eine faciale Koordination erzwingen und dadurch die Bildung von Bisdistickstoff-Komplexen nicht zulassen. Aus dieser wesentlichen Betrachtung geht das Konzept für das grundlegende Design der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen hervor:



2.1.2. Schrock-Zyklus

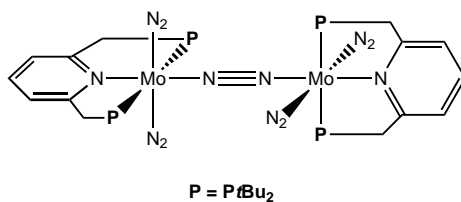
Schrock und Yandulov stellten mit $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]^{1-}$ (Abbildung 2.3, rechts oben) den ersten Komplex her, der überstöchiometrisch Stickstoff in der Gegenwart von einer Säure und einem Reduktionsmittel zu Ammoniak reduzieren kann.^[53,54] Unterschiede zum Chatt-System sind die durchlaufenen Oxidationsstufen von +III bis +VI (vs. 0 bis +IV), der stark π -donierende Trisamidoamin-Ligand (vs. Phosphin-Donoren) und die trigonal-bipyramidale (vs. oktaedrische) Geometrie des Komplexes. Schrock und Yandulov konnten mit diesem Komplex als Katalysator, Decamethylchromocen ($[\text{CrCp}_2^*]$) als Reduktionsmittel und der schwachen Säure Lutidinium (LutH^+) in Verbindung mit dem schwach koordinierenden Gegenion $[\text{BAr}_4^F]^-$ ($\text{Ar}^F = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) als Protonenquelle *katalytisch* Ammoniak darstellen. Der hierzu vorgeschlagene Mechanismus, der Schrock-Zyklus, ist in Abbildung 2.3 (rechts) dargestellt. Die Autoren konnten mit einer Effizienz von 66 % (bezogen auf das Reduktionsmittel) pro Molybdän-Zentrum ca. acht Äquivalente NH_3 erzeugen.² Dieses würde vier theoretischen Umläufen des Schrock-Zyklus entsprechen. Der hohe sterische Anspruch der Terphenyl-Gruppen und damit das abgeschirmte Reaktionszentrum sind für die katalytische Produktivität essenziell, wie in weiteren Arbeiten herausgefunden wurde.^[69–71] Außerdem sind die katalytischen Bedingungen (Wahl von Säure und Reduktionsmittel, Lösungsmittel, Geschwindigkeit der Zugabe bzw. Konzentration der Reaktanden) wesentlich für die erfolgreiche Durchführung eines Katalyse-Zyklus dieser Art.

2.1.3. Synthetische Stickstofffixierung mit anderen Systemen

Nishibayashi et al. beschrieben 2011 die katalytische Reduktion von Stickstoff ausgehend von dem zweikernigen Komplex $[\text{Mo}(\text{PNP})(\text{N}_2)_2]_2(\mu\text{-N}_2)$ ($\text{PNP} = 2,6\text{-Bis}(\text{di-tert-butylphosphinomethyl})\text{pyridin}$).^[72] Der Komplex enthält an jedem der beiden Molybdän(0)-Zentren zwei terminale N_2 -Liganden sowie zwischen den beiden Molybdän-Zentren einen verbrückenden N_2 -Liganden. Außerdem wird jedes Molybdän meridional durch einen PNP-Pincer-Liganden mit Alkyl-Phosphin-Donoren koordiniert:

¹ $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-} = [(\text{HIPTNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$

²Das derzeit "führende" katalytische System, die Nitrogenase, erreicht eine Effizienz von 75 % bezogen auf das Reduktionsmittel



Es gelang den Autoren mit Lutidiniumtriflat ($\text{LutHSO}_3\text{CF}_3$) als Säure und Cobaltocen (CoCp_2) als Reduktionsmittel katalytisch Ammoniak zu erzeugen. In einem auf maximale katalytische Produktivität ausgerichteten Ansatz erreichten sie eine Ausbeute von 11.6 Äquivalenten NH_3 pro Molybdän-Zentrum (32 % bezogen auf das Reduktionsmittel). In einem auf maximale Reduktionseffizienz ausgerichteten Ansatz erreichten sie eine Ausbeute von 49 % bezogen auf das Reduktionsmittel (allerdings nur 5.9 Äquivalente NH_3 pro Mo-Zentrum).^[72,73] Es ist bislang nicht klar, welche Intermediate in diesem Zyklus entstehen. Auch ist die Rolle der terminalen N_2 -Liganden noch nicht geklärt. Ein System, in dem diese Liganden durch Carbonyl-Liganden substituiert sind, zeigte eine deutlich kleinere, aber immer noch messbare Aktivität.^[73]

Eisenhaltige Komplexe werden u. a. auf Grund ihrer starken Verwandtschaft zum FeMoco und zum Haber-Bosch-Verfahren sehr intensiv untersucht. Während auf dem Gebiet der Mo/W-Komplexe wichtige Intermediate der zyklischen Reduktion von N_2 zu NH_3 isoliert wurden, ist die Situation bei den Eisen-Komplexen weniger eindeutig. Im Allgemeinen gilt, dass eine ausreichende Aktivierung des N_2 -Liganden in Eisen-Komplexen nur erreicht werden kann, wenn das Metallzentrum niedervalent und koordinativ ungesättigt ist, oder wenn mehrere Metallzentren beteiligt sind.^[74] Auch ist die Bindung eines stark π -sauren N_2 -Liganden und später im Verlauf der Reduktion eines stark π -basischen Nitrido-Liganden (N^{3-}) an einem Eisen-Zentrum eine große Herausforderung.^[75] So bauen viele Systeme darauf auf, dass die N–N-Bindungsspaltung in Form einer Disproportionierung von N_2H_x -Spezies nicht Teil der eigentlichen Reduktion von N_2 am Eisen-Komplex ist. Erst kürzlich wurde eine Reihe von hochvalenten Eisen-Komplexen beschrieben, die in der Lage sind Imido- oder Nitrido-Liganden zu stabilisieren.^[76–79] Ausgehend von einem dreifach koordinierten, einkernigen Eisen-Komplex konnten Holland et al. einen vierkernigen Komplex herstellen, dessen Fe_3N_2 -Kern zwei Nitride enthält. Sie reduzierten dafür das Edukt unter Stickstoffatmosphäre mit Kalium-Graphit, wobei die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung komplett gebrochen wurde. Durch Behandlung des Produktes mit H_2 oder Säuren konnte schließlich Ammoniak erzeugt werden.^[50] Eine zyklische, katalytische Reduktion von N_2 zu NH_3 unter milden Bedin-

gungen an einem Eisen-Katalysator ist jedoch noch nicht realisiert worden.

Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit Relevanz zur synthetischen Stickstofffixierung basieren vor allem auf Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Tantal und Chrom.^[74,80-84] Mit Metallen der Gruppen 4 und 5 handelt sich dabei hauptsächlich um zweikernige Komplexe in denen ein N₂-Ligand in side-on verbrückendem Modus koordiniert. Der Ligand ist dadurch deutlich stärker aktiviert als in den beschriebenen Molybdän-, Wolfram- und Eisen-Komplexen. Mit Vanadium und Chrom gibt es hingegen auch einkernige Komplexe, die einen schwach bis moderat aktivierten end-on terminal koordinierten N₂-Liganden enthalten.^[85] Für die katalytische Ammoniakherzeugung spielen derartige Komplexe keine Rolle.

Komplexe der späten Übergangsmetalle mit koordiniertem N₂ sind für Ruthenium, Osmium, Cobalt, Iridium und Nickel bekannt.^[74] Wegen niedrigerer *d*-Orbital-Energien (und damit einem geringeren Rückbindungsvermögen) findet man hier zumeist eine relativ geringe Aktivierung des N₂-Liganden, was sich in kürzeren NN-Bindungslängen widerspiegelt. Die Darstellung und Untersuchung einiger Ruthenium-Verbindungen ist interessant, da diese Verbindungen oft stabiler als analoge Eisen-Komplexe sind.^[86,87]

2.2. Aufgabenstellung

Aus den umfangreichen Arbeiten der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung ist bekannt, dass die Bindungsverhältnisse und die Aktivierung des N₂-Liganden in großem Maße von den Eigenschaften des Liganden in *trans*-Position abhängen. Es sind folgende Effekte der Liganden *trans*-ständig zum N₂-Liganden zu unterscheiden:

- σ -Donoren bewirken allgemein durch Verschiebung von Elektronendichte zum Metall, dass die Mo–N₂-Rückbindung in antibindende Orbitale des N₂-Liganden verstärkt wird. Dadurch wird die N≡N-Bindung geschwächt.
- Sehr starke σ -Donoren bewirken durch ihren stärkeren *Trans*-Einfluss eine Aufweitung der Mo–N₂-Bindung und erschweren damit die Mo–N₂-Rückbindung, wirken also nur noch begrenzt aktivierend.
- π -Akzeptoren ziehen durch ihre bessere Fähigkeit zur Rückbindung Elektronendichte aus dem Metall ab. Diese steht dann nicht mehr zur Verfügung für die

Mo–N₂-Rückbindung. Die Aktivierung des N₂-Liganden wird verringert. Des Weiteren wird durch den *Trans*-Einfluss die Mo–N₂-Bindungslänge vergrößert. Die daraus resultierende schwächere Überlappung von Ligand- und Metallorbitalen führt ebenfalls zu einer schwächeren Aktivierung.

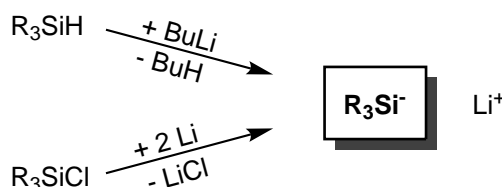
Die Auswirkung von σ -Donoren und π -Akzeptoren in äquatorialer Position auf die elektronische Situation der Mo–N₂-Einheit folgt den gleichen Trends, ist aber wesentlich schwächer ausgeprägt. Der *trans*-Einfluss äquatorialer Liganden spielt dagegen eine Rolle für die Bindungsstabilität des/der Coliganden. Am Beispiel des Schrock-Systems lassen sich diese Effekte sehr gut verdeutlichen: Der *trans*-ständige Amin-Donor gilt als mittelstarker σ -Donor und hat keine ausgeprägten π -Akzeptor-Eigenschaften. Er begünstigt in geringem Maße die Mo→N₂-Rückbindung und lässt eine kurze Mo–N₂-Bindungslänge zu. Die drei äquatorialen Amid-Gruppen sind hingegen starke π -Donoren und bewirken (besonders im Zusammenhang mit den verdrillten Terphenylgruppen) eine Verstärkung der Mo–N₂-Rückbindung und damit der N₂-Aktivierung.^[54]

Daraus leitet sich ab, dass die Stabilität eines N₂-Komplexes ebenso wie die Aktivierung des N₂-Liganden maßgeblich von der Beschaffenheit der Koordinationssphäre des zentralen Metalls abhängt. Mit entsprechenden Kenntnissen über den Einfluss der verschiedenen Liganden (Art des Donor-Elements, Substitutions des Donors, Anzahl der Donoren, Einschränkungen durch ein mehr oder weniger flexibles Rückgrat usw.) könnten dann Komplexe dargestellt werden, die neue Einblicke in die Mechanismen der synthetischen Stickstofffixierung gewähren.

2.2.1. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden

Bei Chatt-Systemen, die aus tripodalen Phosphin-Komplexen aufgebaut sind, steht auf Grund der erzwungenen facialen Koordination in *trans*-Position zum N₂-Liganden ein Phosphin-Donor. Phosphin-Liganden können abhängig von ihren Substituenten sowohl als σ -Donoren (Alkyl-Phosphine) als auch als π -Akzeptoren (Aryl-Phosphine) wirken. Entsprechend stellen z. B. Dimethylphosphin-Gruppen eine relativ starke Donor-Gruppe dar. Eine weitere Erhöhung des σ -Donor-Vermögens könnte erreicht werden, indem man nicht nur elektronenreiche Gruppen mit freien Elektronenpaaren verwendet, sondern eine formale negative Ladung einführt, also eine anionische Koordination ermöglicht. Ein großer Nachteil dieses Konzepts ist sicherlich die hohe Basizität solcher Gruppen und eine entsprechend hohe Empfindlichkeit gegenüber Säuren. So nimmt man beispielsweise an, dass das Schrock-System nach wenigen Turnovers eine Protonierung der Amid-

Stickstoffatome erleidet, eine Dekoordination erfolgt und es dann nicht mehr katalytisch wirken kann.^[54,88,89] Daher ist an dieser Stelle die Verwendung eines anderen Heteroatoms interessant. Deshalb wird in dieser Arbeit die Verwendung von anionisch koordinierenden Silyl-Liganden dargestellt. Silyl-Anionen können formal durch die Deprotonierung einer Si–H- oder durch die Metallierung einer Si–Cl-Gruppe (Umpolung) erzeugt werden. Beide Ansätze wurden in dieser Arbeit verfolgt:



2.2.2. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden

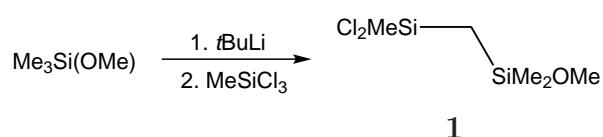
Als zweites Thema werden in dieser Arbeit Tripod-Liganden vorgestellt, deren Donor-Eigenschaften nicht durch die *Substitution eines Phosphin-Donors* durch einen anderen Heteroatom-Donor, sondern durch die *Substitution der Reste an einem Phosphin-Donor* variiert wurden. Es musste hierfür ein Zugang zu einem Set aus entsprechend gestaltbaren *PPP*-Liganden gefunden und darauf aufbauend eine verlässliche Möglichkeit zur Metallierung dieser Liganden mit Molybdän und zur Charakterisierung der resultierenden Komplexe erarbeitet werden. Die anschließende Reduktion zu Distickstoff-Komplexen und deren Charakterisierung sowie die Suche nach Prinzipien, Trends und Mechanismen bei der Bildung solcher Verbindungen werden diskutiert.

Besonders im Hinblick auf die Synthese und Koordination pentapodaler Liganden, die zwangsläufig mehrere unterschiedlich substituierte Phosphin-Donoren enthalten, ist es von essentieller Bedeutung, das bevorzugte Koordinationsverhalten der verschiedenen Phosphine einschätzen zu können. Die Untersuchungen und Ergebnisse dieser Arbeit könnten entsprechend hilfreich sein, um ein rationales Design für den sehr anspruchsvollen Aufbau von definierten Komplexen mit pentadentaten Liganden zu entwickeln.

3. Durchgeführte Synthesen

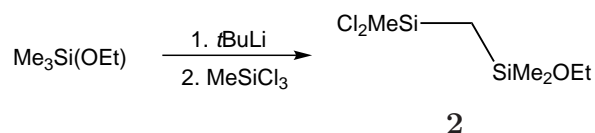
3.1. Anionische Silyl-Liganden

3.1.1. Versuchte Darstellung von Dichlormethylsilyl(dimethylmethoxysilyl)methan (1)



Zu einer Lösung von 5.00 g (48.0 mmol) Methoxytrimethylsilan in 20 ml Pentan wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 32.5 ml 1.5 M (48.8 mmol) *t*-BuLi in Pentan gegeben und 2 h in der Kälte gerührt. Nach Aufwärmen wurde die Lösung in einen Tropftrichter überführt und über 30 min zu einer Lösung aus 20 ml Trichlormethylsilylan in 40 ml Diethylether und 30 ml Pentan getropft. Anschließend wurde 4 h gerührt, i. Vak. auf ca. 25 ml eingengt und der Ansatz über Nacht stehen gelassen, um vom abgesetzten Lithiumchlorid abdekantieren zu können. Das Dekantat wurde fraktionierend destilliert, wobei nach dem Abdestillieren von überschüssigem Chlortrimethylsilylan bei einer Kopftemperatur von $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ bei 30 mbar 3.77 g eines klaren Öls übergingen. Die Analytik des Materials mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{31}P - und korrelierten NMR-Spektren ergab, dass es sich um eine Vielzahl von siliciumhaltigen Verbindungen handelte und nicht um isoliertes **1**.

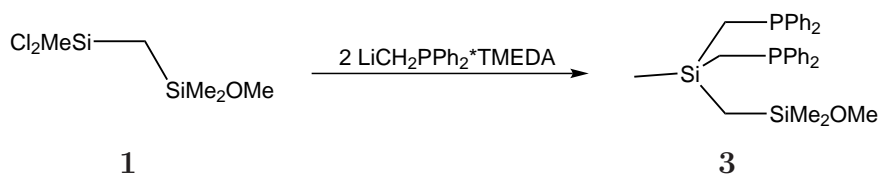
3.1.2. Versuchte Darstellung von Dichlormethylsilyl(dimethylethoxysilyl)methan (2)



Zu einer Lösung von 5.00 g (42.3 mmol) Ethoxytrimethylsilan in 25 ml Pentan wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 30 ml 1.5 M (45 mmol) *t*-BuLi in Pentan gegeben und 2 h in der Kälte gerührt.

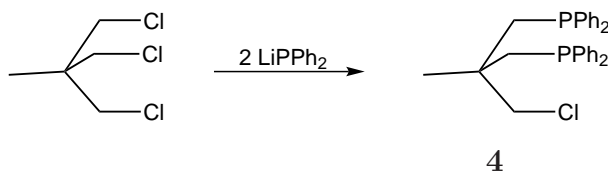
Nach Aufwärmen wurde die Lösung in einen Tropftrichter überführt und über 30 min zu einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung aus 16 g Trichlormethylsilan in 8 ml Diethylether und 25 ml Pentan getropft. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und 40 h gerührt, i. Vak. auf ca. 25 ml eingengt und der Ansatz über Nacht stehen gelassen um vom abgesetzten Lithiumchlorid abdekantieren zu können. Das Dekantat wurde fraktionierend destilliert, wobei kein **2** isoliert werden konnte.

3.1.3. Versuchte Darstellung von Bis(diphenylphosphinomethyl)-methylsilyl(dimethylmethoxysilyl)methan (**3**)



Es wurden 1.48 g $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{TMEDA}$ (4.6 mmol) in 15 ml Pentan suspendiert und dazu 500 mg (2.3 mmol) **1** gegeben. Nach Zugabe des Silans klarte die Suspension sofort auf. Nach Rühren über 30 min konnte das entstandene Salz abgefrittet und das Filtrat auf wenige Milliliter eingengt werden. Durch die Zugaben von 5 ml Methanol wurde überschüssiges Edukt neutralisiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und versucht, den Rückstand mittels Säulenchromatographie (EtOAc:Hexan 1:1, $R_f \approx 0.9$) an neutralem Aluminiumoxid bzw. HPLC zu reinigen. Die Analytik des Materials mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{31}P - und korrelierten NMR-Spektren ergab, dass es sich um viele unspezifische phosphorhaltige Fragmente handelte. Ein Auftreten der charakteristischen Resonanzen für die aromatischen bzw. für die den Siliciumatomen benachbarten Kernen konnte nicht beobachtet werden. Es konnte kein **3** isoliert werden.

3.1.4. Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2-(chlormethyl)-2-methylpropan (**4**)



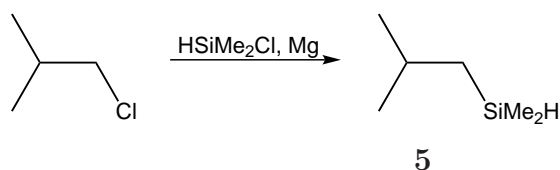
Zu einer Lösung aus 7.50 g (40.3 mmol) Diphenylphosphin in 70 ml THF wurden langsam und unter Eiskühlung 22.5 ml 1.9 M (42.8 mmol) *n*-BuLi in Hexan gegeben. Die

entstandene rote Lösung wurde zu einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung aus 3.54 g (20.2 mmol) 1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)-2-methylpropan in 40 ml THF gegeben und 60 min in der Kälte gerührt. Nach Aufwärmen auf RT wurde 3 h refluxiert und weitere 24 h bei RT gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde mit 40 ml Wasser gequenchet, das Volumen i. Vak. auf wenige Milliliter reduziert und der Rückstand mit 3x20 ml Diethylether extrahiert und die org. Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbliche Öl mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol:Hexan 1:1, $R_f \approx 0.5$) gereinigt. Es wurden 2.54 g (5.3 mmol, 26 % Ausbeute) **4** als farbloses Öl erhalten, das in einigen Fällen nach längerem Stehen auskristallisierte. Die Vorschrift ist eine Variation einer von Muth, Huttner et al. beschrieben.^[90]

Elementaranalyse

gemessen C: 73.34 H: 6.15

berechnet C: 73.68 H: 6.69

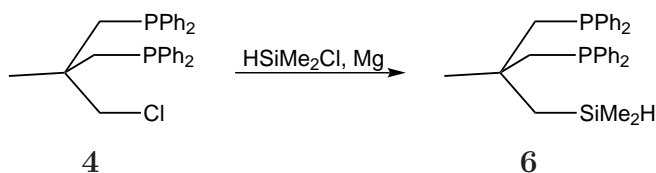
3.1.5. Synthese von Isobutyldimethylsilan (5)

Zu 10.5 g (111 mmol) Dichlormethylsilan und 2.596 g (106 mmol) Magnesiumspänen in 35 ml THF wurden einige Tropfen Isobutylchlorid gegeben, vorsichtig zum Sieden erhitzt und 0.2 ml Dibrommethan zugegeben. Trübung, heftiges Sieden und ausfallende Magnesiumsalze zeigten ein Anspringen der Reaktion an. Nach Abkühlen und Rühren über Nacht wurde mit 20 ml Wasser hydrolysiert, mit 3x20 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und fraktionierend destilliert. Bei einer Kopftemperatur von $70\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ging **5** als farblose Flüssigkeit über.

IR (Film) / cm^{-1} : 2956 2930 2873 (C-H) 2112 (Si-H).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 4.19$ (dsext, $J = 7.1\text{ Hz}$, $J = 3.7\text{ Hz}$, 1H, Si-H), 1.79 (tsext, $J = 3.5\text{ Hz}$, $J = 6.6\text{ Hz}$, 1H, CH), 1.01 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.58 (dd, $J = 3.5\text{ Hz}$, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 0.10 (d, $J = 3.8\text{ Hz}$, 6H $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

3.1.6. Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2- ((dimethylsilyl)methyl)-2-methylpropan HSiP₂ (6)



Zu 2.0 ml (15.7 mmol) Chlordimethylsilan und 410 mg (16.9 mmol) Magnesiumspänen in 40 ml THF wurden 0.15 ml Dibromethan zum Aktivieren des Metalls gegeben. Da kein Anspringen der Reaktion zu erkennen war, wurde bis zum Rückfluss erhitzt und über 4 h in der Hitze 1.7 g (3.6 mmol) **4** gelöst in 12 ml THF zugetropft. Da eine DC-Kontrolle ergab, dass **4** noch nicht vollständig umgesetzt war, wurde ein weiterer ml (7.85 mmol) Chlordimethylsilan zugegeben und weitere 2 h refluxiert. Anschließend wurde abkühlen gelassen und über Nacht weiter gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 ml Wasser gequench und mit 5x10 ml Diethylether extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol:Pentan 1:1, $R_f \approx 0.6$) gereinigt. Es wurden 725 mg (1.5 mmol, 40 % Ausbeute) **6** als farbloser Feststoff erhalten.

Elementaranalyse

gemessen	C:	73.90	H:	7.90
berechnet	C:	74.67	H:	7.28

IR (KBr) / cm^{-1} : 2111 (Si-H), 1481 1433 (PPh).

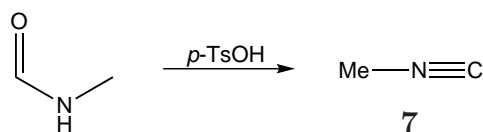
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K, TMS): $\delta = 7.63\text{--}7.59$ 7.16–7.07 (m, 20H, H_{arom}), 4.27 (tsept, $J = 3.3$ Hz, $J = 3.7$ Hz, 1H, Si-H), 2.70 (pseudo dq, $J = 3.37$ Hz, $J = 14.2$, 4H, $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 1.28 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$), 1.24 (s, 3H, CH_3), 0.03 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 300 K, TMS): $\delta = 140.6$ 133.3 128.4 (C_{arom}), 44.8 ($\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 38.0 (C-CH_3), 30.9 (C-CH_3), 1.2 ($\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$), -2.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

²⁹Si{¹H} INEPT NMR (79 MHz, C₆D₆, 300 K, TMS): $\delta = -19.5$ (dsept, $^1J = 182$ Hz, $^2J = 6.7$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$) ppm.

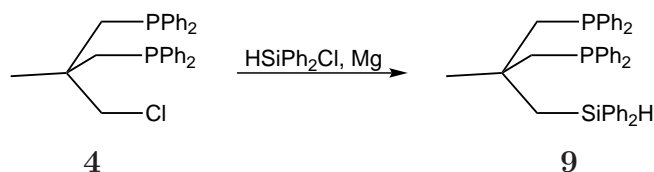
³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = -23.6$ (s, PPh_2) ppm.

3.1.7. Synthese von Methylisonitril (7)



In 75 ml frisch über Zinkstaub destilliertem Chinolin wurden 44.2 g *p*-Toluolsulfonsäure gelöst und auf 80 °C erwärmt. Der Druck wurde auf 20 mbar eingestellt und 8.6 ml *N*-Methylformamid so zugetropft, dass der Ansatz leicht siedete. Das flüchtige Methylisonitril wurde in einem Sammelkolben bei 77 K ausgefroren. Nach abgeschlossener Reaktion wurde das Rohprodukt aufwärmen gelassen und mittels fraktionierender Destillation gereinigt. Bei einer Kopftemperatur von 60 °C ging **7** als farblose Flüssigkeit über. Auf eine weitere Charakterisierung wurde auf Grund des extrem unangenehmen Geruchs und der hohen Flüchtigkeit der Verbindung abgesehen.^[91,92]

3.1.8. Versuchte Synthese von 1,3-Diphenylphosphino-2-((diphenylsilyl)methyl)-2-methylpropan (9)



Zu 2.5 ml (15.6 mmol) Chlordiphenylsilan und 450 mg Magnesiumspänen in 15 ml THF wurden 0.1 ml Dibromethan zum Aktivieren des Metalls gegeben. Da kein Anspringen der Reaktion zu erkennen war, wurde bis zum Rückfluss erhitzt und über 4 h in der Hitze 750 mg (1.58 mmol) **4** gelöst in 5 ml THF zugetropft. Anschließend wurde abkühlen gelassen und über Nacht weiter gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 ml Wasser gequencht und mit 5x10 ml Diethylether extrahiert. Die org. Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol:Pentan 1:1, $R_f \approx 0.75$) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Es wurde versucht diesen mittels MIR- und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Das MIR-Spektrum der Substanz zeigte neben einer Si-H-Bande die typischen Merkmale von phenylsubstituierten Heteroatomen. Da das $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR keine Resonanzen zeigte und das ^1H -NMR-Spektrum neben aromatischen Protonen nur Si-*H*-Protonen zeigte,

muss davon ausgegangen werden, dass das *Homokupplungsprodukt* Tetraphenyldisilan (**8**) und nicht **9** entstanden ist.

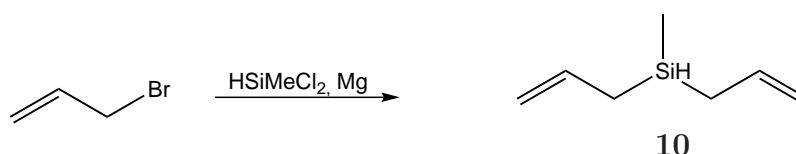
Elementaranalyse

gemessen C: 78.11 H: 6.80
 berechnet (Ph₂(H)Si-Si(H)Ph₂) C: 78.63 H: 6.05

IR (KBr) / cm⁻¹: 2119 (Si-H), 1483 1426 (SiPh).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K, TMS): δ = 7.65–7.63 7.16–7.12 (m, 20H, H_{arom}), 5.54 (s, 2H, Si-H) ppm.

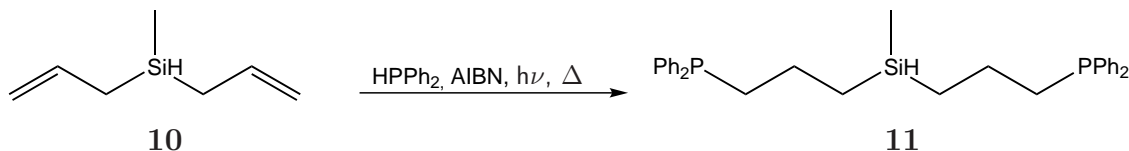
3.1.9. Synthese von Diallylmethylsilan (**10**)



Zu 3.09 g Magnesiumspänen in 5 ml THF wurde eine Lösung von 6.54 g (56.9 mmol) Dichlormethylsilan und 9.58 g (79.2 mmol) Allylbromid in 50 ml THF so zugetropft, dass der Ansatz leicht siedete. Anschließend wurde weitere 6 h refluxiert, danach 40 ml Wasser zugegeben, mit 3x20 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 120 °C ging **10** als farblose Flüssigkeit über.^[93]

IR (KBr) / cm⁻¹: 2122 (Si-H).

3.1.10. Synthese von Bis(3-diphenylphosphinopropyl)methylsilan (**11**)



Es wurden 2.23 g (17.7 mmol) Diallylmethylsilan (**10**) und 6.57 g (35.4 mmol, 2 Äquiv.) Diphenylphosphin in einem Quarzkolben unter Stickstoffatmosphäre mit einer 150 W Xenonbogenlampe bestrahlt. Dabei wurde der Kolben von außen mit Druckluft gekühlt,

sodass der Ansatz gerade nicht siedete. Nachdem sich ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Kolben verschlossen. Es wurde insgesamt über 9 d bestrahlt, wobei an den letzten drei Tagen je eine Mikrospatelspitze AIBN (2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)) zugegeben wurde. Die anfangs klare Reaktionsmischung wurde im Verlauf der Reaktion zunehmend trüber und dickflüssiger. Eventuell nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wurde i. Vak. entfernt und **11** quantitativ als zähflüssiges Öl erhalten. Die Vorschrift ist eine Variation einer von Joslin, Stobart et al. beschriebenen.^[94]

Elementaranalyse

gemessen	C:	73.61	H:	7.43
berechnet	C:	74.67	H:	7.28

IR (KBr) / cm^{-1} : 2103 (Si-H), 1481, 1434 (PPh).

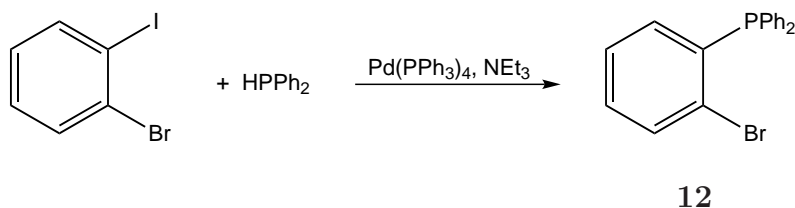
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.54\text{--}7.49$ 7.19–7.12 (m, 20H, H_{arom}), 3.98 (pseudo pt, $J = 3.37$ Hz, $J = 3.41$ 1H, Si-H) 2.11-2.05 1.65-1.55 0.80-0.65 (m, 12H), -0.07 (d, 3H, $J = 3.7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 132.9$ 128.5 128.4 (C_{arom}), 32.1 21.4 14.6 (CH_2), -6.5 (Si- CH_3) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (79 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = -11.9$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -16.6$ (s, PPh_2) ppm.

3.1.11. Synthese von (2-Bromphenyl)diphenylphosphin (**12**)



Zu einer Lösung von 14.49 g (52.8 mmol) 1-Brom-2-Iodbenzol in 95 ml Toluol wurden 9.83 g (52.8 mmol) Diphenylphosphin, 6.14 g (60.7 mmol) Triethylamin und 244 mg (0.211 mmol) Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) gegeben. Die orangefarbene Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und 15 h gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 80 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit 2x50 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit 40 ml Dichlormethan nachgewaschen, das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt und so 16.6 g (48.7 mmol, 92% Ausbeute) **12** als farbloser Feststoff erhalten.^[95]

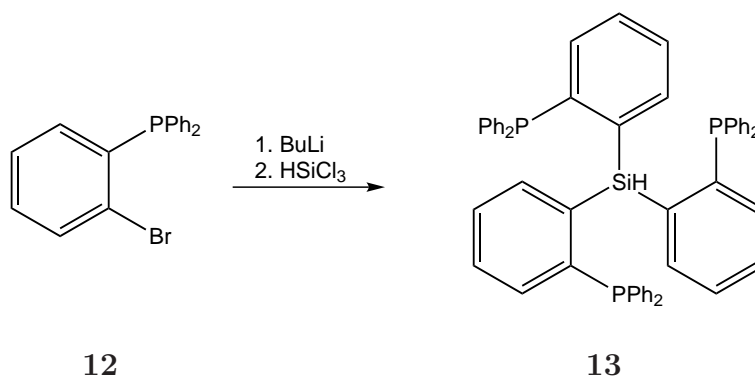
Elementaranalyse

gemessen	C: 63.55	H: 4.20
berechnet	C: 63.37	H: 4.14

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K, TMS): $\delta = 7.38\text{--}7.32$ 7.03 6.88 6.77 6.69 (m, 14H, H_{arom}) ppm.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = -4.09$ (s, PPh₂) ppm.

3.1.12. Synthese von Tris(o-(diphenylphosphino)phenyl)silan HSiP₃^{Ph} (**13**)



Eine Lösung von 9.98 g (29.3 mmol) **12** in 50 ml Diethylether wurde auf ca. -90 °C gebracht und unter Rühren langsam 11.7 ml 2.5 M (29.2 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Es wurde weitere 30 min in der Kälte gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte und trüb wurde. Anschließend wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen, wobei die Färbung schwächer wurde und weiterer Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und die lithiierte Verbindung in 100 ml Toluol aufgenommen. Die resultierende rot-braune Lösung wurde erneut auf ca. -90 °C gebracht und in der Kälte 1.33 g (9.82 mmol) Trichlorsilan zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und weitere 60 min gerührt, bevor sie in ein verschließbares PFA-Reaktionsgefäß überführt wurde. Es wurde 17 h bei 109 °C gehalten, abkühlen gelassen und die rot-orangefarbene Lösung durch eine kurze Kieselsäule filtriert um den bräunlichen Feststoff abzutrennen. Es wurde mit 50 ml Toluol nachgewaschen und das nun klare Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 3x10 ml

n-Hexan gewaschen und getrocknet. Es wurden 5.26 g (6.5 mmol, 66 % Ausbeute) **13** als farbloser Feststoff erhalten.^[96]

Elementaranalyse

gemessen	C:	80.82	H:	5.43
berechnet	C:	79.78	H:	5.33

IR (KBr) / cm^{-1} : 2170 (Si-H).

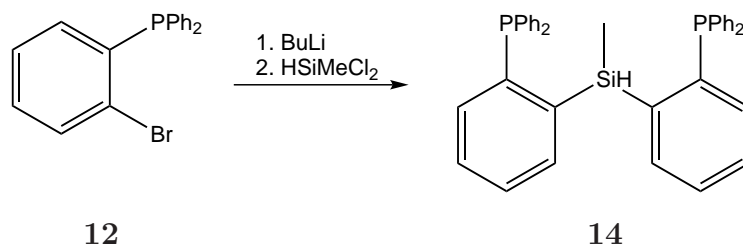
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.71\text{--}7.67$ (m, 3H, H_{arom}), 7.42–7.39 (m, 3H, H_{arom}), 7.32–7.27 (m, 12H, H_{arom}), 7.14–7.10 7.09–7.02 (m, 25H, H_{arom} , Si-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 144.88$ (d, $J = 11.7$ Hz), 143.84 (t, $J = 4.2$ Hz), 143.37 (t, $J = 4.0$ Hz), 138.22 (d, $J = 14.7$ Hz), 137.97 (d, $J = 12.9$ Hz) 134.09, 133.95 (d, $J = 19.2$ Hz), 129.80, 129.08, 128.22 (d, $J = 6.6$ Hz) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (79 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = -31.09$ (q, $J = 24.7$ Hz, SiH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -10.30$ (s, PPh_2) ppm.

3.1.13. Synthese von Bis(*o*-(diphenylphosphino)phenyl)methylsilan PSiHP (**14**)



Eine Lösung von 3.00 g (8.79 mmol) **12** in 45 ml Diethylether wurde auf ca. -90 °C gebracht und unter Rühren langsam 3.52 ml 2.5 M (8.79 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Es wurde weitere 30 min in der Kälte gerührt, wobei sich die Lösung rot-orangefarben färbte und trüb wurde. Anschließend wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen, wobei die Färbung schwächer wurde und weiterer Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und die lithiierte Verbindung in 40 ml Toluol aufgenommen. Die resultierende rot-braune Lösung wurde erneut auf ca. -90 °C gebracht und in der Kälte 506 mg (4.395 mmol) Dichlormethylsilan zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und weitere 60 min gerührt, bevor sie in ein verschließbares PFA-Reaktionsgefäß überführt wurde. Es wurde 17 h bei 95 °C gehalten, abkühlen gelassen und die orangefarbene Lösung durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert um den

farblosen Feststoff abzutrennen. Es wurde mit 20 ml Toluol nachgewaschen und das nun klare Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 3x10 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Es wurden 1.59 g (2.91 mmol, 64 % Ausbeute) **14** als farbloser Feststoff erhalten.^[96,97]

Elementaranalyse

gemessen C: 78.35 H: 5.99

berechnet C: 78.42 H: 5.69

IR (KBr) / cm^{-1} : 2142 (Si-H).

3.1.14. Herstellung und Quantifizierung von Silyllithium-Verbindungen



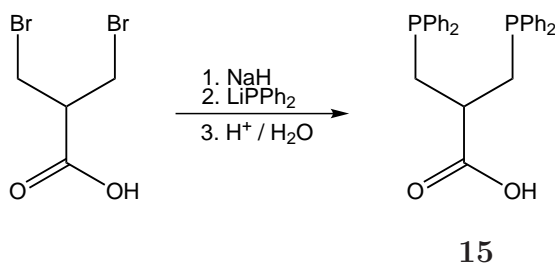
Die Herstellung von Silyllithium-Verbindungen aus Chlorsilanen wurde durch die Reaktion mit metallischem Lithium erreicht. Beispielhaft ist hier die Synthese ausgehend von Chlordimethylphenylsilan mit Lithium beschrieben:

Unter Paraffinöl gelagerte Lithiumstangen wurden mit einem Messer von der teilweise stark angelaufenen Oberfläche befreit und das Öl durch Waschen mit Hexan entfernt. Unter Hexan wurde das nun blanke Metall abgewogen und in 2–3 mm große Späne zerkleinert. 200 mg (28.8 mmol) derart behandeltes Lithium wurden mit 10 ml THF überschichtet und 600 mg (3.5 mmol) Chlordimethylphenylsilan zugegeben. In einigen Fällen zeigte eine Rotfärbung des Ansatzes die spontan einsetzende Lithiierung an. Bei ausbleibender spontaner Reaktion wurde der Ansatz vorsichtig erwärmt oder mit Ultraschall behandelt. Um eine vollständige Lithiierung des Chlorsilans zu gewährleisten, wurde der Ansatz über Nacht gerührt.

Zur Bestimmung des tatsächlichen Gehaltes der Silyllithium-Verbindung wurde das von Whitesites et al. modifizierte Verfahren der Doppeltitration angewendet (siehe Abbildung 4.7).^[98–100] Hierbei wird zuerst 1.0 ml der überstehenden roten SiLi-Lösung in 20 ml Wasser gegeben (*Titration 1*) und anschließend die Gesamtmenge entstandener Base durch Titration mit 0.1 M HCl gegen Phenolphthalein bestimmt. Bei dieser Titration wird nicht nur die gewünschte Silyllithium-Verbindung erfasst, sondern auch unvermeidbarerweise vorhandene Reste an Metallhydroxiden und Oxiden. Daher wird erneut 1.0 ml der überstehenden SiLi-Lösung entnommen und in 5 ml Dibromethan gegeben. Nach kurzem Umschwenken werden 10 ml Wasser zugegeben (*Titration 2*). Da so

ausschließlich die lithiierte Verbindung gequenchet wird, kann nun durch eine weitere Titration die Menge der Metallhydroxide und Oxide allein bestimmt werden. Die Differenz ergibt den effektiven Gehalt der Silyllithium-Verbindung.

3.1.15. Synthese von 3-Diphenylphosphino-2-(diphenylphosphinomethyl)propionsäure (**15**)



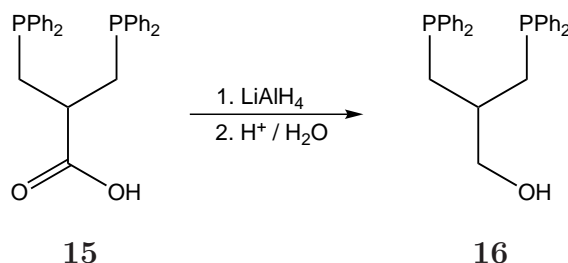
Es wurden 4.59 g (18.7 mmol) 3-Brom-2-(brommethyl)propionsäure in 40 ml THF gelöst. Unter Eiskühlung wurde eine Suspension von 451 mg (18.8 mmol) Natriumhydrid in 40 ml THF so zugegeben, dass es zu einer mäßig starken Reaktion und Schaumbildung kam. In einem weiteren Kolben wurden 6.95 g (37.3 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml THF gelöst und langsam 16.4 ml 2.5 M (41.0 mmol) *n*-BuLi in Hexan zugegeben. Die rote LiPPh₂-Lösung wurde über einen Zeitraum von 30 min zu der weiterhin gekühlten Suspension des erzeugten Carboxylats gegeben. Ein Voranschreiten der Reaktion konnte durch die immer länger dauernde Entfärbung an der Eintropfstelle beobachtet werden. Nach erfolgter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und weitere 16 h gerührt. War danach immer noch eine signifikante Färbung des Ansatzes zu erkennen, wurde für ca. 20 min refluxiert und weitere 4 h gerührt. Anschließend wurde das Volumen des Ansatzes i. Vak. auf wenige Milliliter reduziert, 70 ml Wasser zugegeben und mit verd. Salzsäure auf einen pH-Wert von 3–4 eingestellt. Es wurde mit 4x20 ml Dichlormethan extrahiert und dann die vereinigten org. Phasen mit 2x40 ml Wasser (pH-Wert von 2) gewaschen. Die org. Phase wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, durch eine kurze Kieselsäule filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde **15** als gelbliches, hochviskoses Öl erhalten und ohne weitere Charakterisierung und Bestimmung der Ausbeute eingesetzt.

Elementaranalyse

gemessen	C:	73.92	H:	6.21
berechnet	C:	73.68	H:	5.74

IR (KBr) / cm^{-1} : 1703 (COO), 1480 1433 (PPh).

3.1.16. Synthese von 3-Diphenylphosphino-2-(diphenylphosphinomethyl)propan-1-ol (**16**)



Es wurden 708 mg (18.7 mmol, 33% xs.) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diethylether suspendiert und langsam eine Lösung von 8.52 g (18.7 mmol) nicht weiter aufgereinigtem **15** in 20 ml THF so zugegeben, dass die Schaumbildung kontrollierbar war. Es wurde 60 min refluxiert und nach Abkühlen vorsichtig erst 10 ml Wasser, dann konz. HCl bis zu einem pH-Wert von 3 zugegeben. Die entstandene Suspension wurde mit 3x25 ml Dichlormethan extrahiert (*extrem langsame Phasenseparation!*) und anschließend die org. Phase mit 20 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:1–4, $R_f \approx 0.6$ –0.4) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 1.54 g (3.48 mmol, 19% Ausbeute über zwei Schritte) **16** als farbloses, hochviskoses Öl erhalten.

Elementaranalyse

gemessen	C: 75.90	H: 6.67
berechnet	C: 76.01	H: 6.38

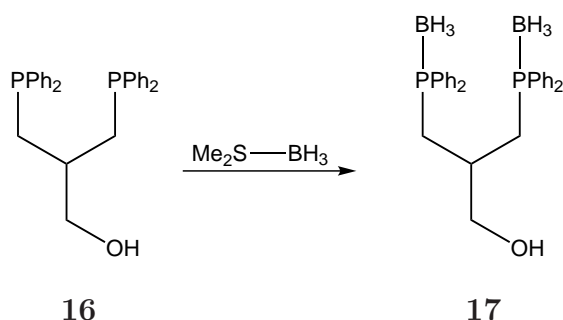
IR (ATR) / cm^{-1} : 3384 (br, OH), 1480 1432 (PPh).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.55$ –7.45 (m, 8H, H_{arom}), 7.15–7.07 (m, 12H, H_{arom}), 3.77 (d, 2H, $J = 4.9$ Hz, CH_2OH), 2.50–2.34 (pseudo dq, 4H, CH_2PPh_2), 1.92–1.80 (m, 1H, CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 133.08$ 128.50 (C_{arom}), 66.23 (CH_2OH), 36.21 (CH), 32.35 (CH_2PPh_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -21.63$ (s, PPh_2) ppm.

3.1.17. Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran-2-(diphenylphosphinoboranmethyl)propan-1-ol (**17**)



Es wurden 3.99 g (9.02 mmol) **16** in 30 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung 1.71 g (22.5 mmol, 2.5 Äquiv.) Borandimethylsulfid zugegeben. Nach Rühren über 3 h wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Borandimethylsulfid i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:3, $R_f \approx 0.25$) gereinigt. Lösungsmittelreste konnten nach längerem Trocknen i. Vak. bei 40-60 °C entfernt und so **17** quantitativ als farbloses Pulver erhalten werden.

Elementaranalyse

gemessen C: 71.50 H: 7.80

berechnet C: 71.53 H: 7.29

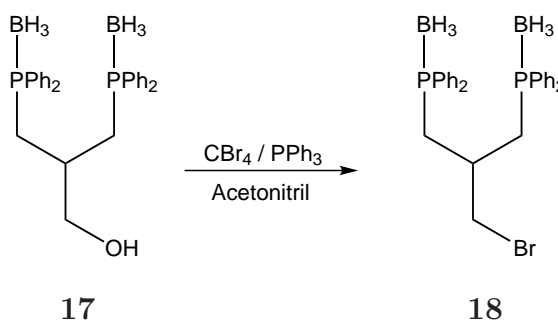
IR (ATR) / cm^{-1} : 3528 (br, OH), 2377 2344 2260 (BH_3), 1484 1435 (PPh).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.83\text{--}7.68$ (m, 8H, H_{arom}), $7.09\text{--}7.02$ (m, 12H, H_{arom}), 3.57 (d, 2H, $J = 2.8$ Hz, CH_2OH), $2.67\text{--}1.10$ (m, 11H, CH_2PPh_2 , CH , BH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 132.34$ 130.96 128.76 (C_{arom}), 64.60 (CH_2OH), 33.57 (CH), 29.11 (CH_2PPh_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -13.63$ (br s, PPh_2BH_3) ppm.

3.1.18. Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran-2-(diphenylphosphinoboranmethyl)propylbromid (18)



Es wurden 517 mg (1.1 mmol) **17** in 10 ml Acetonitril gelöst und im Gegenstrom erst 577 mg (2.2 mmol) Triphenylphosphin, dann 663 mg (2.0 mmol) Tetrabrommethan zugegeben, wobei sich der Ansatz kurzzeitig gelb färbte. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach das Lösungsmittel i. Vak. fast vollständig entfernt und der Rückstand auf eine 50 cm lange Kieselgelsäule aufgebracht. Es wurde mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat:Cyclohexan 1:6-2 chromatographiert und das Produkt mit $R_f \approx 0.3\text{--}0.4$ aufgesammelt. Wenige mg **18** konnten als farbloser Feststoff isoliert werden.^[101,102]

Elementaranalyse

gemessen	C:	64.73	H:	6.57
berechnet	C:	63.09	H:	6.24

IR (ATR) / cm^{-1} : 2378 2344 2261 (BH_3), 1484 1435 (PPh).

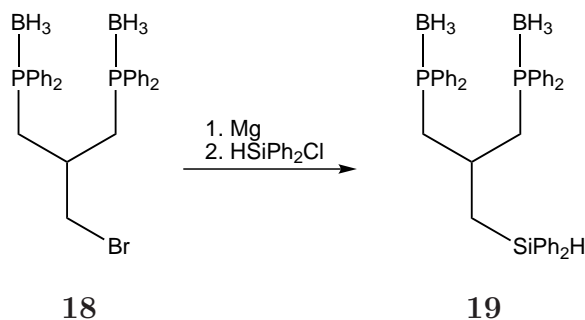
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.79\text{--}7.67$ (m, 8H, H_{arom}), 7.10–7.01 (m, 12H, H_{arom}), 3.46 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz, CH_2Br), 2.80–2.70 (m, 1H, CH), 2.65–2.40 (m, 4H CH_2PPh_2), 2.35–1.50 (br d, 6H, BH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 300 K, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): $\delta = -38.80$ (BH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 132.43$ 131.14 128.82 (C_{arom}), 41.13 (CH_2Br), 32.45 (CH), 30.82 (CH_2PPh_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -14.73$ (br s, PPh_2BH_3) ppm.

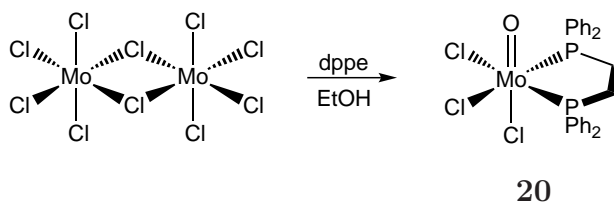
3.1.19. Versuchte Synthese von 3-Diphenylphosphinoboran-2-(diphenylphosphinoboranmethyl)propyldiphenylsilan (19)



Es wurden 100 mg (0.188 mmol) **18** in 5 ml THF gelöst und zu 6.9 mg (0.282 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml THF gegeben. Da kein Einsetzen einer Metallierungsreaktion zu erkennen war, wurden wenige Tropfen Iodethan und Dibrommethan zugegeben und 2 h bei 80 °C refluxiert wurde. Nach Abkühlen wurden 41.1 mg (0.188 mmol) Chlordiphenylsilan zugegeben, über Nacht gerührt und danach 2 h refluxiert. Nach Abkühlen wurde die Reaktion durch Zugabe weniger ml Wasser beendet und durch Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure angesäuert. Es wurde mit 3x5 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde versucht den Rückstand mittels MIR- und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Im MIR-Spektrum konnte zwar die Anwesenheit von Boran-Banden beobachtet werden, jedoch ist diese genauso unpezifisch wie die leichte Verschiebung der Si-H-Bande von 2158 cm^{-1} (HSiPh_2Cl) nach 2132 cm^{-1} , die auch durch die wässrige Aufarbeitung bedingt sein kann. Da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich der aliphatischen Protonen keine zuordenbaren Resonanzen oder Kopplungsmuster zeigt, muss davon ausgegangen werden, dass **19** nicht entstanden ist.

3.2. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden

3.2.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$ (**20**)



Es wurden 3.83 g (14.0 mmol) Molybdänpentachlorid langsam mit 6 ml Ethanol versetzt, wobei eine heftige Reaktion einsetzte. Das entstehende HCl-Gas wurde im Stickstoffstrom durch eine Waschflasche abgeleitet. Anschließend wurden 40 ml Methanol zugegeben und 10 min refluxiert, wobei der Ansatz eine grüne Farbe annahm. Es wurde eine gesättigte Lösung von 7 g (17.5 mmol) dppe in Benzol zugegeben und weitere 30 min refluxiert. Die Lösung wurde abkühlen gelassen, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgefrittet, mit je 10 ml Benzol, Ethanol und Diethylether gewaschen und danach getrocknet. Es wurden 3.68 g (6.0 mmol, 43% Ausbeute) **20** als leuchtend roter, grob kristalliner Feststoff erhalten.^[103]

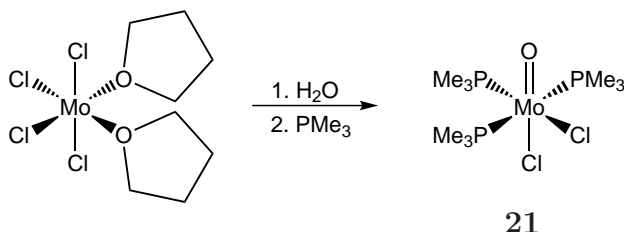
Elementaranalyse

gemessen	C:	51.46	H:	3.39	Cl:	15.9
berechnet	C:	50.64	H:	3.92	Cl:	17.3

IR (KBr) / cm^{-1} : 1485 1435 (PPh), 1099, 941, 685, 521.

RAMAN (neat) / cm^{-1} : 3063, 1587, 1574, 1001.

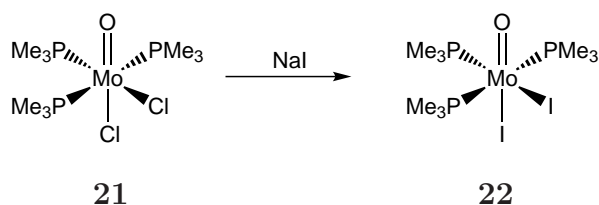
FIR (CsI) / cm^{-1} : 327, 317, 288, 267.

3.2.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**21**)

Es wurden 5.55 g (14.5 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV) in 75 ml THF suspendiert und anschließend 0.85 ml entgastes Wasser und 4.56 g (60 mmol) Trimethylphosphin zugegeben. Es wurde 4 h refluxiert, wobei der Ansatz eine blaue Farbe annahm und etwas brauner Feststoff entstand. Es wurde vom Feststoff abgefrittet und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Ethanol aufgenommen und über mehrere Tage bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei ein dunkelblauer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurden 3.68 g (9.0 mmol, 62% Ausbeute) **21** als dunkelblau-grüner Feststoff erhalten.^[104]

Elementaranalyse

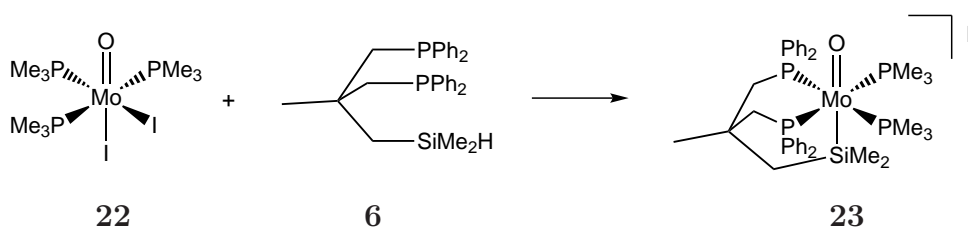
gemessen	C:	26.79	H:	7.19
berechnet	C:	26.30	H:	6.62

3.2.3. Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**22**)

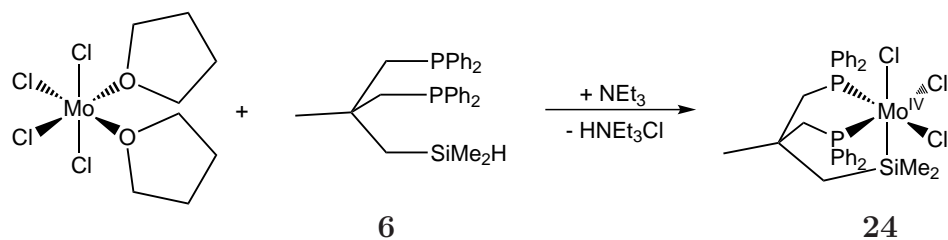
Es wurden 1.00 g (2.40 mmol) **21** in 15 ml THF gelöst und 1.82 g (12.1 mmol, 5 Äquiv.) Natriumiodid im Gegenstrom zugegeben. Es wurde 2 h bei 40 °C gerührt, wobei die Farbe sich von blau nach grün änderte. Anschließend wurde die überstehende Lösung abdekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Toluol aufgenommen und mit 15 ml Pentan überschichtet. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurde **22** als grüner Feststoff isoliert.^[104]

Elementaranalyse

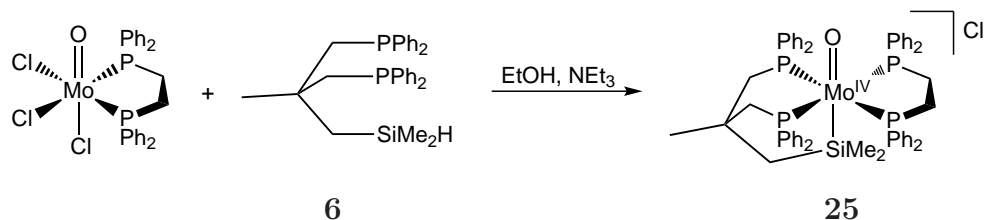
gemessen	C:	18.88	H:	4.80
berechnet	C:	18.20	H:	4.58

3.2.4. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{PMe}_3)_2(\text{SiP}_2)]\text{I}$ (**23**)

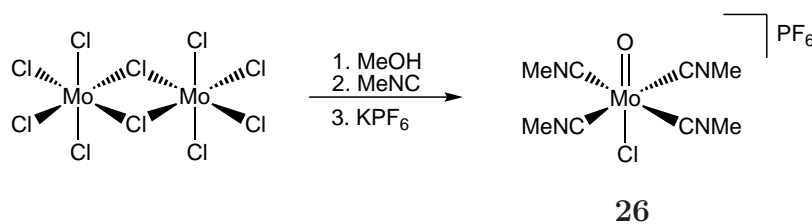
Zu 250 mg (0.50 mmol) **6** und 267 mg (0.45 mmol) **22** wurden 10 ml THF gegeben und 12 h bei RT gerührt. Es wurde mit 20 ml Pentan überschichtet und der Ansatz über Nacht stengelassen. Ein etwaiges Produkt konnte nicht isoliert werden, da sich aus der Lösung ein nicht weiter charakterisierbares Öl absetzte. Diese untypische Beobachtung lässt darauf schließen, dass der Komplex **23** nicht entstanden ist.

3.2.5. Versuchte Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2)]$ (**24**)

Es wurden 383 mg (1.0 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV) sowie 500 mg (1.0 mmol) **6** in 35 ml Benzol gelöst und auf 60 °C erwärmt. Zu der rötlichen Lösung wurden 250 μl (1.8 mmol) Triethylamin zugegeben, wobei sich die Farbe nicht änderte. Nach Rühren über 3 d war neben einer leichten Grünfärbung der Lösung ein brauner Feststoff zu erkennen. Das Volumen wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt, danach wurde mit 60 ml Pentan überschichtet, wobei ein beiger Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurde versucht das Produkt mittels Elementaranalyse und MIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die großen Abweichungen im C- und H-Wert, sowie die immer noch vorhandene Si-H-Schwingung lassen darauf schließen, dass **24** nicht entstanden ist.

3.2.6. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{dppe})(\text{SiP}_2)]\text{Cl}$ (**25**)

Zu einer Lösung aus 257 mg (0.417 mmol) $\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})$ und 250 mg (0.501 mmol) **6** in 10 ml Ethanol wurden 60 μl (0.43 mmol) Triethylamin gegeben. Nach Rühren über Nacht änderte sich die Farbe von rot nach orangefarben. Anschließend wurde durch einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Es wurde versucht den Rückstand mittels Chloridanalyse und MIR/FIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Der zu hohe Chloridwert und das teilweise Ausbleiben der Aryl-Phosphin-Banden lässt darauf schließen, dass **25** nicht entstanden ist.

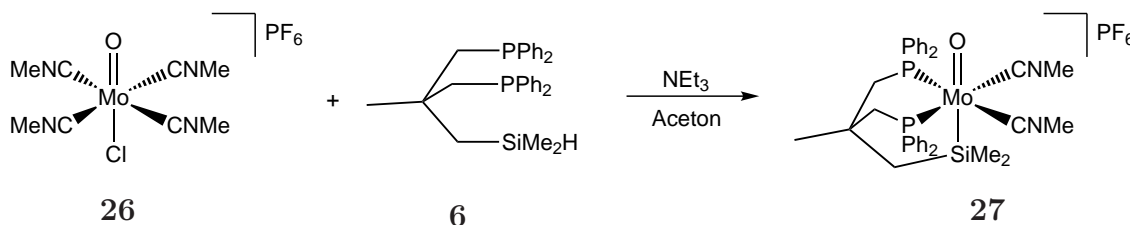
3.2.7. Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})(\text{MeNC})_4]\text{PF}_6$ (**26**)

Es wurden 1.09 g (4.00 mmol) Molybdänpentachlorid in 40 ml Methanol gelöst, wobei eine grüne Lösung entstand. Es wurden 1.35 g (32.0 mmol) Methylisonitril (**7**) zugegeben und aus der nun rot gefärbten Lösung konnte durch Zugabe von 1.34 g (7.3 mmol) Kaliumhexafluorophosphat gelöst in 20 ml Methanol **26** als violetter Feststoff ausgefällt werden. Dieser wurde abgefrittet, mit Methanol und Diethylether gewaschen und getrocknet.^[91,92]

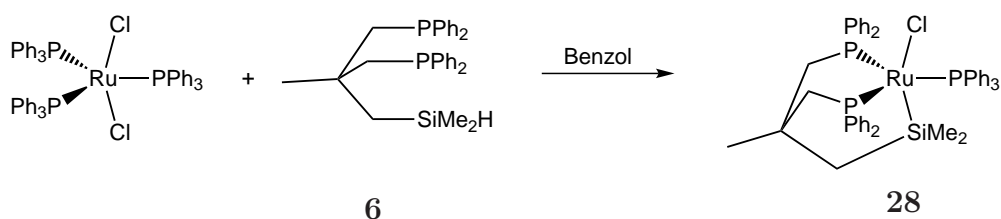
Elementaranalyse

gemessen C: 21.40 H: 1.42 N 14.96

berechnet C: 21.05 H: 2.65 N 12.27

3.2.8. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{MeNC})_2(\text{SiP}_2)]\text{PF}_6$ (**27**)

Zu einer Lösung aus 150 mg (0.40 mmol) **26** in 15 ml Aceton wurden 200 mg (0.40 mmol) HSiP_2 (**6**) gelöst in 5 ml Aceton gegeben. Da sich auch nach Rühren über Nacht keine Änderung der Farbe zeigte, wurden 0.5 ml Triethylamin zugegeben, worauf der Ansatz sich innerhalb 5 min dunkelbraun färbte. Es wurde durch Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 3 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 40 ml Pentan überschichtet. An der Phasengrenze bildete sich ein rotes Öl. Ein Feststoff konnte nicht isoliert werden, so dass darauf geschlossen werden kann, dass **27** nicht entstanden ist.

3.2.9. Versuchte Synthese von $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{SiP}_2)]$ (**28**)

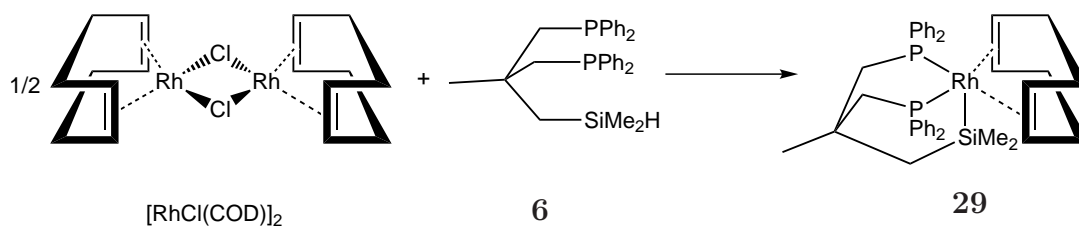
Es wurden 384 mg (0.40 mmol) Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) und 200 mg (0.40 mmol) HSiP_2 (**6**) in einem Schlenkkolben vorgelegt und in 10 ml Benzol gelöst. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, wobei er eine rote Farbe annahm. Anschließend wurde durch Celite filtriert, mit 10 ml Benzol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es wurde versucht, den Rückstand mittels MIR-, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zu charakterisieren. Das Auftauchen der Si-H-Schwingung, der zu geringe Kohlenstoffgehalt und fehlende Kopplungen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren lassen darauf schließen, dass **28** nicht entstanden ist.

Elementaranalyse

gemessen C: 59.50 H: 5.63

berechnet C: 65.65 H: 5.62

IR (KBr) / cm^{-1} : 2111 (br, Si-H).

3.2.10. Versuchte Synthese von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiP}_2)]$ (**29**)

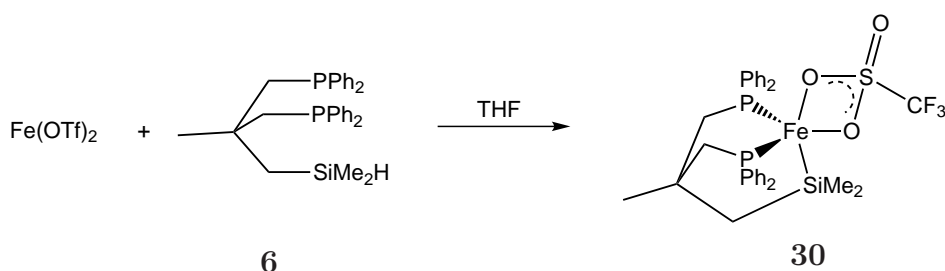
Zu einer Lösung von 98.6 mg (0.20 mmol) Di- μ -chlorobis(1,5-cyclooctadien)dirhodium(I) ($[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$) in 7.5 ml THF wurden 200 mg (0.40 mmol, 1 Äquiv.) HSiP_2 (**6**) gelöst in 7.5 ml THF gegeben, wobei die Farbe von hellorangefarben nach rot-braun umschlug. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und mit 20 ml Pentan ein rot-brauner Feststoff ausgefällt, abgefrittet und getrocknet. Es wurde versucht, diesen mittels MIR-, NMR-Spektroskopie, Elementar- und

Chloridanalyse zu charakterisieren. Fehlende Kopplungen und untypische Lagen der Resonanzen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren, sowie das Ausbleiben einer Si-H-Bande in Verbindung mit einem signifikanten Chloridgehalt lassen darauf schließen, dass **29** nicht entstanden ist.

Elementaranalyse

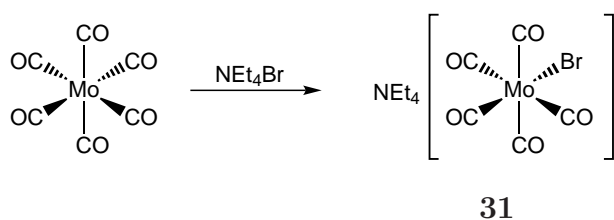
gemessen	C:	58.44	H:	6.19	Cl	6.58
berechnet	C:	66.47	H:	6.15	Cl	0

3.2.11. Versuchte Synthese von $[\text{Fe}(\text{OTf})(\text{SiP}_2)]$ (**30**)



Es wurden 100 mg (0.20 mmol) HSiP_2 (**6**) und 70 mg (0.20 mmol) Eisen(II)triflat in 10 ml THF gelöst, wobei sich der Ansatz sehr dunkel färbte. Es wurde über Nacht gerührt, wonach der Ansatz rot-braun gefärbt war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und versucht, den Rückstand mittels MIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Das gänzliche Ausbleiben von Aryl-Phosphin-Banden im MIR-Spektrum lässt darauf schließen, dass **30** nicht entstanden ist.

3.2.12. Synthese von $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (**31**)



Es wurden 5.00 g (18.9 mmol) Hexacarbonylmolybdän(0) und 3.00 g (14.2 mmol) Tetraethylammoniumbromid mit 100 ml Monoglyme (1,2-Dimethoxyethan) versetzt und zum Rückfluss erwärmt. Da die CO-Entwicklung zu schwach war, um daran den Reaktionsfortschritt zu erkennen, wurde 2 h bei $96\text{ }^\circ\text{C}$ refluxiert, wobei sich ein brauner Feststoff bildete und ein gelber Überstand. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat mit

60 ml Hexan überschichtet, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgefrittet, mit 2x10 ml Hexan gewaschen und getrocknet. Es wurden 5.72 g (12.7 mmol, 89% Ausbeute) **31** als gelber Feststoff erhalten.^[105]

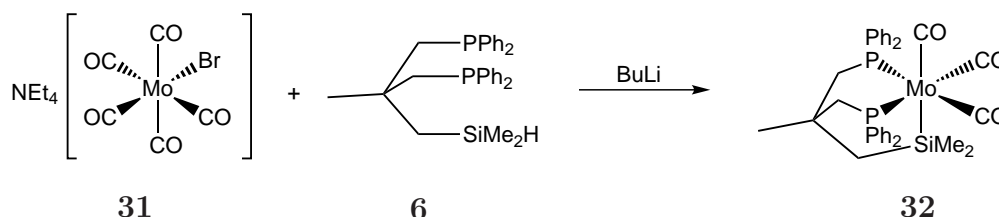
Elementaranalyse

gemessen C: 35.00 H: 4.52 N 3.14

berechnet C: 35.07 H: 4.66 N 3.20

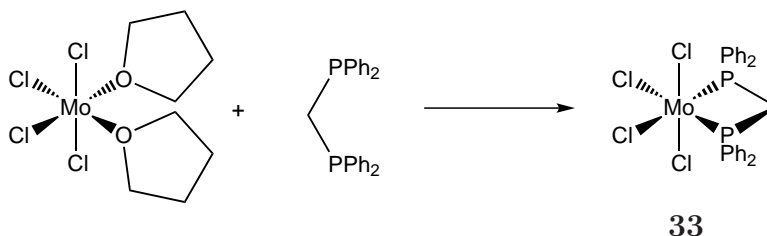
IR (KBr) / cm^{-1} : 2069, 1906, 1869 (CO).

3.2.13. Versuchte Synthese von $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SiP}_2)]$ (**32**)



Zu einer Lösung von 178 mg (0.40 mmol) **31** in 10 ml THF wurden 200 mg (0.40 mmol) HSiP_2 (**6**) gelöst in 5 ml THF und anschließend 0.16 ml 2.5 M (0.40 mmol) *n*-Buli in Hexan gegeben, wobei der gelbliche Ansatz sich leicht trübte. Es wurde 3 h bei 90 °C gerührt und nach dem Abkühlen durch einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und in ca. 1 ml THF aufgenommen. Durch Überschichten mit 30 ml Hexan wurde ein hellgelber Feststoff ausgefällt. Es wurde versucht, den Feststoff mittels MIR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse zu charakterisieren. Zwar zeigt das MIR-Spektrum wie erwartet drei CO-Banden, jedoch weicht der gemessene Kohlenstoffgehalt extrem stark vom erwarteten ab. Eine Vielzahl nicht zuordenbarer Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie stark verbreiterte Linien im ^1H -NMR-Spektrum, lassen darauf schließen, dass **32** eventuell entstanden, aber nicht isolierbar ist.

3.2.14. Synthese von $[\text{MoCl}_4(\text{dppm})]$ (**33**)



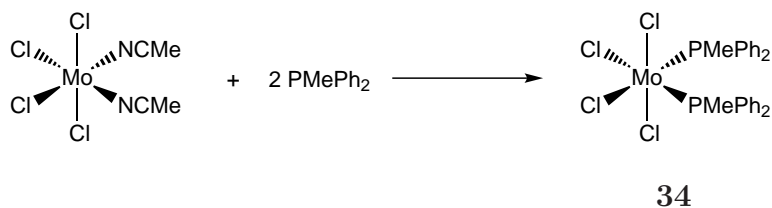
Es wurden 1.54 g (4.0 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan in 50 ml Benzol gelöst und im Gegenstrom 1.53 g (4.0 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV) zugegeben. Es wurde 3 h bei 95 °C refluxiert, wobei sich die Farbe von orangefarben-braun nach orangefarben änderte. Beim Abkühlen der Lösung fiel ein gelb-orangefarbener Feststoff aus. Dieser wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurden 2.14 g (3.44 mmol, 86% Ausbeute) **33** als gelb-orangefarbener Feststoff isoliert.^[106]

Elementaranalyse

gemessen C: 48.66 H: 3.48

berechnet C: 48.26 H: 3.56

IR (KBr) / cm^{-1} : 3055 2984 2926 (CH), 1484 1436 (PPh).

3.2.15. Synthese von $[\text{MoCl}_4(\text{PMePh}_2)_2]$ (**34**)

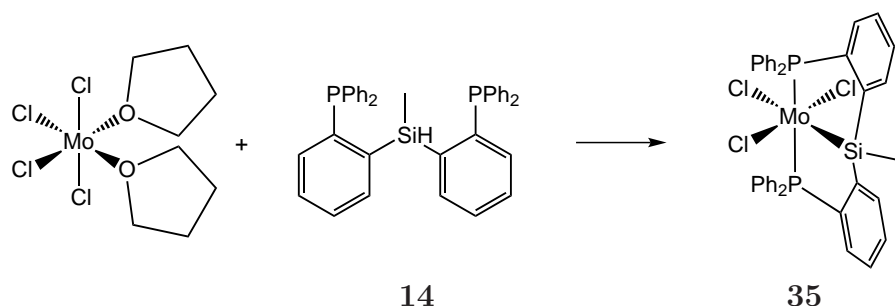
Es wurden 5.10 g (25.5 mmol) Methyldiphenylphosphin und 2 g (5.75 mmol) Tetrachlorobis(acetonitril)molybdän(IV) vorgelegt und mit 25 ml Dichlormethan versetzt. Die resultierende braune Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach dunkelrot änderte. Das Volumen wurde i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgefrittet, mit 5 ml kaltem Dichlormethan und anschließend 5 ml *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Es wurden 1.26 g (1.97 mmol, 69% Ausbeute) **34** als dunkelroter Feststoff erhalten.^[107]

Elementaranalyse

gemessen C: 48.89 H: 4.15

berechnet C: 48.93 H: 4.11

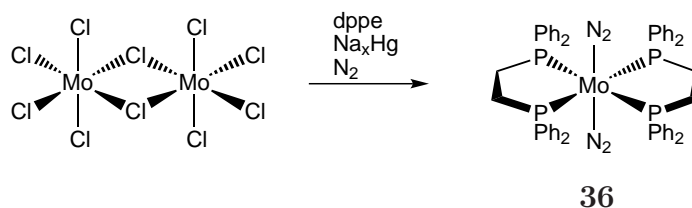
IR (KBr) / cm^{-1} : 3052 (CH), 1486 1434 (PPh).

3.2.16. Versuchte Synthese von $[\text{MoCl}_4(\text{PSiP})]$ (**35**)

Es wurden 500 mg (0.882 mmol) PSiHP (**14**) gelöst in 10 ml Dichlormethan zu einer Suspension von 337 mg (0.882 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV) in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die anfänglich hellrote Suspension färbte sich innerhalb 2 h dunkelrot. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Charakterisierung des grauen Rückstands gestaltete sich extrem schwierig. Da sich durch die Eliminierung von Chlorwasserstoff der C- bzw. H-Gehalt nur geringfügig ändert, kann die Elementaranalyse hier kaum Aufschluss auf die molekulare Zusammensetzung des Materials geben. Ebenso gibt es keine gruppenspezifischen Schwingungen im MIR-Bereich. Allein eine Abnahme der Intensität der Si-H-Bande konnte beobachtet werden. Verschiedene Kristallisationsversuche lieferten stets farblose Pulver, die keine nennenswerten Aryl-Phosphin-Banden mehr enthielten, so dass **35** nicht isoliert werden konnte.

Elementaranalyse

gemessen	C: 55.54	H: 4.64
berechnet	C: 57.87	H: 4.07
Addition der Edukte	C: 56.97	H: 5.10

3.2.17. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**36**)

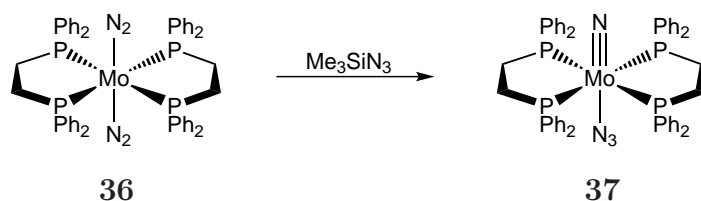
Zu 140 ml THF wurden über einen Umfüllbogen vorsichtig 2.0 g (7.3 mmol) Molybdän-pentachlorid gegeben. Das entstehende Gas wurde ausgetrieben und 7.00 g (17.5 mmol) dppe gelöst in möglichst wenig THF zugegeben. Die Suspension wurde in einen Kolben

überführt, der 3.33 g Natrium gelöst in 30 ml Quecksilber enthält. Es wurde über Nacht unter leichtem Stickstoffstrom gerührt, wobei der Ansatz eine dunkelorange-farbene Farbe annahm. Es wurde vom Amalgam abdekantiert und die organische Phase durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Volumen auf ca. 30 ml eingengt, mit 40 ml Methanol überschichtet und über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stengelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde kalt abgefrittet und getrocknet. Es wurden 4.9 g (5.2 mmol, 71% Ausbeute) **36** als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten.^[108]

Elementaranalyse

gemessen	C:	66.56	H:	5.26	N:	3.78
berechnet	C:	65.83	H:	5.10	N:	5.91

IR (KBr) / cm^{-1} : 3054 (CH), 2037 1973 (NN), 1482 1432 (PPh).

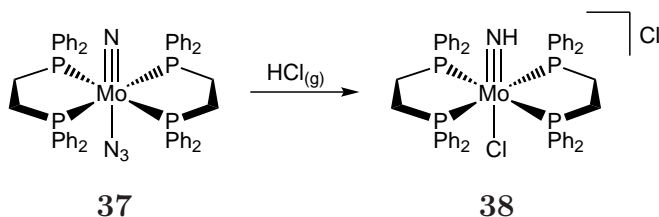
3.2.18. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$ (37**)**


Zu einer Lösung von 949 mg (1.0 mmol) **36** in 75 ml THF wurden 464 mg (4.0 mmol) Trimethylsilylazid gegeben und 4 h bei $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ refluxiert. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml Diethylether und 60 ml Pentan zugegeben und der Ansatz über mehrere Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurden 240 mg (0.25 mmol, 25% Ausbeute) **37** als beiger Feststoff erhalten.^[109]

Elementaranalyse

gemessen	C:	65.21	H:	5.55	N:	5.73
berechnet	C:	65.83	H:	5.10	N:	5.91

IR (KBr) / cm^{-1} : 3050 (CH), 2052 (N_3), 1484 1434 (PPh).

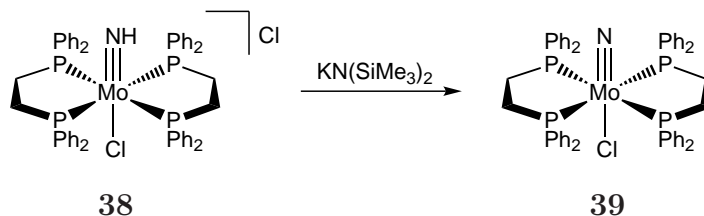
3.2.19. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NH})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ (**38**)

Eine Lösung von 1.37 g (1.44 mmol) **37** in 50 ml Dichlormethan wurde in einem Bad aus flüssigem Stickstoff eingefroren und die Apparatur evakuiert. Ein über einen geschlossenen Hahn verbundener 100 ml-Tropftrichter wurde mit Chlorwasserstoff beschickt bis Raumdruck erreicht wurde. Durch Öffnen des Hahns zum Reaktionskolben wurden so portionsweise ca. 100 ml HCl-Gas auf die erstarrte Dichlormethanlösung aufgefroren. Dieser Vorgang wurde insgesamt sieben Mal durchgeführt. Danach wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Dabei wurde der Reaktionskolben unter leichtem Überdruck gehalten und sobald möglich der Ansatz gerührt. Die nun rote Lösung wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und in möglichst wenig Methanol aufgenommen. Es wurde mit je 10 ml Diethylether und Pentan überschichtet und nach Kristallisation über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der entstandene Feststoff abgefrittet und getrocknet. Die Abwesenheit der Azid-Bande im MIR-Spektrum zeigte die Vollständigkeit der Umsetzung an. Es wurden 1.13 g (1.15 mmol, 80% Ausbeute) **38** als roter Feststoff erhalten.^[109]

Elementaranalyse

gemessen	C:	61.43	H:	5.25	N	1.49
berechnet	C:	66.21	H:	5.24	N	1.48

IR (KBr) / cm^{-1} : 3042 (CH), 1484 1433 (PPh).

3.2.20. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ (**39**)

Zu einer Lösung von 879 mg (0.898 mmol) **38** in 40 ml Toluol wurden 2.39 g (1.796 mmol) einer 15 %igen Suspension von Kaliumhexamethyldisilazid in Toluol ge-

geben, wobei sich die Farbe von rot nach gelb änderte. Die nach Rühren über Nacht braune Lösung wurde durch Celite filtriert, um überschüssige Base zu entfernen. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Es wurden 592 mg (0.628 mmol, 70% Ausbeute) **39** als hellgelber Feststoff erhalten.^[110]

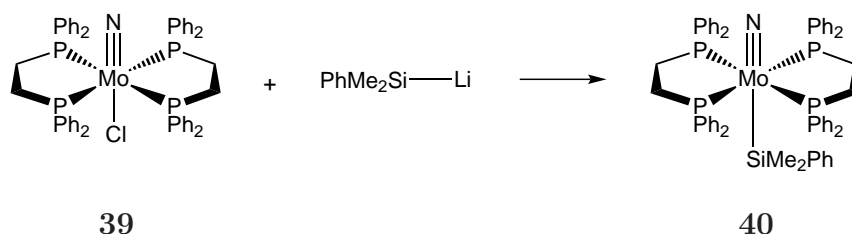
Elementaranalyse

gemessen C: 66.02 H: 5.31 N 1.46 Cl 3.82

berechnet C: 66.28 H: 5.13 N 1.49 Cl 3.76

IR (KBr) / cm^{-1} : 3071 3049 (CH), 1484 1427 (PPh).

3.2.21. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{dppe})_2]$ (**40**)



Eine Suspension von 200 mg (0.212 mmol) **39** in 10 ml Toluol und 10 ml THF wurde auf $-28\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Die Silyllithium-Spezies wurde wie in 3.1.14 beschrieben vorbereitet und in der Kälte 0.424 mmol Dimethylphenylsilyllithium gelöst in THF zugegeben. Der trübe, rot-braune Ansatz wurde auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Die nun klare, gelbe Lösung wurde durch Celite filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in ca. 5 ml Toluol aufgenommen. Es wurde mit 15 ml Pentan überschichtet und über 72 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefrittet und getrocknet. Es wurde versucht, den erhaltenen gelblichen Feststoff mittels MIR, FIR, Elementar- und Chloridanalyse zu charakterisieren. Die Abwesenheit von Banden, die auf Mo-Cl-Schwingungen hindeuten könnten, und der deutlich zu hohe Chloridgehalt lassen vermuten, dass **40** nicht entstanden ist. Ein weiteres Problem stellte die äußerst schlechte Reproduzierbarkeit der vorausgehenden Lithierungsreaktion dar.

Elementaranalyse

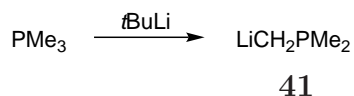
gemessen C: 43.85 H: 4.03 N 0.84 Cl 5.68

berechnet **40** C: 69.16 H: 5.71 N 1.34 Cl 0

berechnet **39** C: 66.28 H: 5.13 N 1.49 Cl 3.76

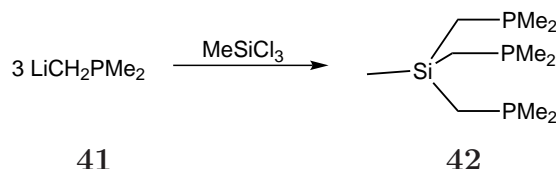
3.3. Siliciumzentrierte Phosphin-Liganden

3.3.1. Synthese von Dimethylphosphinomethylithium $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ (41)



In der Glovebox wurden in einem Schlenkkolben 5.00 g (65.7 mmol) Trimethylphosphin vorgelegt und tropfenweise 43.8 ml 1.5 M (65.7 mmol) *t*-BuLi in Pentan zugegeben. Der leicht gelbliche Ansatz wurde im abgeschlossenen Kolben 7 d bei Raumtemperatur mit einem Glasrührfisch gerührt. Bereits nach wenigen Stunden trat eine Trübung ein. Nach einigen Tagen führte der extrem feine Feststoff zu einer milchigen Konsistenz des Ansatzes. Durch heftiges Rühren am Ende der Reaktionsdauer wurde eine möglichst homogene Suspension erzeugt, die mit einer D4-Fritte abgefrittet wurde. Der Feststoff wurde mit 3x10 ml Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Sowohl das Filtrat als auch der Feststoff sind pyrophor und neigen zu heftigsten Reaktionen beim Neutralisieren der Rückstände an den verwendeten Geräten! Aus diesem Grund musste auch auf eine Charakterisierung verzichtet werden. Es wurden 3.94 g (48.0 mmol, 73% Ausbeute) **41** als farbloser, extrem feiner und statisch leicht aufladbarer Feststoff erhalten.^[111]

3.3.2. Synthese von Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan SiP_3 (42)



Es wurden 2.5 g (30.5 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ (**41**) in 30 ml Diethylether suspendiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und dann tropfenweise 1.49 g (10.2 mmol) Trichlormethylsilan zugegeben. Nach 30 min wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Es wurde über Nacht gerührt, anschließend vom entstandenen Lithiumchlorid abfiltriert und mit 5 ml Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. auf ein Volumen von wenigen ml reduziert. Aus dem Rückstand wurden bei 0.4 mbar und $90\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ Kopf temperatur 1.77 g (6.6 mmol, 65% Ausbeute) **42**

destilliert.^[111–113] Auf Grund der extrem hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde auf die Durchführung einer Elementaranalyse und IR-Spektroskopie verzichtet.

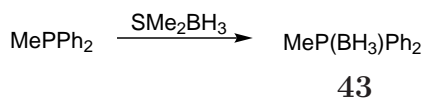
^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 1.00$ (d, $J = 3.4$ Hz, 18H, PCH_3), 0.76 (d, $J = 1.6$ Hz, 6H, CH_2), 0.30 (pseudo q, $J = 0.7$ Hz, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 19.26$ (ddd, $J = 30.2$ Hz, $J = 5.5$ Hz $J = 4.2$ Hz, CH_2), 17.99 (m, PMe_3), -0.14 (q, $J = 4.8$ Hz, SiCH_3) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = -0.3$ (SiCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -54.82$ (s, PMe_2) ppm.

3.3.3. Synthese von Methyldiphenylphosphinoboran $\text{MeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ (43)



Es wurden in der Glovebox zu 4.0 g (20 mmol) Methyldiphenylphosphin 1.52 g (20 mmol) Borandimethylsulfid gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Ethylacetat:Cyclohexan 1:4, $R_f \approx 0.6$) gereinigt. Es wurden 3.81 g (17.8 mmol, 89% Ausbeute) **43** als klares Öl erhalten.^[114,115]

Elementaranalyse

gemessen C: 65.34 H: 7.05

berechnet C: 72.94 H: 7.53

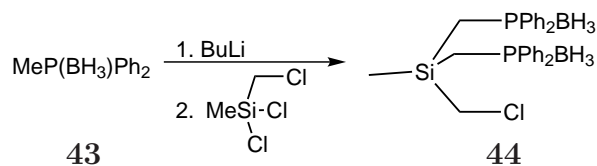
IR (ATR) / cm^{-1} : 3056 (CH), 2373 2337 2257 (BH_3), 1484 1436 (P-C).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 7.69$ –7.63 (m, 4H, H_{arom}), 7.53–7.43 (m, 6H, H_{arom}), 1.86 (d, $J = 10.1$ Hz, 3H, CH_3), 0.94 (q, $J = 95.9$ Hz, 3H, BH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 131.7$ (d, $J = 9.5$ Hz, C_{arom}), 131.1 (d, $J = 2.5$ Hz, C_{arom}), 130.7 (d, $J = 56.0$ Hz, C_{arom}), 128.8 (d, $J = 10.0$ Hz, C_{arom}), 11.5 (d, $J = 40.3$ Hz, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 9.59$ (q, $J_{\text{PB}} = 57.2$ Hz, $\text{MeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$) ppm.

3.3.4. Versuchte Synthese von Bis((diphenylphosphinoboran)-methyl)(chlormethyl)methylsilan (**44**)

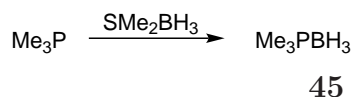


Es wurden 3.75 g (17.5 mmol) Methyldiphenylphosphinoboran (**43**) in 20 ml THF gelöst und auf -10 °C gekühlt. In der Kälte wurden 7 ml 2.5 M (17.5 mmol) *n*-BuLi in Hexan über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Es wurde 30 min in der Kälte gerührt, danach 3 h bei Raumtemperatur. Der Ansatz wurde auf -30 °C gebracht und 1.43 g (8.75 mmol) Dichlor(chlormethyl)methylsilan gelöst in 5 ml THF zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und über Nacht rühren gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbliche Rückstand mit 5 ml Toluol trituriert. Es wurde vom ungelösten Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Ethylacetat 4:1, $R_f \approx 0.3$) gereinigt. Es wurde versucht die Substanz mittels Elementar- und Chloridanalyse, MIR- und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Der stark abweichende Chloridgehalt, unstimmmige Kopplungsmuster und fehlende Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum sowie extrem verarbeitete und unzuordenbare Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum lassen darauf schließen, dass **44** nicht entstanden ist. Die Vorschrift ist eine Variation der von Imamoto et al. beschriebenen.^[116–118]

Elementaranalyse

gemessen	C:	70.65	H:	8.11	Cl:	3.22
berechnet	C:	68.84	H:	6.80	Cl:	6.84

3.3.5. Synthese von Trimethylphosphinoboran Me_3PBH_3 (**45**)



Es wurden 5.00 g (65.7 mmol) Trimethylphosphin in 15 ml Dichlormethan gelöst und bei -20 °C 4.99 g (65.7 mmol) Borandimethylsulfid zugegeben. Bei der Zugabe nahm der Ansatz eine orangefarbene Farbe an. Es wurde 60 min in der Kälte gerührt, dann auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und weitere 60 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das zurückgebliebene orangefarbene Rohprodukt wurde durch

Sublimation bei 1 mbar und 50-70 °C gereinigt. Es wurden 5.21 g (58.5 mmol, 89% Ausbeute) **45** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.^[119]

Elementaranalyse

gemessen C: 40.32 H: 13.74

berechnet C: 40.07 H: 13.45

IR (ATR) / cm^{-1} : 2981 2915 (CH), 2358 2257 2206 (BH_3), 1423 (P-C).

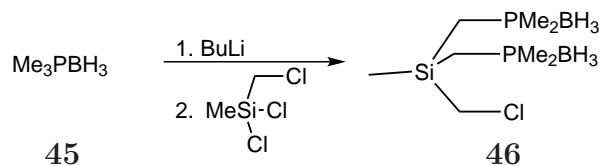
^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 1.29$ (d, $J = 10.7$ Hz, 9H, PCH_3), 0.42 (dq, $J_{\text{PH}} = 16.1$ Hz, $J_{\text{BH}} = 94.8$ Hz, 3H, BH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): $\delta = -37.49$ (d, $J_{\text{BP}} = 63.3$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 12.61$ (d, $J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -1.22$ (q, $J_{\text{PB}} = 126.4$ Hz) ppm.

3.3.6. Synthese von Bis((dimethylphosphinoboran)methyl)-(chloromethyl)methylsilan (**46**)



Es wurden 2.32 g (26.1 mmol, 1 Äquiv.) Trimethylphosphinoboran (**45**) in 40 ml THF gelöst, auf 0 °C gebracht und 13.05 ml 2.5 M (32.6 mmol, 1.25 Äquiv.) *n*-BuLi in Hexan über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Es wurde 2 h in der Kälte gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf -78 °C gebracht und 1.8 g (11 mmol, 0.42 Äquiv.) Dichlor(chlormethyl)methylsilan gelöst in 5 ml THF zugegeben, wobei sich die Lösung gelblich färbte. Das Kältebad wurde entfernt und der Ansatz langsam aufwärmen gelassen, danach noch weitere 2 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 ml Wasser gequencht, mit Ammoniumchlorid-Lösung ein neutraler pH-Wert eingestellt, mit 2x10 ml Diethylether und 2x10 ml Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und die org. Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan 1:1.5-4, $R_f \approx 0.5$) gereinigt. Es wurden 673 mg (2.49 mmol, 23% Ausbeute) **46** als farbloser Feststoff erhalten.^[120,121]

Elementaranalyse

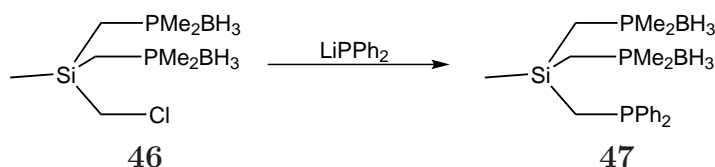
gemessen	C:	37.71	H:	10.52
berechnet	C:	35.53	H:	10.06

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 3.10$ (s, 2H, CH_2Cl), 1.36 (dd, $J = 3.7$ Hz, $J = 10.3$ Hz, 12H, PCH_3), 1.30 (dd, $J = 14.3$ Hz, $J = 16.3$ Hz, 4H, CH_2PMe_2), 0.9–0.1 (q, $J \approx 95$ Hz, 6H, BH_3), 0.48 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 30.2$ (t, $J = 2.8$ Hz, CH_2Cl), 15.0 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 38.2$ Hz, PCH_3), 11.8 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 23.4$ Hz, CH_2PMe_2), -2.9 (t, $J = 1.3$ Hz, SiCH_3) ppm.

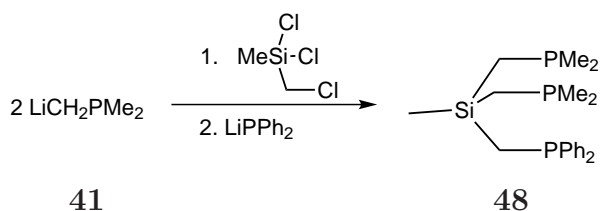
$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 3.31$ (q, $J_{PB} = 124.1$ Hz) ppm.

3.3.7. Versuchte Synthese von Bis((dimethylphosphinoboran)-methyl)((diphenylphosphino)methyl)methylsilan (**47**)



Es wurden 673 mg (2.49 mmol) **46** in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gebracht. In einem zweiten Kolben wurde aus 463 mg (2.49 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml THF durch Zugabe von 1.0 ml 2.5 M (2.5 mmol) *n*-BuLi in Hexan eine Lithiumdiphenylphosphid-Lösung hergestellt, die in der Kälte zum Alkylchlorid getropft wurde. Der Ansatz wurde 60 min gerührt, dann auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und über Nacht weiter gerührt. Durch Zugabe von 20 ml Wasser wurde die Reaktion gequencht, anschließend mit 3x5 ml Diethylether und 3x5 ml Dichlormethan extrahiert, die org. Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und danach wurde versucht den Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan 1:1–4, $R_f \approx 0.3$) zu reinigen. Über die begleitende Dünnschichtchromatographie konnten viele fluoreszierende (also arylphosphinhaltige) Verunreinigungen beobachtet werden, die nur zum Teil abgetrennt werden konnten. NMR-spektroskopisch konnte zwar die Bildung von **47** vermutet werden, jedoch scheint die Verbindung eine C-P-Bindungsspaltung einzugehen und kann daher nur zusammen mit u. a. Methyl-diphenylphosphin erhalten werden. Desweiteren lässt das ^{31}P -NMR-Spektrum darauf schließen, dass zu großen Teilen das Edukt nicht umgesetzt wurde.

3.3.8. Synthese von Bis(dimethylphosphinomethyl)(diphenylphosphinomethyl)methylsilan $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (**48**)



Es wurden 1.21 g (14.8 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ (**41**) in 30 ml Diethylether suspendiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und dann tropfenweise 1.206 g (7.375 mmol) Dichlor(chlormethyl)methylsilan zugegeben. Der Ansatz wurde 4 h unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, wobei er langsam immer klarer wurde. Anschließend wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Lithiumdiphenylphosphid tropfenweise hinzugegeben. Diese wurde zuvor durch die Zugabe von 2.95 ml 2.5 M (7.375 mmol) *n*-BuLi in Hexan zu 1.373 g (7.376 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml THF hergestellt. Nach vollendeter Zugabe wurde die Temperatur weitere 3 h zwischen -50 und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Es wurde über Nacht weiter gerührt und über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Der Ansatz wurde auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt, dann 20 ml Diethylether zugegeben. Es wurde vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgefrittet, mit 3x10 ml Diethylether nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand wurde **48** als hochviskoses, farbloses Öl in hoher Reinheit erhalten.

Elementaranalyse

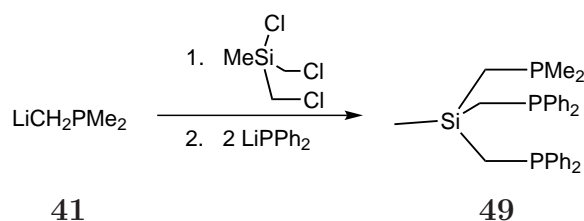
gemessen C: 58.13 H: 7.76

berechnet C: 61.21 H: 7.96

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 7.39\text{--}7.34$ (m, 4H, H_{arom}), $7.22\text{--}7.17$ (m, 6H, H_{arom}), 1.42 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H, CH_2PPh_2), 0.88 (t, $J = 2.8$ Hz, 12H, PCH_3), 0.51 (pseudo dd, $J = 2.1$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 4H, CH_2PMe_2), -0.11 (pseudo td, $J = 0.76$ Hz, $J = 0.78$ Hz, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -22.16$ (t, $J = 4.5$ Hz, 1P, PPh_2), -54.17 (d, $J = 4.5$ Hz, 2P, PMe_2) ppm.

3.3.9. Synthese von Bis(diphenylphosphinomethyl)(dimethylphosphinomethyl)methylsilan $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ (**49**)



Es wurden 554 mg (6.76 mmol) $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ (**41**) in 10 ml Diethylether suspendiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und dann tropfenweise 1.20 g (6.76 mmol) Bis(chlormethyl)methylchlorosilan zugegeben. Der Ansatz wurde 4 h unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, wobei er langsam immer klarer wurde. Anschließend wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Lithiumdiphenylphosphid tropfenweise hinzugegeben. Diese wurde zuvor durch die Zugabe von 5.41 ml 2.5 M (13.5 mmol) *n*-BuLi in Hexan zu 2.517 g (13.52 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml THF hergestellt. Nach vollendeter Zugabe wurde die Temperatur weitere 3 h zwischen -50 und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Es wurde über Nacht weiter gerührt und über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Der Ansatz wurde auf ein Volumen von wenigen Millilitern eingengt, dann 20 ml Diethylether zugegeben. Es wurde vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgefrittet, mit 3x10 ml Diethylether nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand wurde **49** als hochviskoses, braunes Öl erhalten.

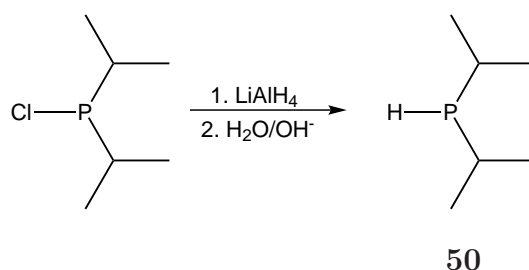
Elementaranalyse

gemessen	C:	66.20	H:	6.68
berechnet	C:	69.75	H:	6.83

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 7.57\text{--}7.52$ (m, 8H, H_{arom}), $7.17\text{--}7.10$ (m, 12H, H_{arom}), 1.53 (s, 4H, CH_2PPh_2), 0.95 (pseudo dd, $J = 0.9\text{ Hz}$, $J = 3.1\text{ Hz}$, 6H, PCH_3), 0.61 (d, $J = 2.3\text{ Hz}$, 2H, CH_2PMe_2), 0.08 (m_c , 3H, SiCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -22.25$ (d, $J = 4.0\text{ Hz}$, 2P, PPh_2), -55.63 (t, $J = 4.0\text{ Hz}$, 1P, PMe_2) ppm.

3.3.10. Synthese von Diisopropylphosphin (50)

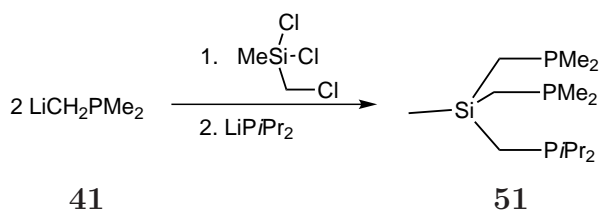


Es wurden 5.00 g (32.8 mmol) Chlordiisopropylphosphin in 10 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C tropfenweise zu einer Suspension aus 1.24 g (32.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml Diethylether gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden vorsichtig 1.24 ml Wasser und 1.24 ml 15 proz. NaOH zugegeben. Es wurde vom Hydrolysat abgefrittet und mit 3x15 ml Diethylther nachgewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden i. Vak. auf wenige Milliliter eingengt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Nach dem Abdestillieren weniger Tropfen einer etherischen Mischfraktion gingen bei einer Kopftemperatur von 123 °C 1.40 g (11.8 mmol, 36 % Ausbeute) **50** als klare, farblose Flüssigkeit über.^[122]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 2.78 (br s, 1H, PH), 1.90 (dsept, J = 2.0 Hz, J = 6.9 Hz, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.03 (dd, J = 7.0 Hz, J = 13.2 Hz, 12H, PCH(CH₃)₂) ppm.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = -15.52 (s, 1P, P*i*Pr₂) ppm.

3.3.11. Synthese von Bis(dimethylphosphinomethyl)(diisopropylphosphinomethyl)methylsilan SiP₂^{Me}PⁱPr (51)



Es wurden 1.804 g (22.0 mmol) LiCH₂PMe₂ (**41**) in 40 ml Diethylether suspendiert, auf -80 °C gebracht und dann tropfenweise 1.799 g (11.0 mmol) Bis(chlormethyl)methylchlorosilan zugegeben. Der Ansatz wurde 4 h unter -50 °C gehalten, wobei er langsam

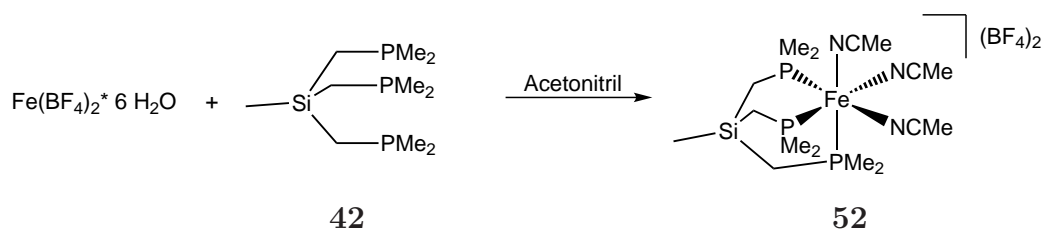
immer klarer wurde. Anschließend wurde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Lithiumdiisopropylphosphid tropfenweise hinzugegeben. Diese wurde zuvor durch die Zugabe von 4.4 ml 2.5 M (11.0 mmol) *n*-BuLi in Hexan zu 1.30 g (11.0 mmol) Diisopropylphosphin (**50**) in 20 ml THF hergestellt. Nach vollendeter Zugabe wurde die Temperatur weitere 3 h zwischen -50 und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Es wurde über Nacht weiter gerührt und über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Der Ansatz wurde auf ein Volumen von wenigen Millilitern eingengt, dann 20 ml Diethylether zugegeben. Es wurde vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgefrittet, mit 3x15 ml Diethylether nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand wurden 3.2 g (9.9 mmol, 90 % Ausbeute) **51** als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 300 K, TMS): $\delta = 1.59$ (dsept, $J = 1.0\text{ Hz}$, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (pseudo ddd, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (pseudo d, 12H, PCH_3), 0.75 (pseudo dd, $J = 1.8\text{ Hz}$, $J = 4.6\text{ Hz}$, 4H, CH_2PMe_2), 0.69 (d, $J = 3.7\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$), 0.29 (q, $J = 0.7\text{ Hz}$, 3H, SiCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -4.68$ (pseudo t, 1P, $\text{P}i\text{Pr}_2$), -55.26 (d, $J = 1.7\text{ Hz}$, 2P, PMe_2) ppm.

3.4. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden

3.4.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (**52**)



Zu 161 mg (0.60 mmol) SiP_3 (**42**) gelöst in 18 ml Acetonitril wurde eine Lösung von 202 mg (0.60 mmol) Eisen(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat in 12 ml Acetonitril gegeben. Bei der Zugabe des Metallpräkursors nahm der Ansatz sofort eine rote Farbe an. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde getrocknet, um das bei der Reaktion freigewordene Wasser zu entfernen und so **52** als roter Feststoff erhalten. Die Vorschrift ist eine Variation einer von Muth, Huttner et al. beschriebenen.^[90]

Anschließend wurde der rote Feststoff in 6 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurden ca. 6 ml Diethylether gegeben und durch langsames Eindiffundieren von weiterem Diethylether konnten innerhalb weniger Tage Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe A.1.1). Die stark verbreiterten Linien in den NMR-Spektren bei der Verwendung von CD_3CN als Lösungsmittel ließen auf einen relativ schnellen Austausch der koordinierten Acetonitrilmoleküle im Komplex schließen. Es wurden daher NMR-Spektren in CD_2Cl_2 gemessen, bei denen entsprechend das Integral der zum Acetonitril gehörenden Resonanzen einen kleinen Fehlbetrag aufwies.

Elementaranalyse

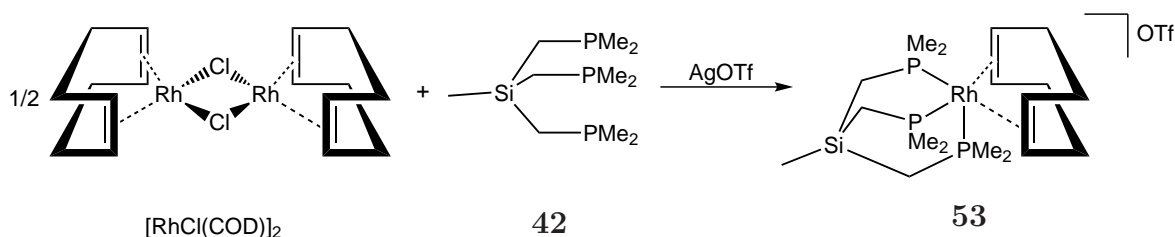
gemessen	C:	30.45	H:	5.95	N:	7.16
berechnet	C:	30.95	H:	5.84	N:	6.77

IR (ATR) / cm^{-1} : 3005, 2924, 1633, 1428, 1375.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 2.50$ (s, 5.1H, CH_3CN), 1.53 (m, 18H, PCH_3), 0.87 (m, 6H, CH_2), 0.32 (pseudo q, $J = 1.0$ Hz, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 33.39$ (m, PMe_2) ppm.

3.4.2. Synthese von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{SiP}_3)]\text{OTf}$ (**53**)

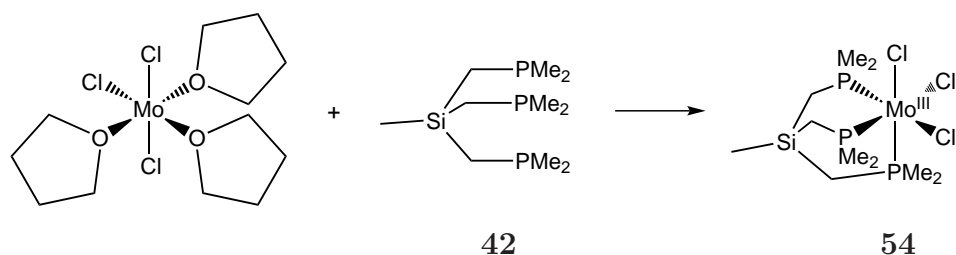


Zu 154 mg (0.60 mmol) Silbertriflat und 150 mg (0.30 mmol) Di- μ -chlorobis(1,5-cyclooctadien)dirhodium(I) ($[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$) wurden 30 ml Aceton gegeben und gerührt. Innerhalb von 15 min löste sich der orangefarbene Metallpräkursor auf und die Bildung von Silberchlorid konnte beobachtet werden. Die nun hellgelbe Lösung wurde durch einen Spritzenfilter filtriert und zu einer auf -78°C gebrachten Lösung von 160 mg (0.60 mmol) SiP_3 (**42**) in 10 ml Aceton gegeben. Das Eisbad wurde entfernt und über 2 h gerührt und auftauen gelassen. Die nun orangefarbene Lösung wurde i. Vak. auf wenige Milliliter eingengt und 30 ml Diethylether zugegeben. Nach Stehen über Nacht wurde das Lösungsmittel vorsichtig abgekantiert und der ausgefallene Feststoff i. Vak. getrocknet. Es wurden 304 mg (0.49 mmol, 81% Ausbeute) **53** als hellorangefarbener Feststoff erhalten. Die Vorschrift ist eine Variation einer von Herold et al. beschriebenen.^[123]

Elementaranalyse

gemessen	C:	33.82	H:	6.39
berechnet	C:	36.31	H:	6.25

IR (ATR) / cm^{-1} : 2971 2914 2831 (CH), 1707, 1642, 1426 (P-Alkyl).

3.4.3. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**)

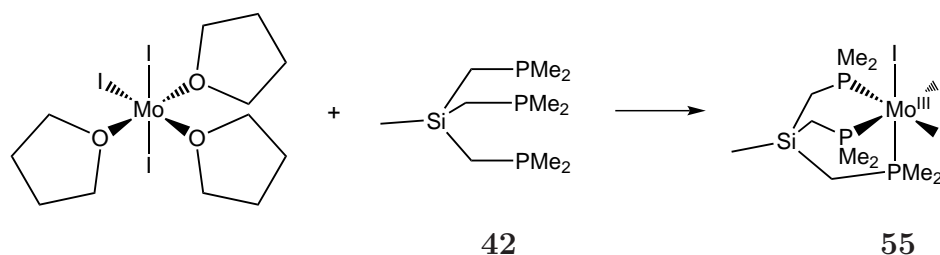
In einem Schlenkkolben wurden 443 mg (1.06 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)-molybdän(III) und 300 mg (1.12 mmol) SiP_3 (**42**) vorgelegt und 10 ml THF zugegeben. Die rötliche Suspension wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt, wonach der Ansatz dunkelgelb gefärbt war. Das Volumen wurde i. Vak. auf ca. die Hälfte reduziert. Im Verlauf weniger Stunden fiel ein dunkelgelber Feststoff aus. Dieser wurde abgefrittet und mit 2x5 ml kaltem THF gewaschen. Es wurden 350 mg (0.74 mmol, 70% Ausbeute) **54** als dunkelgelber Feststoff erhalten. Ein EPR-Spektrum der Verbindung konnte gemessen und ausgewertet werden (vgl. Abbildung 5.10). Die Bestimmung des magnetischen Moments wurde über zwei Verfahren durchgeführt. Bei Verwendung der Magnetwaage nach Faraday wurden 3.28 Bohrsche Magnetone (2.43 ungepaarte Elektronen) und bei Verwendung des PPMS wurden 2.88 Bohrsche Magnetone (2.05 ungepaarte Elektronen) gefunden.

Elementaranalyse

gemessen	C:	25.58	H:	6.49	Cl	19.3
berechnet	C:	25.52	H:	5.75	Cl	22.6

IR (ATR) / cm^{-1} : 2973 2908 2871 (CH), 1412 (P-Alkyl).

3.4.4. Synthese von $[\text{Mo}_3(\text{SiP}_3)]$ (**55**)



Es wurden 2.58 g (3.73 mmol) Triiodotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) in 10 ml THF suspendiert und 1.0 g (3.73 mmol) SiP_3 (**42**) gelöst in 5 ml THF zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach der Feststoff abgefrittet und mit 2x10 ml THF gewaschen. Nach Trocknen wurden 2.55 g (3.42 mmol, 92% Ausbeute) **55** als roter Feststoff erhalten.

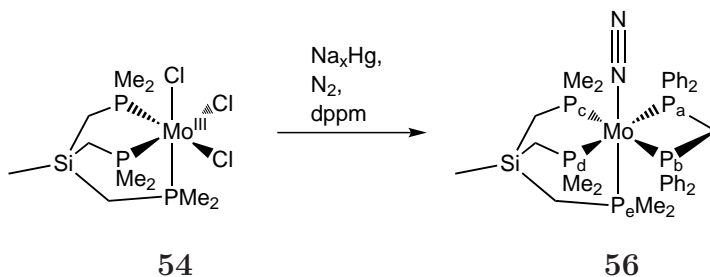
Elementaranalyse

gemessen C: 17.85 H: 3.52 I 47.99

berechnet C: 16.12 H: 3.65 I 51.10

IR (ATR) / cm^{-1} : 2968 2902 2863 (CH), 1409 (P-C).

3.4.5. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**)



Zu 3 ml Quecksilber wurden 300 mg (13 mmol) frisch unter Cyclohexan geschnittenes Natrium in kleinen Stückchen gegeben, so dass die Wärmeentwicklung kontrollierbar blieb. Nach der letzten Zugabe wurde das Natriumamalgam ca. 5 min abkühlen gelassen und danach erst eine Suspension aus 300 mg (0.64 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**) in 15 ml THF, danach sofort eine Lösung von 192 mg (0.50 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan in 5 ml THF zugegeben. Die gelbliche Suspension nahm im Verlauf der ersten zwei Stunden erst eine grüne, dann im weiteren Verlauf eine braune Farbe an. Nach Rühren über Nacht unter leichtem Stickstoffüberdruck war der Ansatz tief rot gefärbt. Da sich

Abfiltrieren als zu aufwändig herausstellte, wurde der Ansatz über mehrere Stunden ohne Rühren stengelassen, damit die feinen Partikel sich absetzen konnten. Anschließend wurde vom Amalgam und entstandenen Feststoffen abdekantiert und durch Celite filtriert. Da sich das Reaktionsprodukt in Lösung unter Unterdruck oder unpolaren Fällungsbedingungen zu zersetzen schien (Entfärbung!), wurde das Lösungsmittel bei ca. 40 °C schonend im moderaten Stickstoffstrom entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde kurz i. Vak. getrocknet. Es wurden 135 mg (0.17 mmol, 27% Ausbeute) **56** als dunkelroter, lackartiger Feststoff erhalten. Durch langsames Eindiffundieren einer Diethylether/Hexan-Mischung in eine konzentrierte Lösung von **56** in THF/Diethylether konnten Kristalle gewonnen werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe A.1.2).

Elementaranalyse

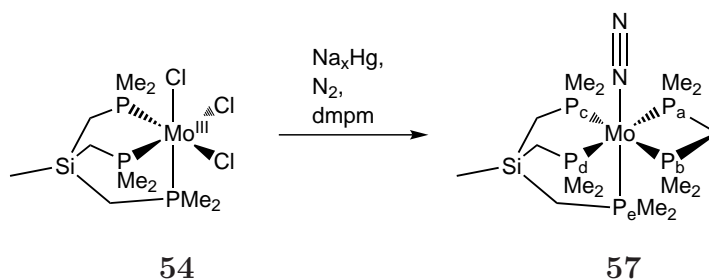
gemessen	C:	52.42	H:	6.74	N:	3.11
berechnet	C:	54.13	H:	6.36	N:	3.61

IR (ATR) / cm^{-1} : 3054 2961 (CH), 1951 ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1582, 1430 (P-C).

Raman (neat) / cm^{-1} : 3048 2900 (CH), 1959 ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1584.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 11.7$ (dddd, $|^2J_{ab}| = 11.0$ Hz, $|^2J_{ac/bd}| = 27.4$ Hz, $|^2J_{ad/bc}| = 97.2$ Hz, $|^2J_{ae/be}| = 18.3$ Hz, $P_{a/b}$), 4.20 (dddd, $|^{2/3}J_{cd}| = 18.3$ Hz, $|^2J_{ac/bd}| = 27.4$ Hz, $|^2J_{ad/bc}| = 97.2$ Hz, $|^2J_{ce/de}| = 25.4$ Hz, $P_{c/d}$), -0.38 (tt, $|^2J_{ae/be}| = 18.3$ Hz, $|^2J_{ce/de}| = 25.4$ Hz, P_e) ppm.

3.4.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (**57**)



Zu 4 ml Quecksilber wurden 400 mg (17 mmol) frisch unter Cyclohexan geschnittenen Natrium in kleinen Stückchen gegeben, so dass die Wärmeentwicklung kontrollierbar blieb. Nach der letzten Zugabe wurde das Natriumamalgam ca. 5 min abkühlen gelassen und danach erst eine Suspension aus 400 mg (0.85 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**) in 35 ml THF, danach sofort eine Lösung von 98 mg (0.72 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan

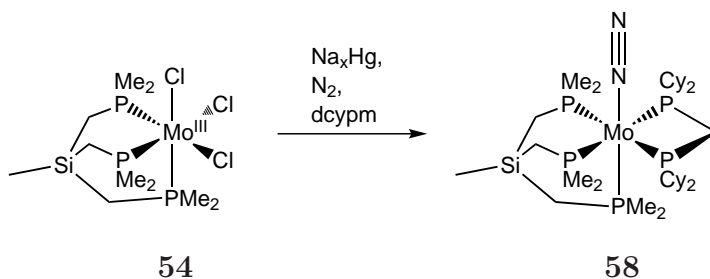
in 5 ml THF zugegeben. Die gelbliche Suspension nahm im Verlauf der ersten zwei Stunden erst eine grüne, dann im weiteren Verlauf eine braune Farbe an. Nach Rühren über weitere 40 h unter leichtem Stickstoffüberdruck war der Ansatz tief rot gefärbt. Der Ansatz wurde mehrere Stunden ohne Rühren stehengelassen, damit die feinen Partikel sich absetzen konnten (da sich Abfiltrieren als zu aufwändig herausstellte). Es wurde vom Amalgam und entstandenen Feststoffen abdekantiert und durch Celite filtriert. Da sich das Reaktionsprodukt in Lösung unter Unterdruck oder unpolaren Fällungsbedingungen zu zersetzen schien, wurde das Lösungsmittel bei ca. 40 °C schonend im moderaten Stickstoffstrom entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde kurz i. Vak. getrocknet. Es wurden 106 mg (0.20 mmol, 24% Ausbeute) **57** als dunkelroter, klebriger Feststoff erhalten. Eine Elementaranalyse konnte hiervon daher nicht erhalten werden.

IR (ATR) / cm^{-1} : 2955 2897 2810 (CH), 1943 ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1460 1414 (P-C).

Raman (neat) / cm^{-1} : 2898 (CH), 1961-1943 (br, $\text{N}\equiv\text{N}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.38$ (dddd, $|^{2/3}J_{cd}| = 5.5$ Hz, $|^2J_{ac/bd}| = 29.0$ Hz, $|^2J_{ad/bc}| = 95.3$ Hz, $|^2J_{ce/de}| = 24.0$ Hz, $P_{c/d}$), 2.80 (tt, $|^2J_{ae/be}| = 20.6$ Hz, $|^2J_{ce/de}| = 24.0$ Hz, P_e), -20.94 (dddd, $|^2J_{ab}| = 12.7$ Hz, $|^2J_{ac/bd}| = 29.0$ Hz, $|^2J_{ad/bc}| = 95.3$ Hz, $|^2J_{ae/be}| = 20.6$ Hz, $P_{a/b}$) ppm.

3.4.7. Versuchte Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dcypm})]$ (**58**)



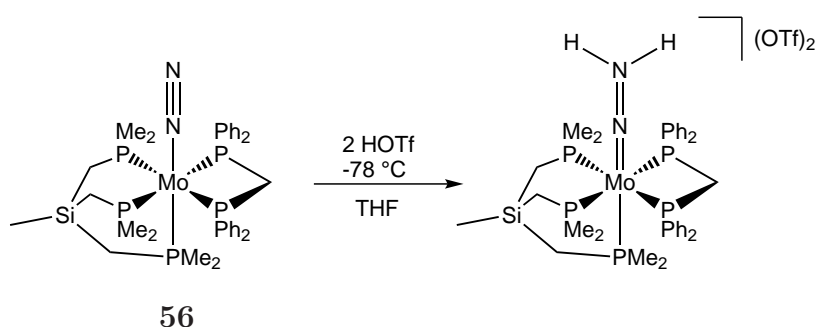
Analog zur Vorgehensweise in 3.4.5 wurde eine Amalgam-Reduktion von 200 mg (0.43 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ mit 200 mg Natrium gelöst in 2 ml Quecksilber in Gegenwart von 174 mg (0.43 mmol) Bis(dicyclohexylphosphino)methan in 20 ml THF durchgeführt. Nach analoger Aufarbeitung wurden wenige Milligramm eines roten, lackartigen Feststoffs erhalten. Auf Grund der geringen Ausbeute konnte nur ein MIR-Spektrum zur Charakterisierung der Substanz aufgenommen werden. Die zwei ausgeprägten Banden ähnlicher Intensität im Bereich der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung sind indikativ für ein cis-Bisdistickstoff-Motiv in einem oktaedrischen Komplex. Es muss daher angenommen

werden, dass die koordinative Umgebung im Produkt nicht wie erwartet ist und damit **58** nicht entstanden ist.

IR (ATR) / cm^{-1} : 2917 2845 (CH), 2007 1944 ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1446 (P-C).

3.4.8. Versuchte Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**)

3.4.8.1. Protonierungsversuch mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf)

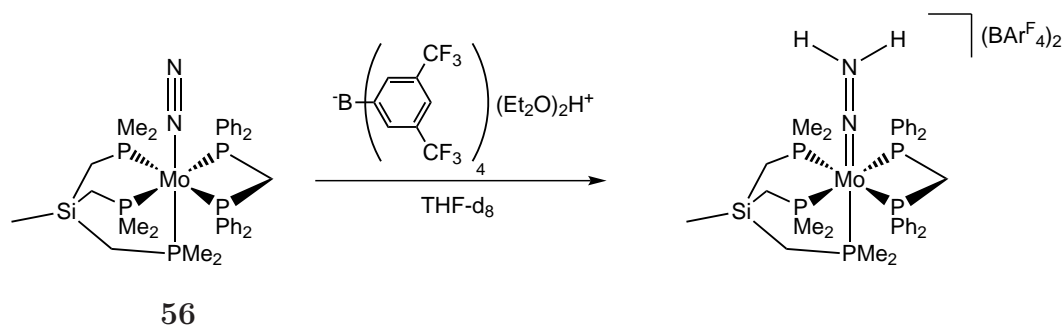


Es wurden 200 mg (0.258 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**) in 7 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. In der Kälte wurden 77 mg (0.516 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 2 ml THF zugegeben, wobei sich die rote Lösung sofort braun färbte. Der Ansatz wurde 15 min gerührt, weitere 2 h in der Kälte stehen gelassen und danach das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde versucht, das Produkt mittels Elementaranalyse und NMR-, MIR- und Resonanz-Raman-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Abwesenheit von Stickstoff in der Elementaranalyse, fehlende N-H-Banden im MIR- bzw. Raman-Spektrum sowie kein identifizierbares AA'XX'M-Muster im ^{31}P -NMR-Spektrum lassen darauf schließen, dass kein Hydrazido-Komplex entstanden ist.

Elementaranalyse

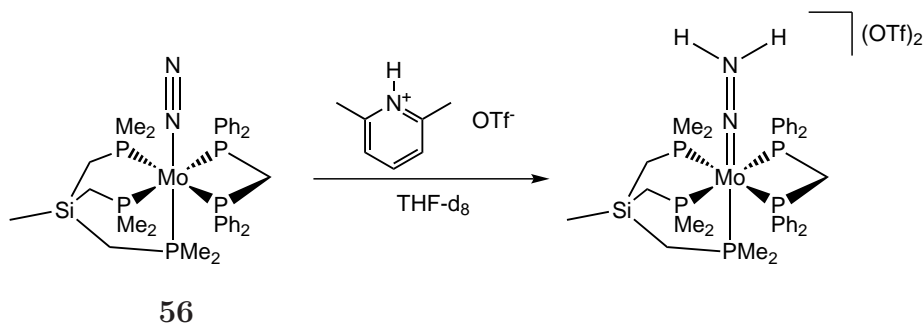
gemessen	C:	43.82	H:	5.21	N:	0.00	S:	5.21
berechnet	C:	41.27	H:	4.77	N:	2.60	S:	5.96

3.4.8.2. Protonierungsversuch mit Tetrakis-3,5-bis(trifluormethyl)phenylborsäure-Dietherat ($[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$)



In der Glovebox wurden 23 mg (29.6 μmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**) in 0.6 ml THF- d_8 gelöst. Diese Lösung wurde zu 60 mg (59.2 μmol) Tetrakis-3,5-bis(trifluormethyl)phenylborsäure-Dietherat gegeben. Die entstandene braune Suspension wurde in ein Young-Tube überführt und NMR-Spektren aufgenommen. Da das ^1H -NMR-Spektrum stark verbreiterte Resonanzen zeigte und im ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Resonanzen des Edukts zu erkennen war, ist davon auszugehen, dass kein Hydrazido-Komplex entstanden ist.

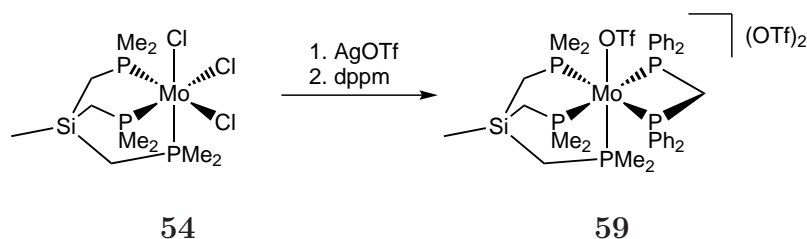
3.4.8.3. Protonierungsversuch mit Lutidiniumtriflat (LutHOTf)



In der Glovebox wurden 40 mg (51.5 μmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**) in 0.6 ml THF- d_8 gelöst. Zu dieser Lösung wurden 26.5 mg (103 μmol) Lutidiniumtriflat gelöst in möglichst wenig THF- d_8 gegeben. Die nun braune Lösung wurde in ein Young-Tube überführt und NMR-Spektren aufgenommen. Da das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum eine Vielzahl von nicht zuordenbaren Resonanzen zeigte, konnte das Protonierungsprodukt nicht weiter charakterisiert werden. Es ist davon auszugehen, dass kein Hydrazido-Komplex entstanden ist.

3.4.9. Synthese von Triflato-Komplexen

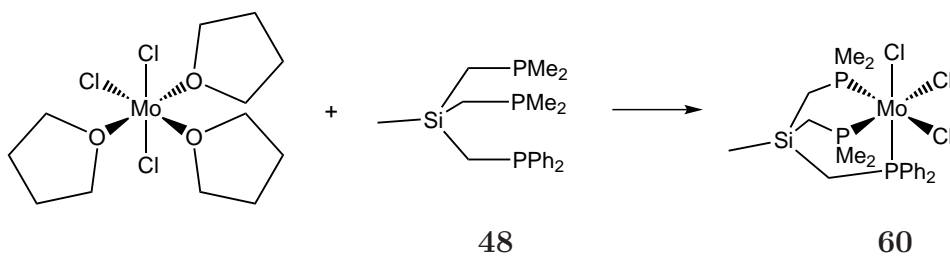
3.4.9.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dppm})(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ (**59**)



In einem Schlenkkolben wurden 350 mg (1.36 mmol, 4 Äquiv.) Silbertriflat bei 90 °C über 2 h i. Vak. getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde eine Suspension von 160 mg (0.34 mmol, 1 Äquiv.) $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**) in 10 ml THF dazugegeben und 5 min unter Rühren refluxiert. Ohne Rühren wurde ca. 10 min abkühlen gelassen, wobei sich das entstandene Silberchlorid absetzte. Danach wurde die grüne Lösung durch einen Spritzenfilter filtriert und zum Filtrat 130 mg (0.34 mmol, 1 Äquiv.) Bis(diphenylphosphino)methan in möglichst wenig THF gegeben. Die nun grün-gelbe Lösung wurde weitere 15 min gerührt. Das entstandene **59** wurde in Lösung mittels EPR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Abbildung 5.17). Auf eine Isolierung des Materials musste auf Grund der hohen Empfindlichkeit verzichtet werden.

3.4.9.2. Synthesen weiterer Triflato-Molybdän-Komplexe

Nach der unter 3.4.9.1 beschriebenen Vorschrift wurden neben $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**) auch das Iodo-Derivat $[\text{MoI}_3(\text{SiP}_3)]$ (**55**) und die beiden zweizähligen Coliganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm) umgesetzt. Das Verhältnis von Silbertriflat zu Metallpräkursor wurde ebenfalls variiert. Die besten Ergebnisse ergaben sich für einen leichten AgOTf-Überschuss bei vier Äquivalenten. Die Charakterisierung erfolgte stets über EPR-Spektroskopie (siehe 5.17). Die in situ erzeugten Komplexe wurden des Weiteren in einer Amalgam-Reduktion analog zu 3.4.5 umgesetzt. Die erhaltenen N_2 -Komplexe glichen in den NMR-Spektren den bereits bekannten, jedoch waren die auf diesem Wege erhaltenen Produkte stets fluoridhaltig.

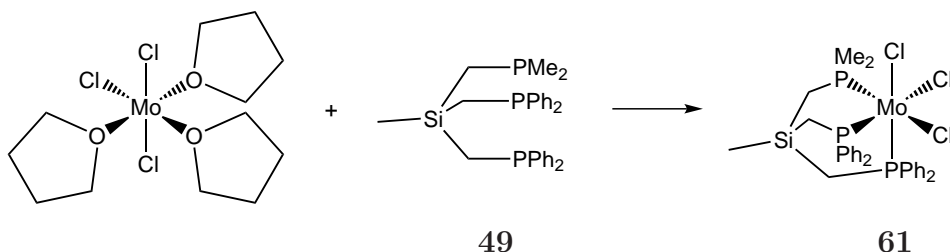
3.4.10. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}_2\text{P}^{\text{Ph}})]$ (**60**)

Zu 1.00 g (2.55 mmol) $\text{SiP}^{\text{Me}}_2\text{P}^{\text{Ph}}$ (**48**) und 1.07 g (2.55 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) wurden 20 ml THF gegeben und die hellorangefarbene Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 2 h färbte sich der Ansatz grünlich dann nach 60 h dunkelbraun. Danach wurde das Volumen auf wenige Milliliter reduziert und der Rückstand mit 10 ml Diethylether trituriert. Der Feststoff wurde abgefrittet und i. Vak getrocknet. Es wurden 1.19 g (2.0 mmol, 78% Ausbeute) **60** als brauner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse

gemessen C: 39.52 H: 5.27

berechnet C: 40.39 H: 5.25

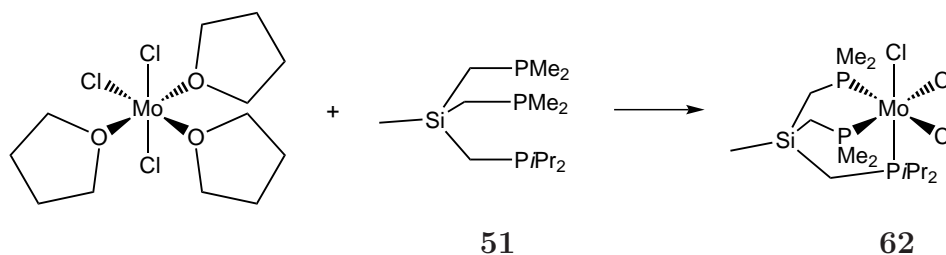
3.4.11. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}_2)]$ (**61**)

Zu 1.00 g (1.94 mmol) $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}_2$ (**49**) und 795 mg (1.9 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) wurden 20 ml THF gegeben und die hellorangefarbene Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 2 h färbte sich der Ansatz grünlich dann nach 60 h dunkelgrün. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml THF suspendiert. Es wurden 40 ml Diethylether zugegeben und der Ansatz 30 min ohne Rühren stehen gelassen. Der Feststoff wurde abgefrittet und i. Vak getrocknet. Es wurden 1.04 g (1.4 mmol, 76% Ausbeute) **61** als grau-grüner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse

gemessen C: 48.92 H: 5.20

berechnet C: 50.12 H: 4.91

IR (ATR) / cm^{-1} : 3054 2906 (CH), 1484 1434 (P-C).**3.4.12. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ (**62**)**

Zu 1.50 g (4.62 mmol) $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ (**51**) und 1.93 g (4.6 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) wurden 20 ml THF gegeben. Die zunächst hellorangefarbene Suspension wurde 14 d bei Raumtemperatur gerührt, wonach der Ansatz eine intensive grüne Farbe hatte. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml Diethylether suspendiert. Der Feststoff wurde abgefrittet, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden 1.62 g (3.1 mmol, 67% Ausbeute) **62** als hellgrüner Feststoff erhalten.

Elementaranalyse

gemessen C: 30.51 H: 6.70

berechnet C: 31.92 H: 6.52

IR (ATR) / cm^{-1} : 2960 2908 2872 (CH), 1460 1412 (P-C).

3.4.13. Amalgam-Reduktionen von Komplexen mit dem Alkyl-Phosphin-Liganden $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ und den gemischten Aryl-/Alkyl-Phosphin-Liganden $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ und $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$

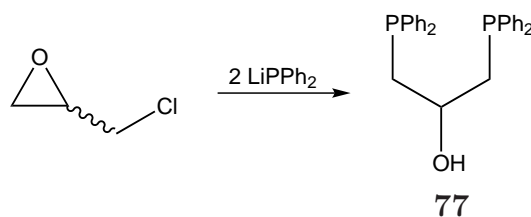
Analog zu der in 3.4.5 beschriebenen Vorgehensweise wurden Amalgam-Reduktionen ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{tripod})]$ als Metallpräkursor und den zweizähligen Coliganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm) sowie dem einzähligen Coliganden Dimethylphenylphosphin (PMe_2Ph) durchgeführt. Es wurde jeweils ein Äquivalent an zweizähligen Ligand bzw. zwei Äquivalente Monophos-

phin angeboten. Die erhaltenen Produkte wurden MIR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Eine genaue Auswertung der verschiedenen Syntheseergebnisse ist als Übersicht in **Tabelle 5.1** zu finden. Eine Auswertung und ggf. Zuordnung der Resonanzen in den ^{31}P -NMR-Spektren ist in Kapitel 5 in den folgenden Abbildungen zu finden:

- für SiP_3 (**42**): Abb. 5.13 (**dmpm**) und 5.14 (**dppm**)
- für $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (**48**): Abb. A.3 (**dmpm**), A.4 (**dppm**) und A.5 (**PMe₂Ph**)
- für $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ (**49**): Abb. A.6 (**dmpm**), A.7 (**dppm**) und A.8 (**PMe₂Ph**)
- für $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ (**51**): Abb. A.9 (**dmpm**), A.10 (**dppm**) und A.11 (**PMe₂Ph**)

3.5. POSi-Liganden

3.5.1. Synthese von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-2-ol (**77**)



Eine Lösung von 5.00 g (26.9 mmol) Diphenylphosphin in 40 ml THF wurde auf 0 °C gebracht und über einen Zeitraum von 10 min wurden 10.7 ml 2.5 M (26.9 mmol) *n*-BuLi in Hexan zugegeben. Es wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Phosphid über einen Zeitraum von 60 min zu einer 0 °C kalten Lösung von 1.24 g (13.4 mmol) (\pm)-Epichlorhydrin in 20 ml THF gegeben. Nachdem sich anfangs das Phosphid bei der Zugabe sofort entfärbte, behielt der Ansatz schließlich eine orangefarbene Farbe. Es wurde daraufhin auf 30 °C erwärmt und weitere 2 h gerührt. Die nun hellorangefarbene Lösung wurde mit 20 ml Wasser gequenchet und mit HCl neutralisiert. Es wurde mit 3x15 ml Dichlormethan extrahiert, die org. Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1, $R_f \approx 0.5$) gereinigt. Es wurden 4.32 g (10 mmol, 75% Ausbeute) **77** als klares, zähflüssiges Öl erhalten.^[124,125]

Elementaranalyse

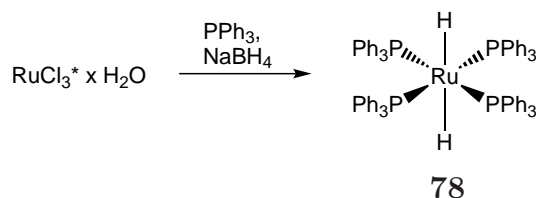
gemessen	C:	75.30	H:	6.02
berechnet	C:	75.69	H:	6.12

IR (KBr) / cm^{-1} : 3397 (br, OH), 3050 2897 (CH), 1480 1432 (P-C).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 7.43\text{--}7.36$ (m, 8H, H_{arom}), $7.34\text{--}7.27$ (m, 12H, H_{arom}), 3.82 (m, 1H, CH), 2.47 (pseudo dddd, 4H, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -22.88$ (s, PPh_2) ppm.

3.5.2. Synthese von Dihydridotetrakis(triphenylphosphin)ruthenium(II) (78)



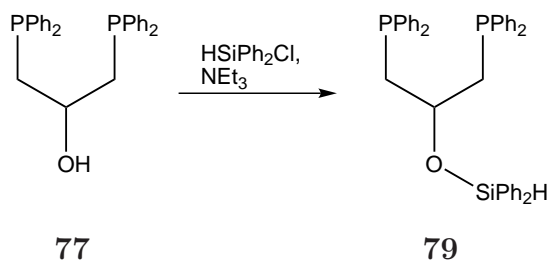
Es wurden 0.53 g (≈ 2 mmol) hydratisiertes Ruthenium(III)chlorid in 20 ml heißem Ethanol zu 3.14 g (12 mmol) Triphenylphosphin in 80 ml kochendem Ethanol gegeben. Direkt im Anschluss wurde im Gegenstrom eine Suspension von 0.38 g (10 mmol) Natriumborhydrid in 5 ml Ethanol zugegeben. Es wurde 90 min refluxiert, wobei aus dem anfänglich rot-braunen Ansatz sukzessiv ein voluminöser gelber Feststoff ausfiel. Diese wurde bei ca. 50 °C abfiltriert, mit 20 ml Ethanol, 20 ml entg. Wasser und erneut mit 20 ml Ethanol gewaschen. Nach Trocknen wurden 1.98 g (1.72 mmol, 86% Ausbeute) **78** als gelber Feststoff erhalten.^[126]

Elementaranalyse

gemessen	C:	75.18	H:	5.49
berechnet	C:	75.05	H:	5.42

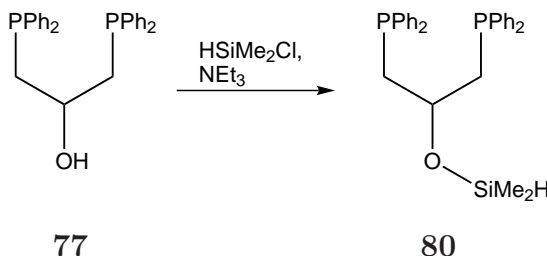
IR (KBr) / cm^{-1} : 3054 (CH), 2080 (RuH), 1477 1430 (P-H).

3.5.3. Versuchte Synthese von 1,3-Bis(diphenylphosphino)-2-(diphenylsilyloxy)propan (**79**)



Zu einer Lösung von 1.00 g (2.33 mmol) **77** in 20 ml Diethylether wurden bei 0 °C 236 mg (2.33 mmol) Triethylamin und 2.19 g (10.0 mmol) Chlordiphenylsilan in jeweils 5 ml Diethylether gegeben. Es wurde 60 min in der Kälte und nach Aufwärmen 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz durch Celite filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Da eine Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat 6:1) ausschließlich die Anwesenheit der beiden Edukte anzeigte, konnte **79** aus dem Reaktionsprodukt nicht isoliert werden. Die Vorschrift ist eine Variation der von Montiel-Palma, Sabo-Etienne et al. bzw. Vogelsang, Huttner et al. beschrieben. ^[127,128]

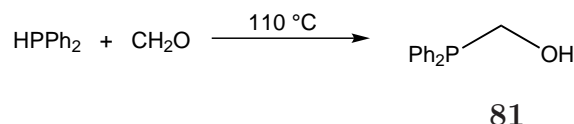
3.5.4. Versuchte Synthese von 1,3-Bis(dimethylphosphino)-2-(dimethylsilyloxy)propan (**80**)



Zu einer Lösung von 1.00 g (2.33 mmol) **77** in 20 ml Diethylether wurden bei 0 °C 236 mg (2.33 mmol) Triethylamin und 4.35 g (46 mmol) Chlordimethylsilan in jeweils 5 ml Diethylether gegeben. Es wurde 60 min in der Kälte und nach Aufwärmen 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz durch Celite filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Es wurde versucht diesen mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Ethylacetat 3:2, $R_f \approx 0.5$) zu reinigen und MIR- und NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Zwar

war im MIR-Spektrum eine Verschiebung der Si–H-Bande zu 2111 cm^{-1} (HSiMe₂Cl: 2180 cm^{-1}) zu erkennen, jedoch zeigten die ¹H-, ²⁹Si-, ³¹P- und deren Korrelationspektren, dass sich **80** nur als Nebenprodukt gebildet haben kann. Die Vorschrift ist eine Variation der von Montiel-Palma, Sabo-Etienne et al. bzw. Vogelsang, Huttner et al. beschrieben.^[127,128]

3.5.5. Synthese von Hydroxymethyldiphenylphosphin (**81**)



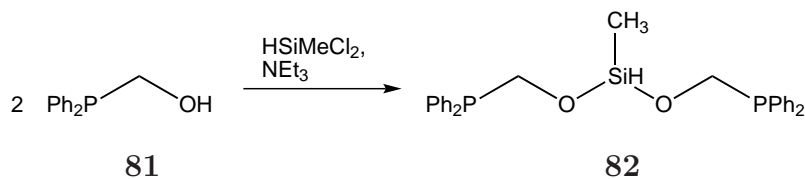
Zu 806 mg (26.9 mmol) Paraformaldehyd wurden 5.0 g (26.9 mmol) Diphenylphosphin gegeben und die Suspension unter Rühren auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach ca. 60 min war das Ende der Reaktion durch ein Aufklaren des Ansatzes zu erkennen. Es wurden 5.58 g (25.8 mmol, 96% Ausbeute) **81** erhalten und ohne weitere Behandlung verwendet.^[129,130]

Elementaranalyse

gemessen C: 72.82 H: 6.51

berechnet C: 72.21 H: 6.06

3.5.6. Versuchte Synthese von Bis(diphenylphosphinomethoxy)methylsilan (**82**)



Zu einer Lösung von 2.00 g (9.25 mmol) Hydroxymethyldiphenylphosphin (**81**) in 10 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung 936 mg (9.25 mmol) Triethylamin und 532 mg (4.625 mmol) Dichlormethylsilan in je 5 ml Diethylether gegeben. Eine sofortige Trübung zeigte die einsetzende Reaktion an. Es wurde 60 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und nach Aufwärmen weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt, danach durch Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Im Rückstand konnten per

Dünnschichtchromatographie eine Vielzahl von Arylphosphinhaltigen Verbindungen beobachtet werden. Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte das Vorhandensein diverser (oxidiertes) Phosphinverbindungen. Es lässt sich daher schließen, dass **82** nicht entstanden ist.

4. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden

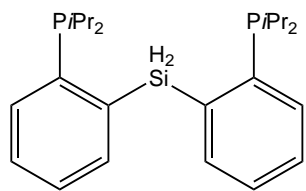
4.1. Darstellung von Liganden mit P/Si–H-Funktion

Da Hydrosilane als Edukte in der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung verwendet werden, ist eine große Vielzahl von Alkylchlorsilanen bekannt und kommerziell erhältlich. Im Gegensatz zur C–H-Bindung ist die Si–H-Bindung weniger stabil und nicht so stark polarisiert. So können Hydrosilane nicht nur unter Bildung eines Silyl-Anions deprotoniert werden, sondern auch unter formaler Abgabe eines Hydrids als Reduktionsmittel wirken. Aus dieser Eigenschaft resultieren auch die verschiedenen Möglichkeiten, Übergangmetallkomplexe zu bilden. Die Verbindung von Hydrosilyl- und Phosphin-Gruppen in einem Molekül ist aufwändiger. Die etablierten Methoden zur Einführung von Phosphin-Gruppen sind die radikalische Hydrophosphanierung^[131] und die Salzmetathese.^[132] Es muss bei der Syntheseplanung darauf geachtet werden, dass diese beiden Reaktionstypen nicht kompatibel mit der Si–H-Funktion sind, was die Darstellung von gemischt funktionalisierten Silyl-Phosphin-Liganden erschwert.

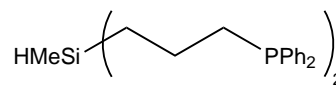
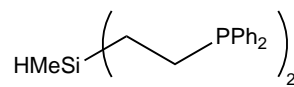
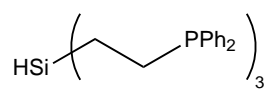
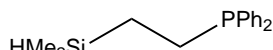
4.1.1. Etablierte P/Si–H-Liganden

In Abbildung 4.1 sind Silyl-Phosphin-Liganden gezeigt, die von den Arbeitsgruppen um Milstein, Stobart, Turculet und Peters synthetisiert und für Komplexbildungsreaktionen verwendet wurden. Zumeist war hierbei die Erforschung von Hydroformylierungs- und Hydrosilylierungskatalysatoren^[94,133–139], C–H-Aktivierung^[97,140] und synthetische Stickstofffixierung^[96,141] das Ziel der Arbeiten. Die gezeigten Liganden sind über zwei- oder dreistufige Reaktionen herstellbar und können entweder zweizählig, dreizählig (in meridionalem Modus) oder vierzählig (in trigonal-bipyramidalen Komplexen) koordinieren.

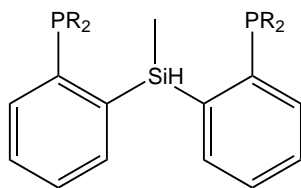
Für diese Arbeit wurden neben neuen Systemen die Liganden Bis(3-diphenylphosphinopropyl)methylsilan^[94] (**11**), Tris(o-(diphenylphosphino)phenyl)silan^[141] (**13**) und Bis-



Milstein et al.^[139]

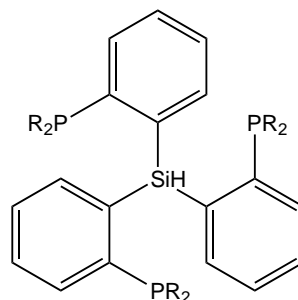


Stobart et al.^[94,133-138]



R = Ph, Cy

Turculet et al.^[97,140]



R = Ph, *i*Pr

Peters et al.^[96,141]

Abbildung 4.1.: Ausgewählte literaturbekannte Silyl-Phosphin-Liganden mit Si-H-Funktion.

(*o*-(diphenylphosphino)phenyl)methylsilan^[97] (**14**) nach den veröffentlichten Vorschriften hergestellt (Abbildung 4.2) und es wurde versucht daraus Molybdän-Komplexe darzustellen. Obwohl keiner dieser Liganden eine faciale Koordination in einem oktaedrischen Komplex ermöglicht, sollte in dieser Arbeit mit ihnen das Koordinationsverhalten gegenüber niedervalenten Molybdänzentren in strukturell ähnlichen Verbindungen untersucht werden. Derartige Koordinationsverbindungen sind bislang unbekannt.¹ Die Synthese von **11** erfolgt ausgehend von Allylbromid, das mit Magnesium zu dem metallierten Grignard-Reagenz Allylmagnesiumbromid umgesetzt wird. Zwei Äquivalente hiervon können nun die beiden Chloratome in Dichlormethylsilan substituieren. Anschließend addieren die Allylreste unter radikalischen Bedingungen Diphenylphosphin lösungsmittelfrei und nahezu quantitativ. Bei der Darstellung der phenylenverbrückten Liganden **13** und **14** ist die Reihenfolge von P–C- und Si–C-Bindungsknüpfung vertauscht. Hier wird zuerst 1-Brom-2-Iodobenzol palladiumkatalysiert mit Diphenylphosphin zur Reaktion gebracht. Das entstandene Arylbromid **12** kann nun lithiiert werden und so in entsprechender Stöchiometrie die drei bzw. zwei Chloratome in Trichlorsilan bzw. Dichlormethylsilan ersetzen. Bei beiden Synthesewegen entstehen die Produkte sehr rein und müssen nicht aufwändig gereinigt werden (Abbildung 4.2).

4.1.2. Darstellung von P/Si–H-Liganden durch Reduktion von Alkoxysilanen

Um auf den in der Arbeitsgruppe Tuzek etablierten tripodalen Liganden-Systemen aufbauen zu können, war die Synthese eines nicht-linearen Rückgrats erforderlich.^[67] Es musste daher eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, um dreizählige, facial koordinierende Silyl-Phosphin-Tripod-Liganden mit Si–H-Funktion darzustellen. Ein erster Ansatz ging von der Verwendung von Alkoxysilanen aus. Basenstabile Alkoxysilane tolerieren eine Salzmetathese mit LiCH₂PPh₂ zur Einführung der Phosphin-Donoren und sollten im weiteren Syntheseverlauf durch eine Reduktion die gewünschte Si–H-Funktion freisetzen (Abbildung 4.3). Das verbrückende Siliciumatom hat hier nur die Funktion die Substitution von Si–Cl durch lithiiertes Methylidiphenylphosphin zu ermöglichen. So wird eine aufwändigere C–C-Bindungsknüpfung vermieden, die für das C-analoge System nötig wäre. Bates et al. beschreiben die regiospezifische Synthese von α -lithiierten Alkoxysilanen, also die selektive Deprotonierung der Alkylgruppen gegenüber Alkoxy-

¹Bei den von Minato, Ito et al. berichteten Molybdän(IV)komplexen mit Silyl-Phosphin-Liganden handelt es sich um Hydridokomplexe, die bei der unerwarteten Insertion von Phenylsilan in die aromatischen C–H-Bindungen zweier dppe-Liganden entstanden.^[142–147]

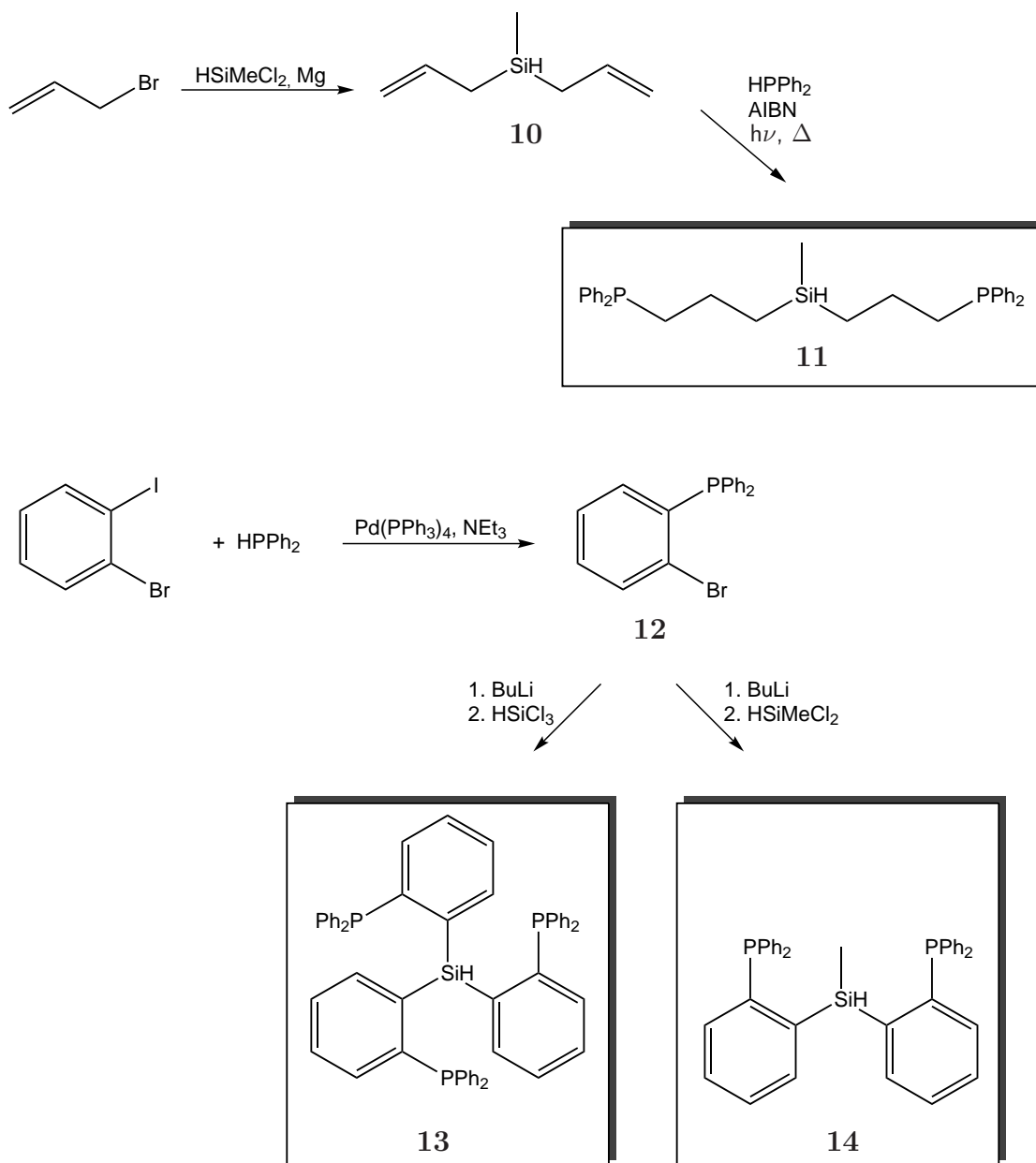


Abbildung 4.2.: Literaturbekannte P/Si–H-Liganden **11**, **13** und **14** und deren Darstellung zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens gegenüber Molybdän.

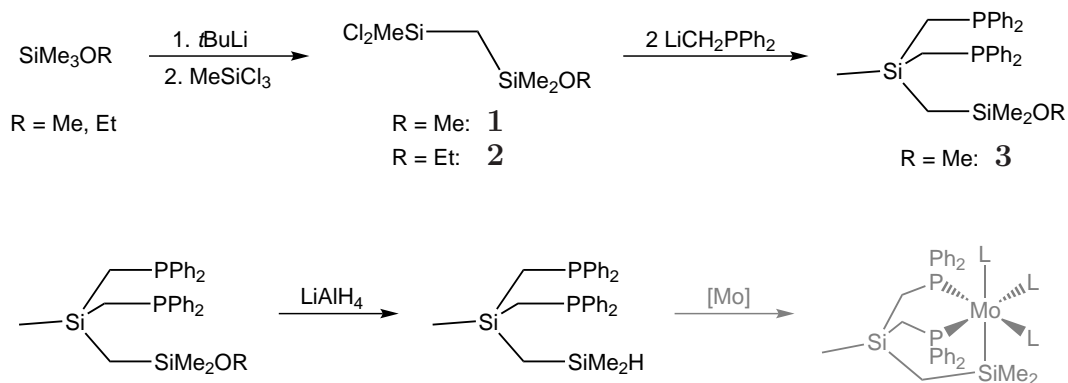


Abbildung 4.3.: Syntheseroute von tripodalen Silyl-Phosphin-Liganden mit Si–H-Funktion ausgehend von Alkoxysilanen. Die Generierung des Hydro-silans erfolgt durch Reduktion des Alkoxysilans mit Lithiumaluminiumhydrid. Die Metallierung und das Zielmotiv sind unten rechts in grau dargestellt.

gruppen in Alkylalkoxysilanen mit *tert*-Butyllithium.^[148,149] Es sollte nun herausgefunden werden, inwiefern sich bei dieser Route das erfolgreich verwendete Chlortrimethylsilan durch Trichlormethylsilan als Reaktionspartner austauschen lässt. Die erfolgreiche Verwendung von Trichlormethylsilan würde eine doppelte Salzmetathese und damit die Erweiterung des Moleküls um zwei Phosphinomethyl-Gruppen ermöglichen.

4.1.3. Darstellung von P/Si–H-Liganden durch Magnesium-vermittelte Kupplung von Chlorhydrosilanen

Ein zweiter Ansatz ging von der Einführung der Phosphin-Gruppen als erstem Schritt aus. Das dreifach Chlor-substituierte Neopentyltrichlorid (1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)-2-methylpropan) stellt ein Edukt mit bereits vorhandenem tripodalen Rückgrat und drei Möglichkeiten zur Substitution dar. In einer zweistufigen Reaktion sollten nun zuerst zwei Alkylchloride in einer Salzmetathese durch Lithiumdiphenylphosphid substituiert werden. Die Verwendung von Alkyl-Phosphinen ist an dieser Stelle nicht möglich, da diese auf Grund der höheren Nucleophilie mit dem verbliebenen Alkylchlorid unter Bildung von Phosphonium-Verbindungen reagieren würden. Da die Reaktivität der Alkylchloride im Verlauf der Substitutionsreaktion abnimmt, sollte bei entsprechender Stöchiometrie das disubstituierte Produkt 1,3-Diphenylphosphino-2-(chlormethyl)-2-methylpropan als Hauptprodukt entstehen. Die ausreichend hohe Luftstabilität von Aryl-Phosphinen lässt an dieser Stelle die notwendige säulenchromatographische Abtrennung der höher und

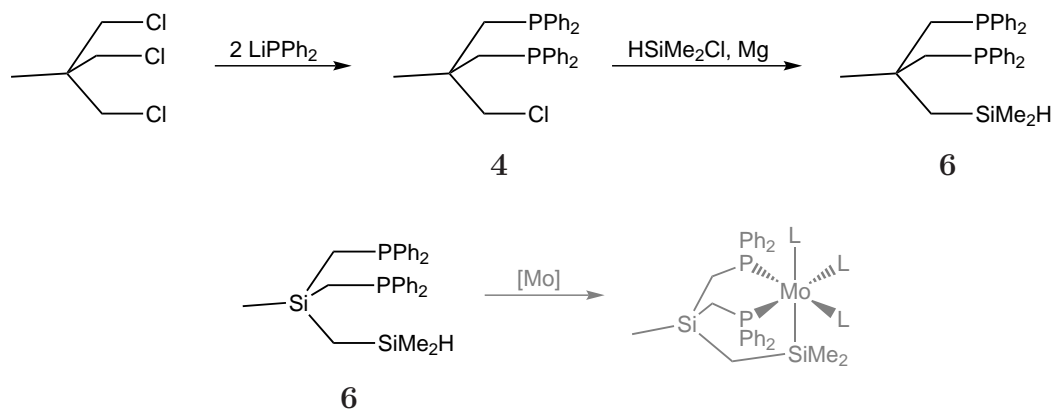


Abbildung 4.4.: Syntheseroute von tripodalen Silyl-Phosphin-Liganden mit Si–H-Funktion unter Verwendung der Kupplung von Chlordimethylsilan und dem Alkylchlorid **4** in Gegenwart von Magnesium. Die anschließende Metallierung und das Zielmotiv sind unten rechts in grau dargestellt.

niedriger substituierten Produkte zu.

Bei Arbeiten zur “Kapptizität“ von tripodalen Liganden machten sich Friesen et al. die reduktive Kupplung von Chlorsilanen und Alkylchloriden in Gegenwart von metallischem Magnesium zu Nutze.^[150,151] Diese Art der Si–C-Bindungsknüpfung wurde zuvor nur für Alkylbromide berichtet, die aber die Anwesenheit von Phosphinen nicht zulassen (Quaternisierung). Da Alkylmagnesiumchloride selten isolierbar sind, müssen bei dieser Reaktion beide Kupplungspartner gleichzeitig anwesend sein. Bei der etablierten Grignard-Reaktion wird hingegen gewöhnlich erst ein Reaktand sukzessiv metalliert und dann mit einem elektrophilen Kupplungspartner zur Reaktion gebracht. So kann gesteuert werden, dass nur das gewünschte Grignard-Reagenz als Nucleophil reagiert und nur die gekreuzte Kupplung stattfindet. Bei der Kupplung von Chlorsilan und Alkylchlorid ist diese Art der Kontrolle nicht möglich. Wer die Rolle von Elektrophil und Nucleophil einnimmt, ist hier durch die elektronische Struktur der Reaktanden festgelegt. Es scheint aber, dass im Falle von Chlordimethylsilan ausschließlich eine Si–C-Bindungsknüpfung erfolgt; eine Si–Si- oder C–C-Bindungsbildung ist nicht berichtet. Dieses Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer Testreaktion von Isobutylchlorid mit Chlordimethylsilan an Magnesium zu Isobutyldimethylsilan bestätigt. Anschließend wurde es in der in Abbildung 4.4 gezeigten Syntheseroute zur Herstellung von 1,3-Diphenylphosphino-2-((dimethylsilyl)methyl)-2-methylpropan **HSiP₂** (**6**) angewendet.

4.1.4. Acidisierung der Si–H-Funktion

Die Deprotonierbarkeit eines SiR_3H -Protons ist von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Siliciumatom abhängig. Es wäre möglich, dass eine RSiMe_2H -Gruppe nicht ausreichend leicht deprotonierbar ist, da die beiden Methylsubstituenten mit ihrem positiv induktiven Effekt die zur Koordination erforderliche Abspaltung eines Protons erschweren. Daher erschien die Substitution der Methyl- durch Phenylgruppen erstrebenswert. Letztere würden mit ihrem negativ induktiven Effekt eine Deprotonierung und damit die Bildung eines Silyl-Anions begünstigen.^[152] Die Tatsache, dass ein RSiPh_2^- -Donor in einem Komplex potenziell eher für eine π -Rückbindung zur Verfügung steht, ist für die gewünschte Stickstoffaktivierung ungünstig. Dieses musste wegen der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse mit dem RSiMe_2H -Derivat jedoch in Kauf genommen werden.

4.1.5. Ergebnisse und Diskussion

4.1.5.1. Reduktion von Alkoxysilanen

Bei der Darstellung von P/Si–H-Liganden erwies sich die Route über die Reduktion von Alkoxysilanen als nicht einsetzbar. Bates, Thomas et al. beschreiben zwar die regiospezifische α -Lithiierung von Alkylalkoxysilanen,^[148,149] jedoch scheint dieses Konzept nicht mit den für diese Arbeit benötigten funktionellen Gruppen kompatibel zu sein. Zwar ist die erfolgreiche Substitution des Chloratoms in Chlortrimethylsilan durch Alkoxydimethylsilylmethylolithium von den Autoren gezeigt worden, jedoch ist das resultierende (Alkoxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan nicht weiter funktionalisierbar. Es müssen also zur Einführung der für diese Arbeit benötigten Phosphin-Gruppen Halogenatome oder Alkenylreste vorhanden sein. Da davon auszugehen ist, dass die Alkoxysilylfunktion mit einer radikalischen Hydrophosphanierung nicht vereinbar ist, musste auf Halogenatome zurückgegriffen werden. Damit ergab sich das Problem, dass in Trichlormethylsilan als Edukt genau ein Chloratom ausgetauscht werden musste, um die verbliebenen beiden dann für eine Salzmetathese nutzen zu können. Da die metallierten Carbanionen aus der Reaktion von *tert*-Butyllithium mit Alkoxydimethylsilanen aber extrem reaktive Nucleophile darstellen, kann an dieser Stelle eine mögliche Mehrfachsubstitution ein Problem darstellen. Die Substitution wurde daher bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, jedoch stand keine zuverlässige Methode zur Abtrennung eventuell entstandener mehrfach substituierter Produkte zur Verfügung. Die hohe Empfindlichkeit von Chlorsilanen gegenüber Wasser (und anderen Nucleophilen) bedingt eine Handhabung unter Schlenkbedingun-

gen. Des Weiteren war die fraktionierende Destillation unpraktisch, da die entstandenen Produkte sehr ähnliche Siedepunkte haben. Eine Charakterisierung der Produkte durch die Zuordnung der Resonanzen in den NMR-Spektren (siehe 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.3) war wegen der großen Vielzahl an entstandenen Verbindungen nicht möglich.

4.1.5.2. Magnesium-vermittelte Kupplung von Chlorsilanen

Über die Magnesium-vermittelte Kupplung ließ sich erfolgreich der P/Si–H-Ligand 1,3-Diphenylphosphino-2-((dimethylsilyl)methyl)-2-methylpropan (HSiP_2 , **6**) herstellen. Die notwendige Anwesenheit zweier Methylsubstituenten am Siliciumatom für die erfolgreiche Kupplung mit einem Alkylchlorid begrenzt die über diesen Weg erschließbare Stoffklasse auf Dimethylhydrosilane. Der mechanistische Ablauf der Si–C-Bindungsknüpfung ist allerdings unklar. So ist es kaum möglich die Reaktionsbedingungen rational so zu verändern, dass auch andere Silane verlässlich umgesetzt werden können. Es muss davon ausgegangen werden, dass während der Kupplung der relative Elektronenreichtum des Chlorsilans HSiR_2Cl gegenüber dem Reaktionspartner $\text{R}'\text{CH}_2\text{Cl}$ festlegt, ob das gekreuzte oder das Homokupplungsprodukt entsteht. Im Falle der Reaktion zwischen Chlordimethylsilan und 1,3-Diphenylphosphino-2-(chlormethyl)-2-methylpropan (**4**) entsteht das gewünschte Produkt **6** unter Bildung einer neuen Si–C-Bindung in akzeptabler Ausbeute. Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft, ist eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf diese bislang nicht in der Phosphin-Chemie verbreitete Technik zurückgegriffen. Es konnte gezeigt werden, dass Diphenylphosphin-substituierte Liganden unter den Bedingungen, die während der Dauer der Chromatographie herrschen (Sauerstoff, Feuchtigkeit, saures Milieu), beständig sind bzw. eventuelle Zersetzungsprodukte (Oxidation, Quaternisierung) nicht in die Produktfraktionen gelangen. Dadurch stehen in diesem Bereich ein Reihe synthetisch wertvoller Reaktionstypen zur Verfügung, die bislang nicht genutzt werden konnten. Nach dieser Vorgehensweise kann der Ligand **6** in hoher Reinheit im Gramm-Maßstab erhalten werden.

Nachdem ausgehend von dem P/Si–H-Liganden **6** keine Komplexe erhalten werden konnten, wurde versucht, die Reaktivität der Si–H-Gruppe zu erhöhen. Der Ansatz der Substitution der Methyl- durch Phenylreste erwies sich dabei als nicht erfolgreich. Die beabsichtigte Verringerung der Elektronendichte am Siliciumatom in HSiPh_2Cl verglichen mit HSiMe_2Cl führte zu Problemen bei der Magnesium-vermittelten Kupplungsreaktion. Durch die relative Umkehrung der Polaritäten scheint das Chlorsilan jetzt nicht mehr bevorzugt mit dem Alkylchlorid, sondern mit sich selbst zu reagieren. Ent-

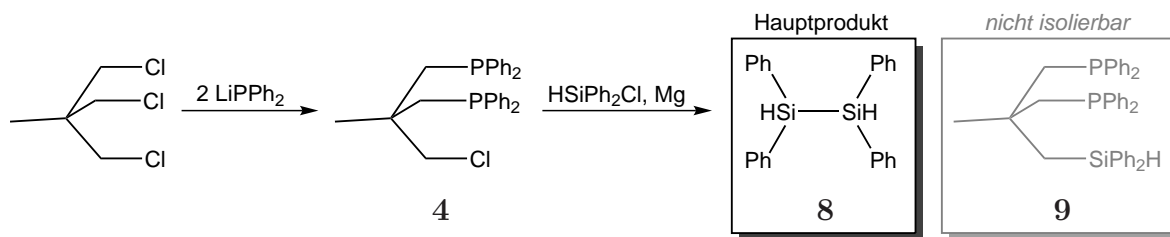


Abbildung 4.5.: Versuchte Darstellung des acideren P/Si–H-Liganden **9**. Durch den -I-Effekt der Phenylsubstituenten am Siliciumatom ist über die Magnesium-vermittelte Kupplung die Bildung des Homokupplungsprodukt **8** begünstigt.

sprechend konnte als Reaktionsprodukt nicht der gewünschte acidere P/Si–H-Ligand 1,3-Diphenylphosphino-2-((diphenylsilyl)methyl)-2-methylpropan (**9**), sondern nur das Homokupplungsprodukt Tetraphenyldisilan (**8**) erhalten werden (Abbildung 4.5). Durch dieses intrinsische Problem steht dieser Syntheseweg nur für die Darstellung Dimethylsilyl-substituierter P/Si–H-Liganden zur Verfügung.

4.2. Darstellung von Liganden mit Si–Cl-Funktion

Die Lithiierung von Chlorsilanen ist eine häufig verwendete Reaktion zur Erzeugung von Silyl-Nucleophilen. Diese können mit Alkenen, Alkinen und Carbonylverbindungen unter Si–C-Bindungsknüpfung reagieren, oder mit Metallhalogeniden nucleophile Substitutionen eingehen.^[153–160] Des Weiteren kann die Si–Si-Bindung in Disilanen reaktiv mit Lithium oder z. B. Methylolithium in Si–Li-Verbindungen gespalten werden.^[155,161] Es wird vermutet, dass bei der Lithiierung von Chlorsilanen intermediär erst Disilane entstehen und diese dann mit weiterem Lithium wieder gespalten werden und schließlich Silyllithium-Verbindungen bilden. Jedoch sind Disilane weitaus seltener verfügbar als die entsprechenden Chlorsilane. Die Darstellung und Verwendung von Silyllithium-Verbindungen als anionische Liganden ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Bei derartigen Reaktionen wird oft das lithiierte Silan in situ erzeugt und dann in einer Eintopfsynthese mit einem Substrat zur Reaktion gebracht. Bei der Herstellung von phosphinhaltigen Si–Li-Verbindungen muss jedoch beachtet werden, dass Diphenylphosphino-Gruppen in Gegenwart von metallischem Lithium eine P–C_{Aryl}-Bindungsspaltung erfahren können. Dieses Verhalten kann gezielt für synthetische Zwecke genutzt werden^[91,162], muss aber bei der Darstellung von P/Si–Li-Liganden möglichst unterdrückt werden. Da jedoch die Si–Cl-Bindung im Edukt reaktiver als ebenso vorhandene

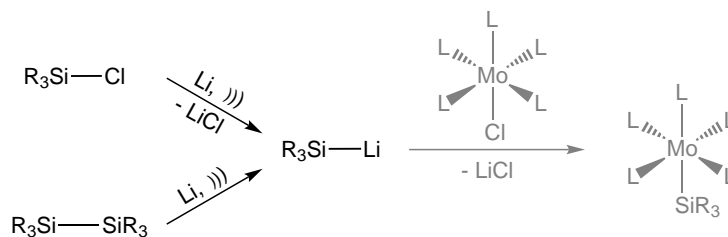


Abbildung 4.6.: Synthese von Silyllithium-Verbindungen aus Chlorsilanen oder Disilanen und Lithium. Eine mögliche weiterführende Koordination an Molybdän unter Abspaltung von Lithiumchlorid ist in grau dargestellt.

$P-C_{Aryl}$ -Bindungen ist, besteht die Möglichkeit, nach einer gewissen Reaktionsdauer nur eine einfach lithiierte Silyllithium-Verbindung abzufangen. Es ist daher nötig, anstelle der zuvor beschriebenen Eintopfreaktion die $Si-Li$ -Verbindung zu isolieren, ihren Gehalt zu bestimmen und erst dann eine Metallierung als Folgereaktion durchzuführen. Hierzu ist ein Doppeltitrationsverfahren beschrieben (Abbildung 4.7).^[98–100] Es wird ein Chlorsilan mit einem Überschuss an Lithiummetall umgesetzt und nach vollständiger Lithiierung die Reaktionslösung vom nicht umgesetzten Lithium abdekantiert. Es kann nun neben der gewünschten $Si-Li$ -Verbindung eine nicht vernachlässigbare Menge an Lithiumoxid vorliegen. Nach der Zugabe von Wasser wird daher einmal der Gesamtanteil der basisch reagierenden Verbindungen durch eine Titration mit HCl gegen Phenolphthalein bestimmt (Abbildung 4.7, Titration 1). Bei einer weiteren Titration wird zunächst eine ausreichende Menge Dibrommethan angeboten, die mit der Silyllithium-Verbindung zu einem Alkylsilan reagiert, das nicht mehr basisch reagiert. Nun wird erneut Wasser zugegeben und mit HCl gegen Phenolphthalein titriert (Abbildung 4.7, Titration 2), wobei nur der Gehalt an Lithiumhydroxid bestimmt wird. Die Differenz der beiden Titrationen gibt so den Gehalt der Silyllithium-Verbindung an.

4.2.1. Lithiierung

Da die wenigen beschriebenen Reaktionen von Silyllithium-Verbindungen mit Molybdän-Präkursoren^[163–165] kaum strukturelle Ähnlichkeit mit den für diese Arbeit herzustellenden Verbindungen hatten, erschien die Untersuchung von vereinfachten Modellverbindungen erstrebenswert. Es wurde daher zuerst versucht, ein einfaches Silan zu lithieren und anschließend an einen geeigneten Molybdän-Präkursor zu koordinieren. Die Verbindung von Phosphin- mit Silyl-Donoren hätte dann darauf aufbauend behandelt werden können. Es wurde Chlordimethylphenylsilan als Edukt gewählt, da es wie später erfor-

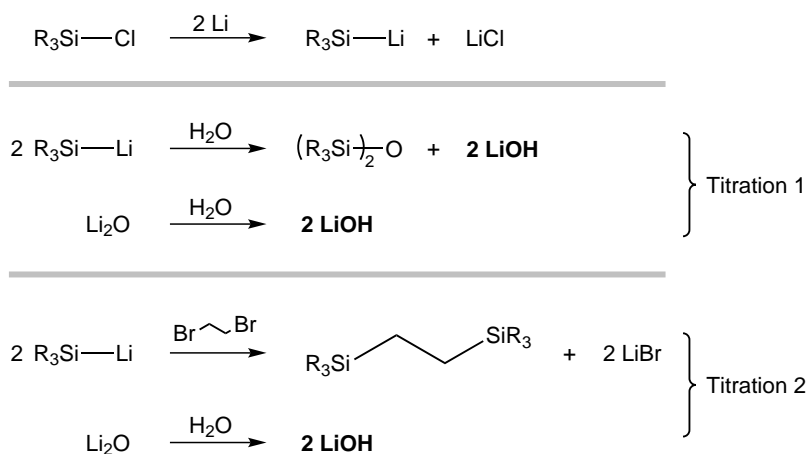


Abbildung 4.7.: Darstellung von Silyllithium-Verbindungen und Bestimmung des Gehaltes per Doppeltitration.

derlich über Alkyl- und Arylsubstituenten verfügt und der sterische Anspruch hier kein zusätzliches Problem darstellen sollte. An diesem Beispiel sollten die Lithierungsbedingungen, die Stabilität der Si–Li-Verbindung und das Doppeltitrationsverfahren erprobt werden.

Die heterogene Reaktion von Chlorsilan in Lösung und der Metalloberfläche verläuft nicht sehr schnell und benötigt meistens eine gewisse Induktionsphase, bevor sie eintritt. Es werden daher verschiedene Vorgehensweisen angewendet, um den Reaktionsverlauf günstig zu beeinflussen. Die Behandlung mit Ultraschall ist gängig, da hierdurch passivierte Bereiche auf der Metalloberfläche aktiviert werden können. Ebenso kann vorsichtiges Erwärmen helfen, um die Reaktion zu starten. Auch wird die Behandlung des Metalls durch eine kleine Menge eines reaktiveren Chlorsilan beschrieben um *aktiviertes Lithium* zu erzeugen.^[158] Ein Anspringen der Reaktion ist durch eine immer intensiver werdende Rotfärbung zu erkennen.

4.2.2. Ergebnisse und Diskussion

4.2.2.1. Lithierung

Trotz der genannten Möglichkeiten war die Lithierungsreaktion im Laborgebrauch unzuverlässig und von nicht reproduzierbarem Erfolg. Teilweise setzte die Reaktion spontan ein, teilweise war auch nach längerer Ultraschallbehandlung und Erwärmen keine Rotfärbung zu sehen. Das in den wenigen erfolgreichen Ansätzen erhaltene $\text{PhMe}_2\text{Si}-\text{Li}$ erschien trotz seiner hohen Reaktivität über mehrere Stunden lagerbar. Vermutlich

ist das verwendete Metall nicht in gleichbleibender Reaktivität herstellbar, obwohl die Präparation mit großer Sorgfalt unter Inertbedingungen erfolgte. Dieses Verhalten ist besonders bei Lithium und Magnesium (für Grignard-Reaktionen) bekannt. Für die wenig komplexe Synthese von Dimethylphenylsilyllithium ist dieses Problem noch hinnehmbar. Werden jedoch über mehrstufige Synthesen hergestellte P/Si–Cl-Verbindungen eingesetzt, muss hier ein verlässlicheres Verfahren gefunden werden. Die wegen der unterschiedlich langen Induktionsphase stark schwankende Reaktionsdauer ist außerdem ungünstig wegen der zuvor genannten Empfindlichkeit von P–C-Bindungen gegenüber Lithium. Insofern ist die Darstellung anionisch koordinierender Silyl-Liganden durch die Lithiierung von Chlorsilanen im Laborgebrauch ungeeignet.

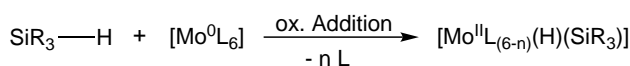
4.2.2.2. Doppeltitrationsverfahren

Die Quantifizierung des Gehaltes an Silyllithium-Verbindung funktionierte schnell und zuverlässig. Tatsächlich ist der zusätzliche Verbrauch an Produkt hier der einzige Nachteil. Für stabile Titrationsergebnisse wird ca. je ein Milliliter der Si–Li-Lösung benötigt, was bei Ansatzvolumina von ca. 10 ml nicht vernachlässigbar ist. Es wurde allerdings ein relativ stark schwankender Umsetzungsgrad des eingesetzten Chlorsilans beobachtet. Dieses macht die Syntheseplanung relativ schwer. Auch ist ungeklärt, was mit dem nicht umgesetzten Edukt passiert. Es ist davon auszugehen, dass eine anschließende Koordination an Molybdän besser kontrollierbar wäre, wenn weniger Nebenprodukte anwesend sind.

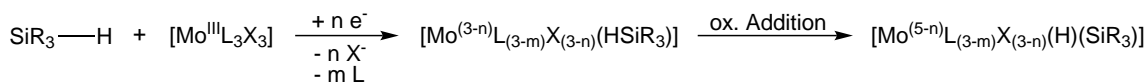
4.3. Koordination

Hydrosilane sind eine wichtige industrielle Verbindungsklasse. Viele siliciumhaltige Materialien werden durch die übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung hergestellt. Entsprechend ist die Koordinationschemie der für diese Chemie relevanten Systeme, also Komplexe aus Übergangsmetallen der Gruppen 8, 9 und 10 und Hydrosilanen, detailliert erforscht,^[94,133–139,166–168] Komplexe, die Bindungen zwischen Silicium und Metallen der Gruppe 6 enthalten, sind kaum beschrieben. Es musste daher untersucht werden, inwiefern das Koordinationsverhalten der bekannten Systeme auf das Feld der Molybdän-Komplexe mit Silyl-Liganden übertragbar ist.

Oxidative Addition



Reduktiv induzierte Koordination



Anionische Koordination

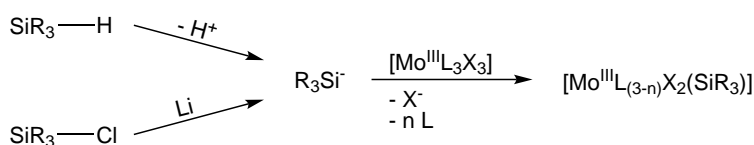


Abbildung 4.8.: Mögliche Koordinationswege von anionisch koordinierenden Silyl-Liganden an Molybdän.

4.3.1. Mögliche Koordinationswege

Die bekannten Silylkomplexe entstehen zumeist durch die oxidative Addition eines Hydrosilans an ein niedervalentes Metallzentrum unter Ausbildung einer M–H- und einer M–Si-Bindung nach der Gleichung $[\text{M}^n\text{L}_m] + \text{R}_3\text{SiH} \rightarrow [\text{M}^{n+2}\text{L}_m(\text{H})(\text{SiR}_3)]$. Bei der Reaktion mit Hydrido-Präkursoren kann es hierbei auch zur reduktiven Eliminierung von Wasserstoff unter Erhalt der M–Si-Bindung kommen. Ebenfalls sind agostische Koordinationsverbindungen des Typs $[\text{ML}_n(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ bekannt.^[169,170] Schließlich wurden eine möglicherweise reaktiv induzierte und eine anionische Koordination untersucht (Abbildung 4.8)

4.3.2. Präkursoren

Komplexierungsreaktionen wurden mit drei Gruppen von Präkursoren durchgeführt: halogenidhaltige Molybdän-Präkursoren, halogenidfreie Präkursoren von Molybdän und Präkursoren von anderen Metallen (Abbildung 4.9). Allgemein gelten Halogenido-Liganden als gute Abgangsgruppen und wurden mit dem Ziel verwendet, dass sie unter Ladungserhalt durch Silyl-Anionen ausgetauscht werden könnten. Neutrale Ligan-

den wie z. B. ein- oder zweizählige Phosphine, Tetrahydrofuran, Methylisonitril, Carbonyl oder Alkene in Präkursoren sind ladungsneutral durch die Phosphin-Donoren in P/Si-Liganden substituierbar. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Koordinationssphären sowie die unterschiedlichen elektronischen Strukturen der Präkursorauswahl deckt eine möglichst große Vielfalt ab, um systematische Fehler bei den Metallierungsversuchen zu vermeiden. Die Reaktionsbedingungen wurden abhängig von Anzahl, Ladung und Art der austauschbaren Liganden variiert. Beispielsweise kann die Dissoziation von Carbonyl-Liganden durch Bestrahlung oder die Substitution von Halogeniden durch die Zugabe von Silbertriflat beeinflusst werden.

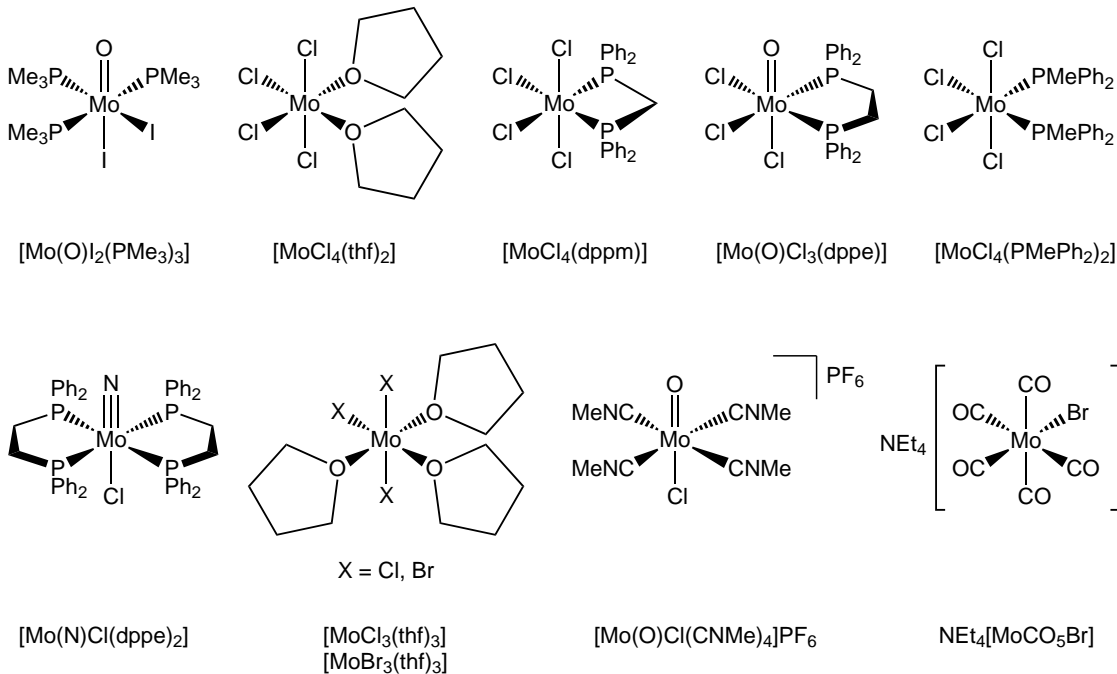
4.3.2.1. Halogenidhaltige Molybdän-Präkursoren

Die Halogenido-oxido-Molybdän-Präkursoren $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$, $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$ wurden in anderen Arbeiten erfolgreich für die Koordination des vierzähligen, linearen Phosphin-Liganden prP_4 (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) verwendet.^[91,104,162] Dabei wurde erfolgreich die Substituierbarkeit der äquatorialen Liganden genutzt. Diese Verbindungen erschienen daher als vielversprechende Präkursoren zur Koordination eines Silyl-Phosphin-Liganden. Die Phosphin-Donoren könnten dabei zwei bzw. einen der neutralen Liganden PMe_3 und CNMe bzw. dppe austauschen und der Silyl-Donor könnte das axiales Halogenid substituieren. Die anschließende Umsetzung von Oxido-Molybdän(IV)- zu N_2 -Komplexen kann hierbei nicht über die etablierte Reduktion mit Natriumamalgam erfolgen. Es wurde jedoch gezeigt, dass eine elektrochemische Reduktion an einer Quecksilbersee-Elektrode in der Gegenwart von Phenol möglich ist.^[104]

Die halogenidhaltigen Komplexe $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$, $[\text{MoCl}_4(\text{dppm})]$, $[\text{MoCl}_4(\text{PMePh}_2)_4]$, und $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ bzw. $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ enthalten mit den neutralen Liganden PMePh_2 , dppm und THF ebenfalls durch Phosphine substituierbare Liganden. Mit den ersten drei Präkursoren könnten sich so neutrale Molybdän(IV)-Komplexe des Typs $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2)]$ bilden. Für die Molybdän(III)-Präkursoren ist hingegen die Bildung von neutralen Komplexen des Typs $[\text{MoX}_2(\text{thf})(\text{SiP}_2)]$ oder von ionischen Komplexen des Typs $[\text{MoX}_3(\text{SiP}_2)]^-$ denkbar, da nicht eindeutig abzusehen ist, ob als dritter Ligand THF oder Chlorid bzw. Bromid bevorzugt ausgetauscht wird. Auf Grund des Ladungserhalts und der auf diesem Wege einfacher zu erreichenden facialen Geometrie sollte die Bildung der nicht geladenen Komplexe begünstigt sein. Beide Arten von Komplexen wären dabei aber prinzipiell als Edukte für eine Reduktion mit Natriumamalgam geeignet.

Der Nitrido-Chloro-Komplex $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ ist aus Arbeiten über Intermediate des

Halogenidhaltige Molybdän-Präkursoren



Halogenidfreie Präkursoren von Molybdän und Präkursoren von anderen Metallen

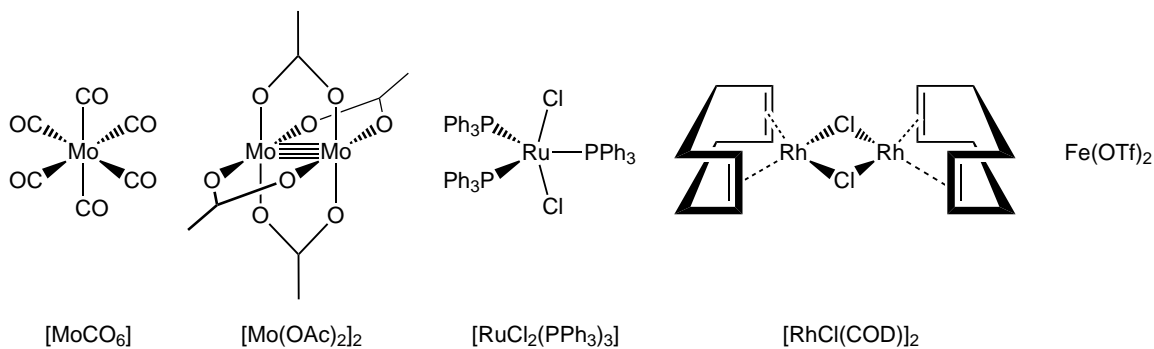


Abbildung 4.9.: Verschiedene Präkursoren für die Koordination von anionisch koordinierenden Silyl-Liganden.

Chatt-Zyklus bekannt.^[171–173] Auch in dieser Metallvorstufe ist eine Substitution dreier Koordinationsstellen (ein zweizähniger dppe-Ligand und ein Chlorid) denkbar. Ein etwaiges Reaktionsprodukt des Typs $[\text{Mo}(\text{N})(\text{dppe})(\text{SiP}_2)]$ hätte außerdem den Vorteil, dass es als Molybdän(IV)-Nitrido-Komplex direkt eine im Chatt-Zyklus vorkommende Spezies darstellt. Studien zur katalytischen Aktivität könnten dann ohne weitere Derivatisierung angeschlossen werden. Des Weiteren weisen Nitrido-Komplexe eine gewisse Basizität auf. Bei der Koordination des HSiP_2 -Liganden könnte diese Eigenschaft genutzt werden, da die Nitrido-Funktion eventuell als interne Base bei der Freistellung des anionischen Silyl-Donors wirken könnte.

Der Carbonyl-Halogenido-Molybdän(0)-Präkursor $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}]$ bietet einen leicht austauschbaren Halogenido-Liganden und stellt außerdem ein Kation zur Bildung von Molybdän(0)-Komplexen des Typs $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SiP}_2)]$ zur Verfügung. Die Substitution von zwei CO-Liganden ist möglich, benötigt aber etwas drastischere Reaktionsbedingungen, bspw. Siedehitze oder Bestrahlung. Da die stark π -akzeptierenden Carbonyl-Liganden bevorzugt *cis* zueinander stehen, ist die Koordination von tripodalen Liganden in facialer Geometrie hier zusätzlich begünstigt. Ein Nachteil bei der Verwendung von Carbonyl-Liganden ist die Inertheit der letzten drei Carbonyle. Eine Umsetzung zu N_2 -Komplexen ist kaum möglich und müsste über eine aufwändige Oxidation, einen anschließenden Ligandenaustausch und eine erneute Reduktion führen. Auf der anderen Seite haben sich CO-Komplexe als sehr stabil erwiesen und könnten Ausgangspunkt für die Untersuchung der Silyl-Molybdän-Chemie sein.

4.3.2.2. Halogenidfreie Molybdän-Präkursoren

Halogenidfreie Molybdän-Präkursoren besitzen meistens ein niedervalentes Metallzentrum. Dieses macht die oxidative Addition als Koordinationspfad attraktiver. So wäre es denkbar, dass aus dem Präkursor $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H})(\text{SiP}_2)]$ entstehen, da ohne Weiteres keine vorteilhaften Eliminierungsrouten für das Proton bestehen. Sollte trotz des Elektronenreichtums des Molybdäns keine oxidative Addition stattfinden, wäre die Bildung von Komplexen des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\kappa^2\text{-HSiP}_2)]$ denkbar, in denen nur die Phosphin-Donoren ans Metall koordinieren und vier Carbonyl-Liganden erhalten bleiben.^[169,174]

Einen der wenigen einfach zugängigen Molybdän(II)-Präkursoren stellt $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ dar.^[175] Ob die Acetat-Liganden ausreichend gute Abgangsgruppen darstellen bzw. sich die Quadrupelbindung als reaktiv genug erweist, wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Mit einer mittleren (also zwischen 0 und +III/+IV gelegenen) Oxida-

tionsstufe deckt Molybdän(II)acetat den Bereich niedervalenter Molybdän-Präkursoren zwischen den Halogenido- und den Carbonyl-Verbindungen ab.

4.3.2.3. Andere Metallpräkursoren

Neben molybdänhaltigen Präkursoren wurden Übergangsmetallvorstufen, die in anderen Arbeiten erfolgreich verwendet werden konnten, in die Koordinationsversuche einbezogen. Die niedervalenten (und damit elektronenreicheren) Metallionen der Gruppen 8 und 9 neigen dazu, durch oxidative Addition Hydrosilane unter Bildung von Hydrido-Silyl-Komplexen zu bilden. Diese können aber zumeist durch Zugabe einer Base (zum Teil unter reduktiver Eliminierung) wieder in Silyl-Komplexe überführt werden. Bei einer Koordination in Anwesenheit einer Base können auch direkt Silyl-Komplexe erhalten werden. Um entsprechende Komplexe mit den für diese Arbeit interessanten Liganden zu synthetisieren wurden der fünffach koordinierte Ruthenium(II)-Präkursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, der dinukleare Rhodium(I)-Präkursor $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ und das Eisen(II)salz $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ verwendet. ^[134,137,166,170,176–179]

4.3.3. Koordinationsversuche

Die folgenden fünf Tabellen 4.1 bis 4.5 zeigen die Ergebnisse der Koordinationsversuche von Silyl-Donoren an verschiedene Metallpräkursoren. In einem typischen anionischen Koordinationsversuch wurden 200–300 mg Ligand mit einem Äquivalent Metallvorstufe und ggf. Base in THF unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht umgesetzt. Die Variationen dieses Vorgehens sind für die einzelnen Ansätze dargestellt, wobei Ansätze ohne Base grau hinterlegt sind (Tabelle 4.1, 4.4 und 4.5).

In einem typischen reduktiv induzierten Koordinationsversuch wurden 200–300 mg Ligand mit einem Äquivalent $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ über einem Überschuss Reduktionsmittel (Zinkpulver, Magnesiumspäne oder amalgamiertes Natrium) bei Raumtemperatur in THF über Nacht gerührt (Tabelle 4.2).

In einem typischen Koordinationsversuch unter Ausnutzung oxidativer Addition wurden 200–300 mg Ligand mit einem Äquivalent Metallvorstufe (bezogen auf die Anzahl der Molybdänzentren) unter den angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht (Tabelle 4.3).

Anschließend wurden die Ansätze ggf. eingeeengt und/oder versucht, die Reaktionsprodukte durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels auszufällen. Wenn ein definierter Feststoff isoliert werden konnte, wurde versucht, diesen mit Hilfe von Elementar-,

bzw. Halogenidanalyse, MIR- und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Ein wichtiger Indikator bei der Koordination von Hydrosilanen als Silyl-Donoren ist die im MIR-Spektrum gut sichtbare Si–H-Bande ($\approx 2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$). Im Falle einer erfolgreichen Koordination sollte diese Bande verschwinden. Eine Anwesenheit dieser Bande nach dem Koordinationsversuch könnte die Bildung eines κ^2 -koordinierten Komplexes anzeigen. Einen weiteren Hinweis auf das Koordinationsverhalten der Hydrosilan-Funktion gibt bei halogenidhaltigen Präkursoren der Chlorid- oder Bromidgehalt. Dieser sollte im Falle einer anionischen Koordination sinken, weil in der Summe ein Molekül Halogenwasserstoff eliminiert würde. Da NMR-Spektroskopie nur sinnvoll bei diamagnetischen Verbindungen eingesetzt werden kann, steht diese Technik nur für die Untersuchung der aus den Präkursoren $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$, $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$, $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$, $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}]$ erzeugten Verbindungen zur Verfügung.

4.3.3.1. Koordinationsversuche mit dem Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$

Die Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 zeigen die Ergebnisse ausgehend vom Liganden Tris(o-(diphenylphosphino)phenyl)silan ($\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$, **13**). Dieser vierzählige Ligand und sein Diisopropylphosphin-Derivat konnten von Peters et al. erfolgreich u. a. zu trigonal-bipyramidalen Eisenkomplexen umgesetzt werden.^[96,141,180,181] In den beschriebenen Reaktionen fand die Koordination des Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$ an einen Mesityl-Eisen(II)-Komplex statt, wobei der Mesityl-Ligand als interne Base diente und als Mesitylen eliminiert wurde. Auch an Cobalt(II) und Nickel(II) konnte der Ligand unter Deprotonierung koordiniert werden, hier allerdings unter Verwendung der externen Base Triethylamin. An Iridium(I) wurde der Ligand oxidativ unter Bildung eines Silyl-Hydrido-Iridium(III)-Komplexes koordiniert. Es wurde daher in dieser Arbeit der Fokus auf die anionische Koordination in Anwesenheit von (externen) Basen gelegt. Außerdem wurde aus Mangel an geeigneten niedervalenten Molybdän-Präkursoren eine Koordination unter reduzierenden Bedingungen untersucht mit dem Ziel eine oxidative Addition und anschließende Reduktion zu begünstigen.

4.3.3.2. Koordinationsversuche mit dem Liganden HSiP_2

Die Ergebnisse der Koordinationsversuche ausgehend von dem neu synthetisierten dreizähligen Liganden 1,3-Diphenylphosphino-2-((dimethylsilyl)methyl)-2-methylpropan (HSiP_2 , **6**) sind in Tabelle 4.4 gezeigt. Da die Koordinationschemie dieses Liganden noch unbekannt ist, wurden die Versuche analog zu denen mit dem bekannten Liganden

Metallpräkursor	Ansatz	Ergebnis
$[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$	NEt_3 , RT	reversible Koordination von Triethylamin
$[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$	$n\text{-BuLi}$, RT	brauner Feststoff, keine Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$	keine Base, Toluol, Rückfluss	schwarzer Feststoff, keine Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	NEt_3 , RT	reversible Koordination von Triethylamin
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	MeMgCl , RT	brauner Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	keine Base, RT	keine Farbänderung, Si–H-Bande im MIR, vermutlich hat keine Koordination stattgefunden
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$	MeMgCl , RT	brauner Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$	keine Base, Aceton, RT	violetter Feststoff, Si–H- und CNMe-Banden im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus

 Tabelle 4.1.: Anionische Koordinationsversuche mit dem Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$.

Metallpräkursor	Reduktionsmittel	Ergebnis
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	Zn	brauner Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	Mg	brauner Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	Na_xHg	grauer Feststoff, MIR nicht auswertbar, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus

 Tabelle 4.2.: Reduktiv induzierte Koordinationsversuche mit dem Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$.

Metallpräkursor	Ansatz	Ergebnis
$[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$	THF, Rückfluss	brauner Feststoff, Si–H-Bande, jedoch keine OAc-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koor- dination aus
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	THF, Bestrahlung	orangefarbener Feststoff, keine Si–H-Bande im MIR, CO-Banden geben Hinweis auf faciale Koor- dination der Carbonyl-Liganden, Elementaranalyse nicht eindeutig

Tabelle 4.3.: Koordinationsversuche unter Ausnutzung oxidativer Addition mit dem Li-
ganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$.

$\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$ durchgeführt. Ein unterschiedliches Verhalten könnte auf die geringere Acidität
des Si–H-Protons in HSiP_2 zurückzuführen sein. Inwiefern dieses die koordinativen Ei-
genschaften beeinflusst, konnte allerdings nicht abgeschätzt werden.

4.3.3.3. Koordinationsversuche mit anderen Liganden

Zusätzlich zu den Liganden $\text{HSiP}_3^{\text{Ph}}$ und HSiP_2 wurden Koordinationsversuche mit dem
literaturbekannten Liganden Bis(o-(diphenylphosphino)phenyl)methylsilan (**PSiHP**,
14) und der Silyllithium-Verbindung **Dimethylphenylsilyllithium** durchgeführt. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 gezeigt. Da der dreizählige Pincer-Ligand PSiHP meri-
dional koordiniert, hätte hier der fehlende Zwang zur Änderung der Geometrie von *mer*
nach *fac* (ausgehend von dem Molybdän(IV)-Präkursor $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$) eine Koordinati-
on erleichtern können.

Der Metallpräkursor $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ weist in den axialen Positionen einen stabilen
Nitrido- und einen leicht austauschbaren Chlorido-Liganden auf. Eine Salzmetathese
mit dem lithiierten Silan hätte so unter Eliminierung von Lithiumchlorid einen Silyl-
Molybdän-Komplex liefern können.

4.3.4. Ergebnisse und Diskussion

Die Koordination von anionisch koordinierenden Silyl-Phosphin-Liganden gestaltete sich
als überaus schwierig. In keinem der durchgeführten Komplexierungsversuche konnte
das erwartete Produkt, ein Silyl-Molybdän-Komplex, in reiner Form isoliert werden. Ein

Metallpräkursor	Ansatz	Ergebnis
$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$	keine Base, RT	kein Produkt isolierbar (Öl), erfolgreiche Koordination unwahrscheinlich
$[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$	NEt_3 , 60 °C, Benzol	beiger Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$	NEt_3 , RT, Ethanol	orangefarbener Feststoff, zu hoher Chloridgehalt und fehlende Aryl-Phosphin-Bande(n) im MIR schließen erfolgreiche Koordination aus
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$	NEt_3 , RT, Aceton	kein Produkt isolierbar (Öl), erfolgreiche Koordination unwahrscheinlich
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	keine Base, RT, Benzol	roter Feststoff, Si–H-Bande im MIR, Elementaranalyse und fehlende Kopplungen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren schließen eine erfolgreiche Koordination aus
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$	keine Base, RT	rot-brauner Feststoff, keine Si–H-Bande im MIR, jedoch signifikanter Chloridgehalt, Elementaranalyse und fehlende Kopplungen bzw. untypische chem. Verschiebungen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren schließen eine erfolgreiche Koordination aus
$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	keine Base, RT	rot-brauner Feststoff, Abwesenheit von Aryl-Phosphin Banden schließt eine erfolgreiche Koordination aus
$\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Br}]$	<i>n</i> -BuLi, 90 °C	hellgelber Feststoff, stark verbreiterte Linien bzw. eine Vielzahl nicht zuordenbarer Resonanzen im ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum, Elementaranalyse schließt erfolgreiche Koordination aus

 Tabelle 4.4.: Anionische Koordinationsversuche mit dem Liganden **HSiP₂**.

Metallpräkursor	Ligand	Ansatz	Ergebnis
$[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$	PSiHP	keine Base, CH_2Cl_2 , RT	grauer Feststoff, keine Aryl-Phosphin-Bande(n) im MIR, Elementaranalyse nicht aus- sagekräftig, erfolgreiche Koor- dination unwahrscheinlich
$[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{dppe})_2]$	$\text{PhMe}_2\text{Si-Li}$	Toluol/THF, -28 °C bis +20 °C,	gelblicher Feststoff, zu hoher Chloridgehalt, schlecht reproduzierbar, erfolgreiche Koor- dination unwahrscheinlich

Tabelle 4.5.: Koordinationsversuche mit dem Silyl-Phosphin-Liganden **PSiHP** und der Silyllithium-Verbindung **Dimethylphenylsilyllithium**.

großes Problem hierbei stellte die eingeschränkte Verfügbarkeit an Methoden zur Charakterisierung dar. Es musste bis auf wenige Ausnahmen auf Elementaranalyse, Halogenidanalyse und IR-Spektroskopie zurückgegriffen werden, die hier wenig Aufschluss auf alternative Reaktionspfade geben konnten. Einen wichtigen Indikator stellte die Sichtbarkeit der Si–H-Bande im MIR-Spektrum dar. In Abbildung 4.10 ist beispielhaft das Verschwinden der Si–H-Bande bei 2122 cm^{-1} gezeigt, wie es bei dem Koordinationsversuch von HSiP_2 an $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ beobachtet wurde.

Obwohl bei vielen Versuchen die Edukte miteinander zu reagieren schienen (Farbwechsel, Präzipitation, Löslichkeitsverhalten) konnte nicht aufgeklärt werden, welche Art von Produkten bevorzugt gebildet wurde. Da die verwendeten Liganden neben ihrem Verhalten als Nucleophil auch andere Reaktivitäten zeigen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass z. B. der reduktive Charakter von Hydrosilanen und Silyl-Anionen in der Kombination mit einigen Molybdän-Präkursoren bevorzugt in Redox-Reaktionen resultiert. Eine Bildung von Disilanen und reduzierten Molybdän-Komplexen bzw. weiteren Zerfallsprodukten wäre dann das Ergebnis.

Ebenfalls nicht ausgeschlossen werden können komplexere Reaktionen, wie zum Beispiel die von Ito et al. beobachtete Insertion von Silanen in die aromatische C–H-Bindung von Aryl-Phosphinen.^[142–147] Auch wenn die beschriebene Reaktion dort von dem primären Silan PhSiH_3 ausgeht, könnte in einigen der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen eine ähnliche Situation vorgelegen haben. Allerdings würden hier bei der Verbindung zweier mehrzähliger Liganden eventuell multidentate Liganden mit wenig vorhersagbarem Koordinationsvermögen entstehen. Die Bildung von undefinierten Koordinationspolymeren wäre denkbar.

Außerdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Si–H- und die Si–C-

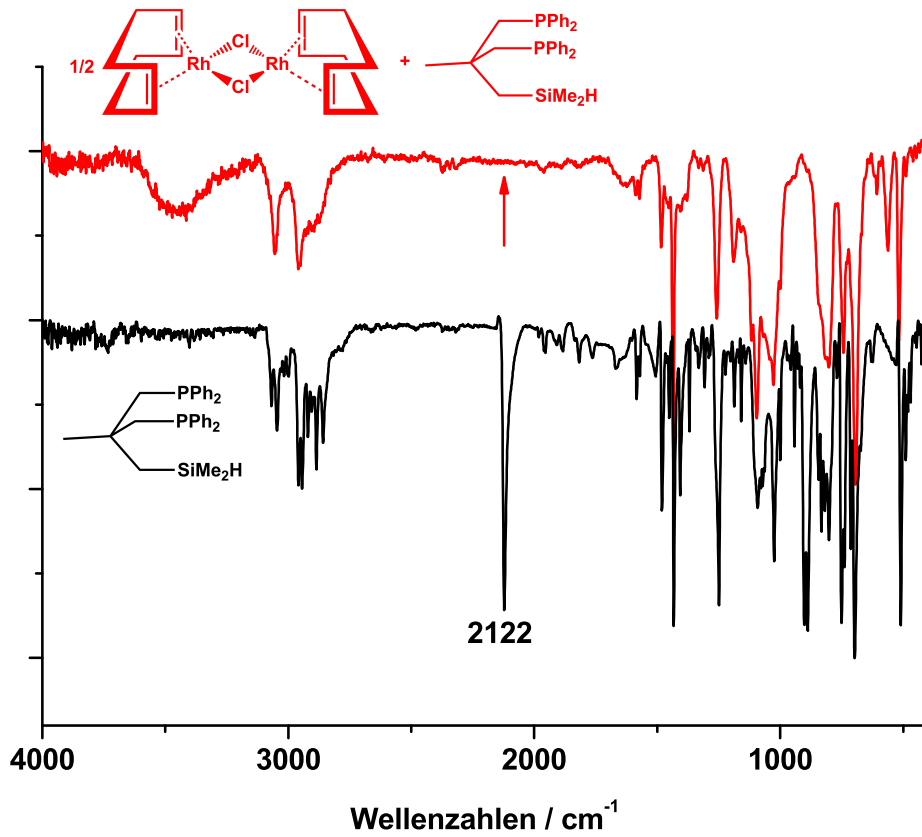


Abbildung 4.10.: Verschwinden der Si–H-Bande bei 2122 cm⁻¹ bei der versuchten Koordination von HSiP₂ an [RhCl(COD)]₂. Unskalierte Transmissions-MIR-Spektren des freien Liganden (schwarz) und des Reaktionsprodukts (rot).

Bindungen nicht so stabil sind wie die C–H- und C–C-Bindungen. Deutlich wird dieses beispielsweise an der Hydrosilylierung, die Silane in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren zeigen, oder an dem Einsatz von Triethylsilan, Dimethylphenylsilan und vielen anderen tertiären Silanen als Hydrid-Donor und damit als Reduktionsmittel. So könnte in einigen Koordinationsversuchen das Verschwinden von gruppenspezifischen Banden im MIR-Spektrum als Hinweis angesehen werden, dass das Ligandenrückgrat durch Einwirkung des Metalls zerstört wurde.

Da jedoch andere Silyl-Komplexe von anderen Übergangsmetallen bekannt sind, muss das beobachtete Verhalten auch mit den Eigenschaften der Metallpräkursoren zusammenhängen. Die Redoxeeigenschaften der Metalle innerhalb einer Periode sind eventuell zu unterschiedlich, als dass eine einfache Übertragung der Bedingungen zur erfolgreichen Herstellung von Silyl-Metall-Komplexen möglich wäre. Entsprechendes könnte für die Substituierbarkeit der verwendeten Liganden gelten.

Die Verwendung von Silyllithium-Verbindungen zur Darstellung von Silyl-Komplexen erwies sich in erster Linie wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als unpraktisch. So zeigte sich bereits beim Einsatz von Dimethylsilyllithium, über das hinaus später komplexere Liganden verwendet werden sollten, die geringe Verlässlichkeit der Metallierung. Mit ihr einhergehen dürfte die Bildung von Nebenprodukten, die eine Isolierung des gewünschten Produkts noch erschweren.

5. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden

5.1. Strategie

Da die Variation des Donor-Elements in einem bestehenden Ligandgerüst oft einen bedeutenden synthetischen Aufwand erfordert, stellt die Variation der Substituenten an einem bestimmtem Donoratom einen einfacheren Weg dar, um bestimmte Eigenschaften eines Komplexes gezielt zu manipulieren. Im Falle von Phosphin-Liganden ist bekannt, dass Alkyl- und Aryl-Phosphine prinzipiell ein stark unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer σ - und π -Akzeptor- bzw. Donoreigenschaften zeigen. Allgemein stellen Phosphine exzellente, relativ weiche und neutrale Zwei-Elektronen-Donoren dar, deren sterischer und elektronischer Einfluss sehr genau durch geschickte Variation der drei Reste eingestellt werden kann.

Mit elektronenziehenden Substituenten können Phosphin-Donoren als π -Akzeptoren wirken. So ist Triphenylphosphin ein sehr guter π -Akzeptor, Trimethylphosphin dagegen ein relativ schlechter. Der Elektronenreichtum des Phosphins ist außerdem für dessen σ -Donorstärke verantwortlich. Chadwick Tolman hat in seinen umfangreichen Arbeiten zur Einordnung der unterschiedlich substituierten Monophosphine u. a. die Donorstärke durch die Aktivierung der Carbonyl-Liganden in Nickel(0)-Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ quantifiziert.^[182] Die stärksten Donoren stellen hierbei die Trialkyl-Phosphine PtBu_3 , PCy_3 und $\text{P}i\text{Pr}_3$ dar, die schwächsten die halogenierten oder Aryl-Phosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, PCl_3 und PF_3 . Die für diese Arbeit wichtigen Alkyldiphenylphosphine sind in der Mitte dieser Reihe zu finden.

Ein Problem beim Vergleich der Donorstärken stellt die Tatsache dar, dass jeder Substituent immer mit einem sterischen Anspruch einhergeht. Beim Übergang von tetraedrischen (Nickel-) zu oktaedrischen (Molybdän-) Komplexen wird dieses sogar noch wichtiger. Der Tolman-Kegelwinkel kann dabei helfen, den sterischen Anspruch vorherzusagen, bzw. mit der Auswahl der Substituenten eine gewünschte Kombination aus

sterischem Anspruch und Donorstärke zu erstellen (Abbildung 5.1, links). Die Phosphine mit dem kleinsten Kegelwinkel sind PH_3 , PF_3 und PMe_3 , die mit dem größten entsprechend $\text{P}i\text{Pr}_3$, PCy_3 , $\text{P}t\text{Bu}_3$ und Trimesitylphosphin.^[182]

Als weitere Größe zur Quantifizierung der Donorstärke von Phosphinen könnte die chemische Verschiebung des Phosphor-Kerns im ^{31}P -NMR-Spektrum dienen. So befinden sich starke Donoren im Hochfeld, schwache im Tieffeld. Der Bereich der chemischen Verschiebung erstreckt sich dabei von + 250 bis - 250 ppm (bezogen auf $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$ ppm als Referenz). Interessanterweise wird dieser Trend nach einer Koordination nicht immer eingehalten. Dieses ist ein deutliches Indiz für das Zusammenspiel von sterischen und elektronischen Effekten bei koordinierten Phosphinen. Beispielsweise können PPh_2 - und $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Gruppen vor und nach einer Koordination die relative Lage im ^{31}P -NMR-Spektrum tauschen.^[183]

In früheren Arbeiten konnte gezeigt wurde, dass abhängig von den Substituenten der Phosphoratome in Molybdän- N_2 -Komplexen des Typs $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tripod})(\text{diphos})]$ der N_2 -Ligand protonierbar oder nicht protonierbar ist.^[67,68] So konnten z. B. unter Verwendung des Tripod-Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdppme) Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{diphos})]$ hergestellt werden, wobei sich für $\text{diphos} = \text{dmpm}$ der N_2 -Ligand unter Erhalt der Pentaphosphin-Umgebung protonieren ließ und für $\text{diphos} = \text{dppm}$ dieses nicht möglich war (Abbildung 5.1, rechts). In dieser Arbeit sollten nun weitere Komplexe hergestellt und charakterisiert werden, die unter Verwendung unterschiedlich substituierter Phosphin-Tripod-Liganden die Auswirkung auf die *Aktivierung von Stickstoffliganden* beleuchten. Von besonderem Interesse hierbei war der Einfluss abhängig von der Position des Phosphin-Donors (*cis* oder *trans* zu gebundenem Distickstoff) und ob sich ein bevorzugtes *Bildungsmuster* bei der Darstellung von Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen in Pentaphosphin-Umgebung erkennen lässt.

Die kommerzielle Verfügbarkeit von luftstabilen Monophosphinen stellt im Allgemeinen keine Einschränkung bei der Synthesepaltung dar. Auch viele der empfindlicheren Alkyl-Phosphine sind in abgeschmolzenen Glasampullen handhabbar. Dagegen sind die für die Herstellung von komplexen und nicht symmetrisch substituierten Phosphin-Liganden benötigten Grundchemikalien deutlich seltener. Wegen der wenigen Möglichkeiten Phosphin-Donoren in ein Ligandgerüst einzuführen sind Hydro- und Chlor-Phosphine von besonderem synthetischen Wert. Da diese Substanzklassen aber nur selten zur Verfügung stehen, müssen die entsprechenden Verbindungen oft aufwändig selbst hergestellt werden. Daher basiert ein Großteil der Phosphin-Chemie auf PPh_2 -, $\text{P}i\text{Pr}_2$ -, $\text{P}t\text{Bu}_2$ -, PCy_2 -, PMe_2 - und PEt_2 -Gruppen. Erstere werden dabei ausgehend von den Flüssigkeiten

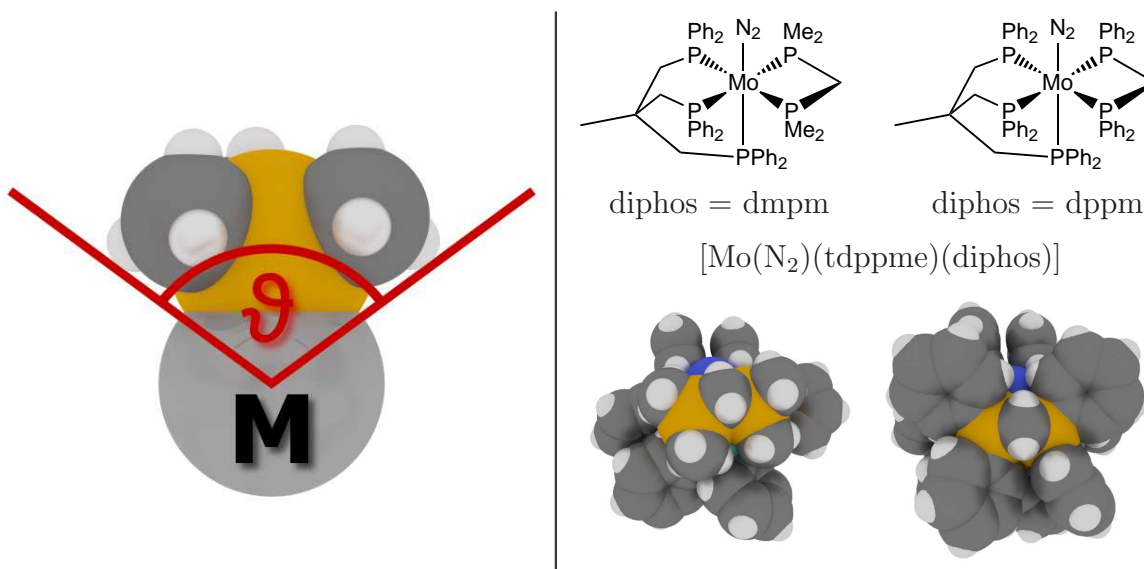


Abbildung 5.1.: Veranschaulichung des Tolman-Kegelwinkels ϑ (linke Hälfte)^[182] und molekülmechanisch erzeugtes Modell des Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{diphos})]$ mit den beiden Coliganden dppm und dmpm in raumfüllender Darstellung (rechte Hälfte).^[67]

HPPPh₂ bzw. ClPPh₂, ClP*i*Pr₂ ClP*t*Bu₂ und ClPCy₂ eingeführt. Da HPMe₂ aber bereits bei Raumtemperatur siedet, ist es als Ausgangsprodukt extrem unpraktisch (und unsicher). Man kann dieses Problem umgehen, indem man Dimethylphosphin-Gruppen nicht über die Bildung einer P–C-Bindung verknüpft, sondern durch Einwirken einer extrem starken Base (z. B. *t*-BuLi) auf Trimethylphosphin das C-Nucleophil LiCH₂PMe₂ erzeugt. Dieses kann anschließend Chloratome in Heteroatom-Chlor-Bindungen substituieren. Damit sind auch PMe₂-Reste einfach in ein Ligandgerüst einzuführen, jedoch nur in Verbindung mit einem Methylen-Platzhalter. Eben dieses E–CH₂–PMe₂-*Ellenbogen*-Strukturmotiv wird aber für den Aufbau tripodaler Liganden benötigt. Unter Verwendung von Si–Cl-Gruppen als elektrophile Reaktionspartner ergeben sich so die für diese Arbeit entscheidenden *siliciumzentrierten Phosphin-Liganden*. Es erschien daher sinnvoll sich in dieser Arbeit auf PMe₂-, P*i*Pr₂- und PPh₂-Donoren zu konzentrieren.

5.2. Darstellung von siliciumzentrierten Liganden

5.2.1. Etablierte siliciumzentrierte Liganden

In Abbildung 5.2 sind tri- und tetrapodale siliciumzentrierte Phosphin-Liganden abgebildet, die von den Arbeitsgruppen um Karsch, Appelt, Rheingold, Blümel, Venanzi und Ward synthetisiert wurden.^[113,123,184–187] Diese Liganden sind alle C_3 - oder C_4 -symmetrisch, da sie zumeist durch die erschöpfende Substitution der Chloride in MeSiCl_3 oder SiCl_4 hergestellt werden. In fast allen Fällen wird ein C-Nucleophil des Typs $\text{LiCH}_2\text{PRR}'$ erzeugt und mit dem elektrophilen Chlorsilan zur Reaktion gebracht (Abbildung 5.3, oben). Eine Ausnahme hierbei stellt die Synthese von $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ dar (Abbildung 5.2, unten links). Hier muss das aufwändig herzustellende Elektrophil $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ eingesetzt und mit dem P-Nucleophil LiPPh_2 zur Reaktion gebracht werden. Der Grund hierfür liegt in der höheren Acidität von CH_2PPh_2 - gegenüber CH_2PMe_2 -Protonen (I-Effekte). Noch verstärkt wird dieser Trend durch das Einführen von Boran-Schutzgruppen. Die Folge ist, dass nur zwei Chloratome in MeSiCl_3 mit $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ substituierbar sind. Ein weiteres Äquivalent $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ reagiert danach unter Abstraktion eines Protons (Bildung von Methyldiphenylphosphinoboran) und Transmetallierung der Silyl-Komponente (Abbildung 5.3, mittig). Umgangen werden kann dieses Problem durch die Verwendung eines P- anstelle eines C-Nucleophils.^[123] Das entsprechende Edukt $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ist jedoch eine nicht kommerziell erhältliche und extrem kompliziert zu isolierende Verbindung (Abbildung 5.3, unten). Dieses Verhalten zeigt, dass siliciumzentrierte Tripod-Liganden mit drei gleichen Alkyl-Phosphin-Donoren relativ leicht darstellbar sind, während derartige Liganden mit verschiedenen (und insbesondere Aryl-) Phosphin-Donoren viel aufwändigere Syntheserouten benötigen.

Die beschriebenen Liganden wurden an eine Vielzahl von Übergangsmetallen koordiniert, u. A. $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{V}(\text{0/I/II/III/IV})$, $\text{Ta}(\text{I})$, $\text{Ti}(\text{0/III})$, $\text{Fe}(\text{0/II})$, $\text{Nb}(\text{0/II})$, $\text{Rh}(\text{I})$, $\text{W}(\text{0/II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{I})$ und $\text{Pt}(\text{0})$, jedoch nicht an Molybdän. Ein am ehesten vergleichbares System stellt ein Komplex mit dem *zweizähnigen* siliciumzentrierten Aryl-Phosphin-Liganden $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ dar. Dieser konnte an das sehr anpassungsfähige, aber relativ inerte $[\text{Mo}^0(\text{CO})_4]$ -Gerüst koordiniert werden.^[188]

Ähnliche, nicht C_3 -symmetrische, C-analoge Tripod-Phosphin-Liganden mit einem Neopentyl- bzw. Isobutylgerüst wurden von den Arbeitsgruppen Huttner und Tuzek hergestellt und charakterisiert.^[68,189] Die Syntheserouten verlaufen jeweils über Borangeschützte Phosphine. Die Verwendung von Dimethylphosphin-Donoren ist auf den be-

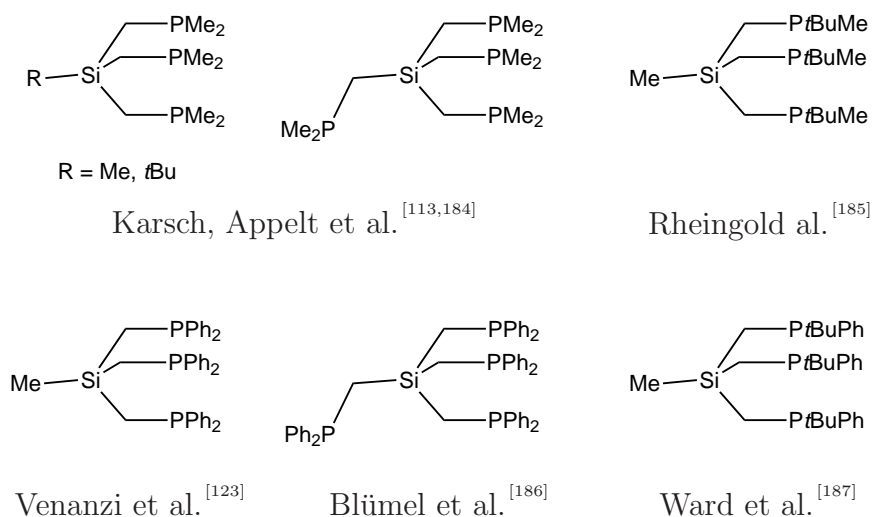
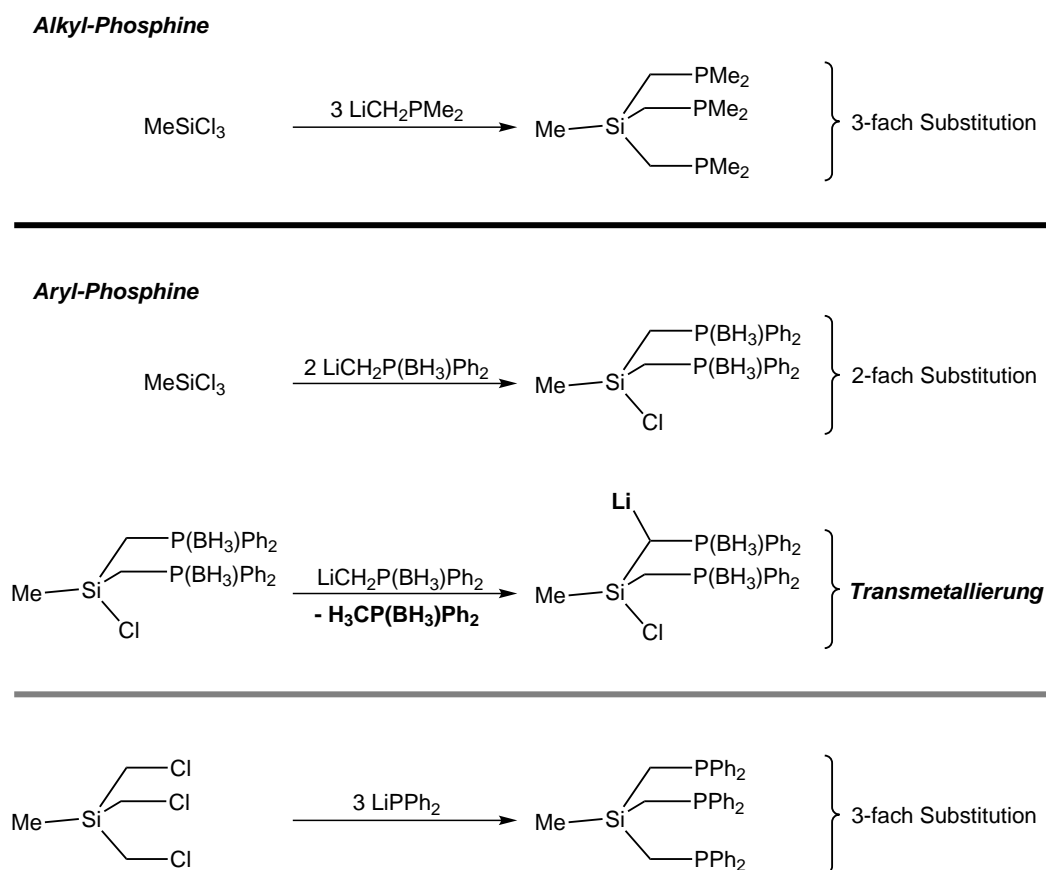


Abbildung 5.2.: Literaturbekannte tri- und tetrapodale siliciumzentrierte Phosphin-Liganden.


 Abbildung 5.3.: Darstellung von Alkyl-Phosphin substituierten siliciumzentrierten Tripod-Liganden (oben) bzw. Einschränkungen dieser Route bei Aryl-Phosphinen (mittig) und Umgehung der Transmetallierung (unten). ^[123]

richteten Wegen allerdings nicht möglich.

5.2.2. Derivatisierungsmöglichkeiten

Die in Abbildung 5.3 gezeigten Syntheserouten führen jeweils zu Tripod-Liganden mit drei gleichen $\text{CH}_2\text{-PR}_2$ -Donor-Armen. Ein nachträgliches Austauschen der Substituenten an einem Phosphor-Donor ist synthetisch bei vertretbarem Aufwand ausgeschlossen. Beim Übergang zu nicht C_3 -symmetrischen Tripods muss also entweder bei der Einführung der Phosphin-Donoren ein unsymmetrischer Ligand aufgebaut werden, oder es muss direkt von einem unsymmetrischen Gerüst ausgegangen werden. Erstere Route ist begrenzt durch die Verfügbarkeit der entsprechenden Synthone. So ist die Herstellung des zentralen Bausteins $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ zwar beschrieben, es wird aber auch berichtet, dass bei der verwendeten Reaktion, der Kettenverlängerung von MeSiCl_3 mit BrCH_2Cl und Butyllithium, auch durch mehrfache Destillation das dreifach substituierte Produkt nicht rein erhalten werden konnte.^[123,190] Entsprechend attraktiver ist die Verwendung eines unsymmetrischen Gerüsts als Edukt. Die entsprechenden beiden Verbindungen $\text{MeSiCl}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ bzw. $\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ sind kommerziell verfügbar.

Prinzipiell gilt, dass Si-Cl-Gruppen reaktiver sind und durch C-Nucleophile, also z. B. $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ substituiert werden können. Des Weiteren wäre $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ geeignet, jedoch ist die Einführung von Diphenylphosphin-Donoren über LiPPh_2 weit weniger aufwändig.^[186,191] Andere Verbindungen, wie LiCH_2PR_2 mit $\text{R} = i\text{Pr}$ ^[192], $t\text{Bu}$ ^[193,194], Cy ^[192,194] sind zwar bekannt, werden aber selten verwendet, da sie aufwändiger herzustellen sind. Auf der anderen Seite können C-Cl-Gruppen durch P-Nucleophile wie LiPPh_2 oder LiPiPr_2 substituiert werden.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass wegen der Verfügbarkeit der Edukte und Reaktanden siliciumzentrierte Tripod-Phosphin-Liganden mit einem, zwei oder drei PMe_2 -Donoren und entsprechend zwei, einem oder keinem PPh_2 bzw. PiPr_2 -Donor herstellbar sind.

5.2.2.1. Synthese unter Verwendung von Boran-Schutzgruppen

Die Auftrennung eines Gemisches von Komplexen ist im Allgemeinen wegen deren höherer Empfindlichkeit und zumeist schwer vorhersagbarem Elutionsverhalten sehr viel schwieriger als die Aufreinigung von Liganden. Daher kann eine definierte Koordinationschemie nur ausgehend von reinen Liganden erfolgen. Es erschien daher sinnvoll, Alkyl-Phosphine als Boranaddukte zu schützen und damit chromatographierbar zu ma-

chen. Man kann so erreichen, dass nach einer (mehrstufigen) Synthese ein Ligand in hoher Reinheit isolierbar ist, was die Charakterisierung der nachfolgenden Koordinationsprodukte stark erleichtert. Für gewöhnlich laufen Phosphanierungsreaktionen nicht quantitativ ab, und wenn das Produkt einer solchen Reaktion dann nicht umkristallisierbar ist, kann der entsprechende Ligand oft nur als Produktgemisch verwendet werden. Sehr viele Silane und Silyl-Verbindungen sind aber hochsiedende Öle und entsprechend schwer aufzureinigen.

Ein weiterer Effekt der Umsetzung von Phosphinen mit Boran ist die Aktivierung bzw. Acidisierung von P–C–H Protonen durch den elektronenziehenden Effekt der BH₃-Gruppe. Dieses ist auf der einen Seite gewünscht, da so die Generierung von C-Nucleophilen erleichtert wird. Auf der anderen Seite werden aber nach erfolgter Substitution die Si–CH₂–P *Ellenbogen*-Protonen ebenfalls entsprechend saurer. Herold et al. fanden durch einen MeOD-Quench heraus, dass dieses die dreifache Substitution von MeSiCl₃ mit LiCH₂P(BH₃)Aryl₂ verhindert.¹ Anstelle einer Substitution kommt es hier nämlich zu einer Transmetallierung (Abbildung 5.3, mittig), das Nucleophil wirkt dann als Base.^[123] Eine Syntheseroute, die diese Tatsache berücksichtigt, ist in Abbildungen 5.4 (oben) dargestellt. Es sollte auf diesem Wege herausgefunden werden, ob die dritte Substitution mit einem weniger basischen P-Nucleophil erreicht werden könnte. Nach einer Entschützung mit Aminen wie Morpholin oder Diethylamin hätten dann jeweils die Boran-Gruppen entfernt und die nun freien Phosphin-Donoren mit einem geeigneten Molybdän-Präkursor metalliert werden können.

5.2.2.2. Direkte Substitution mit C- und P-Nucleophilen

Nachdem sich die Darstellung von unsymmetrisch substituierten siliciumzentrierten Tripod-Phosphin-Liganden mit Hilfe von Boran-Schutzgruppen als nicht erfolgreich erwies, wurde als Alternative dazu die direkte Dreifachsubstitution als Eintopfreaktion untersucht.

Ein Vorteil dieser Methode ist ihr direkter Zugang und der geringe Syntheseaufwand. Nachteilig ist, dass zu jeder Zeit die Alkyl-Phosphine frei vorliegen. Eine Aufreinigung ist damit sehr schwierig, da derartige Verbindungen nicht kristallisiert und nur sehr aufwändig chromatographiert oder destilliert werden können. Nicht vollständig oder auf andere Weise substituierte Produkte wären zudem sehr ungünstig bei der anschlie-

¹Herold et al. haben hierzu die Regel formuliert: “[...] three successive nucleophilic substitutions on the silicon atom of MeSiCl₃ cannot be carried out using metallated methylphosphine boranes unless at least one of the other two substituents on the P atom is an alkyl group.”

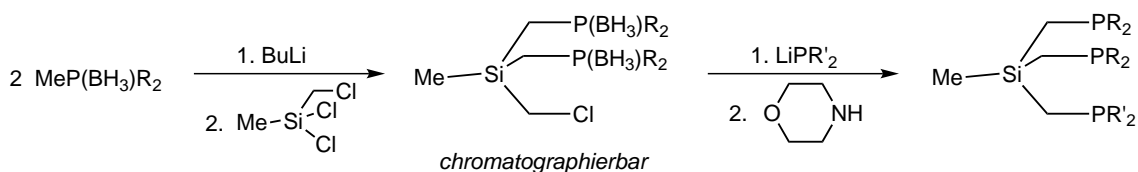
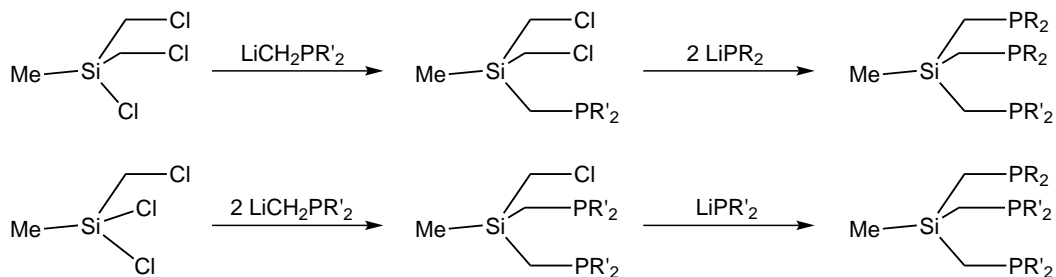
Boran-geschützte Phosphine

Substitution unter Ausnutzung abgestufter Reaktivität (Ein-Topf-Reaktion)


Abbildung 5.4.: Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten von nicht C_3 -symmetrischen siliciumzentrierten Tripod-Phosphin-Liganden unter Ausnutzung der Luftstabilität und damit Chromatographierbarkeit Boran geschützter Phosphine (oben) und durch Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivität von Si-Cl- und C-Cl-Bindungen (untere Hälfte).

henden Koordination gewesen. Außerdem besteht bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Alkyl-Phosphinen und Alkylchloriden (sowohl bereits vor der ersten Substitution als auch intermediär während der Reaktion) oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Möglichkeit der Bildung von Phosphoniumchloriden.^[195] Entsprechend musste ein genauer Temperatur-Zeit-Verlauf entwickelt werden, um auf der einen Seite eine vollständige Substitution zu gewährleisten, auf der anderen Seite aber eine Phosphoniumsalz-Bildung zu verhindern. Ob die über diese Route hergestellten Liganden für die Herstellung von N_2 -Komplexen geeignet sind (Nebenprodukte, nicht quantitative Substitution), konnte von vornherein nicht abgeschätzt werden.

5.2.3. Ergebnisse und Diskussion

5.2.3.1. Synthese unter Verwendung von Boran-Schutzgruppen

Das Konzept der Verwendung von Boran-Schutzgruppen wurde bei der Darstellung zweier siliciumzentrierter Phosphin-Tripod-Liganden untersucht: ein zweifach Aryl-Phosphin substituierter Ligand (Abbildung 5.5, oben) und ein zweifach Alkyl-Phosphin substituierter Ligand (Abbildung 5.5, unten). Die Synthese der Ausgangsmaterialien $\text{MeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ (**43**) und Me_3PBH_3 (**45**) gelang in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Umsetzung der jeweiligen Phosphine mit dem Dimethylsulfid-Boran-Komplex. Es wurde dabei auch die Möglichkeit untersucht, in Lösung die Boran-Schutzgruppen über das Tetrahydrofuran-Addukt $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ einzuführen, jedoch führte dieses nur zu einer sehr geringen Umsetzung des Phosphins, wie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte. Dagegen gelang die Übertragung der BH_3 -Gruppen von $\text{SMe}_2\cdot\text{BH}_3$ auf die Phosphine lösungsmittelfrei innerhalb weniger Minuten (DC-Kontrolle!). Während Methyldiphenylphosphinoboran (**43**) als Öl vorlag und über eine Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt werden konnte, wurde Trimethylphosphinoboran (**45**) als leicht orangefarbenes Pulver erhalten, welches durch eine Sublimation von den farbigen Verunreinigungen getrennt werden konnte. Wie erwartet konnten also Phosphinoborane mit Standardmethoden (Kieselgel, nicht getrocknete/entgaste Laufmittel) chromatographiert werden.

Die anschließende Lithiierung und Umsetzung mit dem Elektrophil $\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ gelang aber nur mit Me_3PBH_3 und auch hier nur mit einer Ausbeute von 23 %. Eine mögliche Ursache könnte in der bereits erwähnten höheren Acidität der Methylenprotonen des Aryl-Phosphins $\text{MeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ liegen. Offenbar reicht die Nucleophilie von $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$ nicht aus, um die Substitution der beiden $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen in

$\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ zu erreichen. Obwohl die $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{P}$ *Ellenbogen*-Protonen im Intermediat $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2)_2$ weniger acide sein sollten als diejenigen in $\text{MeSiCl}(\text{CH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2)_2$ (vgl. Abbildung 5.3, mittig), scheint es nicht zur gewünschten Substitution zu kommen. Auch könnte die Anwesenheit der zusätzlichen Chlormethyl-Gruppe mit der gleichen Begründung störend auf die Substitution wirken.

Mit $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Me}_2$ hingegen war die zweifache Substitution erfolgreich und das Produkt **46** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung sauber erhalten werden.

Die darauffolgende Substitution des Alkylchlorids in **46** mit LiPPh_2 unter Bildung von **47** war nicht erfolgreich. NMR-spektroskopisch konnte beobachtet werden, dass zum einen ein großer Teil des Ausgangsprodukts nicht umgesetzt wurde und zum anderen Nebenprodukte wie Methyldiphenylphosphin entstanden sind. Das würde bedeuten, dass eine $\text{Si}-\text{C}$ -Bindungsspaltung erfolgt sein muss. Ein Grund hierfür könnte erneut der Elektronenzug der Boran-geschützten Phosphine sein. Dieses stellt ein fundamentales Problem dar. Offenbar ist der weitreichende elektronische Einfluss der Boran-Gruppen nicht kompatibel mit dem siliciumzentrierten Gerüst der herzustellenden Liganden. Obwohl die Boran-Schutzgruppen die Phosphine luftstabil machen, verhindern sie doch die geplante Substitutionschemie nicht nur durch Transmetallierungsreaktionen, sondern ebenso durch eine erhöhte Labilität der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindungen. Da die Synthesen an diesen Stellen nicht erfolgreich waren, konnte die vielfach beschriebene Entschützung mit Morpholin oder Diethylamin nicht untersucht werden.

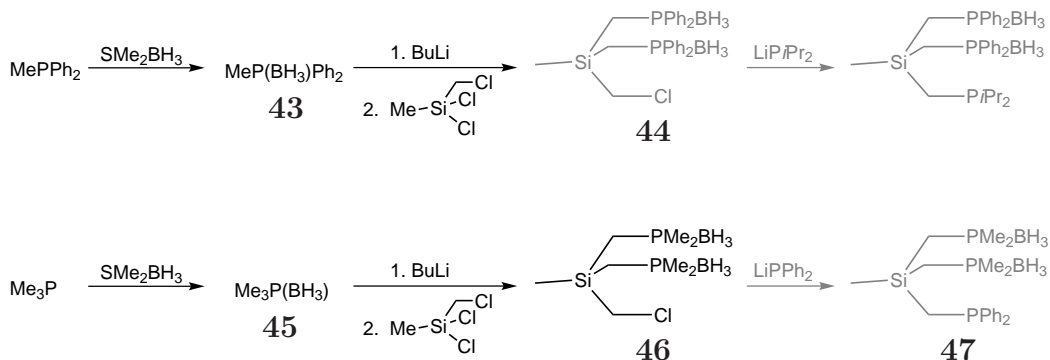


Abbildung 5.5.: Syntheseroute zur Darstellung von siliciumzentrierten Tripod-Phosphin-Liganden über luftstabile Phosphinoborane ausgehend von Methyldiphenylphosphin (oben) und Trimethylphosphin (unten). Nicht isolierte Verbindungen sind grau dargestellt.

5.2.3.2. Direkte Substitution mit C- und P-Nucleophilen

Unter Berücksichtigung der oben genannten Ausführungen konnte ein Set von *SiPPP*-Liganden formuliert werden, die über die direkte Substitution von $\text{MeSiCl}_x(\text{CH}_2\text{Cl})_y$ mit C- und P-Nucleophilen hergestellt werden können (Abbildung 5.6, unten). Die von Grobe et al. beschriebenen Reaktivitäten von Verbindungen, die Si–Cl- und C–Cl-Gruppen tragen, konnten zu einer Methode erweitert werden, mit der siliciumzentrierte Aryl/Akyl-Phosphin-Tripod-Liganden hergestellt werden können.^[195] Als entscheidend erwies sich dabei die Entwicklung eines detaillierten Temperaturprofils während der sukzessiven dreifachen Substitution von Chlor(chlormethyl)silanen. So konnten die Liganden SiP_3 (**42**), $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (**48**), $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ (**49**) und $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ (**51**) in exzellenter Reinheit und guter Ausbeute hergestellt werden (Abbildung 5.6). Die hochaufgelösten ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen zeigten in keinem Fall die Anwesenheit quartärer Phosphoratome, unvollständig substituierter Tripod-Liganden oder nennenswerte Mengen an nicht umgesetztem Edukt. Dagegen entsprach das Kopplungsmuster der verschiedenen Phosphor-Kerne exakt den Erwartungen.

Der synthetische Aufwand dieser Methode ist sehr gut überschaubar. So eignet sich zum Einhalten der Temperatur ein Flüssigstickstoff/Aceton Kältebad mit Tieftemperaturthermometer. Die Verbindungen lagen als Flüssigkeit (SiP_3 , **42**) bzw. als viskose Öle vor. Entsprechend können sie am besten in Lösung gehandhabt werden. Außerdem können die verschiedenen Stufen der Substitution in gewissem Maße an dem Aufklaren bzw. Entfärben des Ansatzes erkannt werden, was eine vollständige Umsetzung der lithiierten Edukte indiziert. Allein die Bestimmung der Ausbeute und die Anfertigung von Elementaranalysen gestalteten sich kompliziert.

Eine Erweiterung dieses Konzepts ist prinzipiell nur durch die Verfügbarkeit der $\text{LiCH}_2\text{PRR}'$ -Komponente begrenzt. Während diese Arbeit auf das kommerziell verfügbare Phosphin PMe_3 beschränkt wurde, wäre hier der Einsatz nahezu beliebig substituierter (Methyl-)Phosphine denkbar, wenn diese unter vertretbarem Aufwand herstellbar sind. Die Alkylierung von PCl_3 mit Grignard-Verbindungen könnte hierzu verwendet werden. Letztere Reaktion ist durch Zugabe eines chiralen Auxiliars wie z. B. (-)-Sparteïn auch stereoselektiv realisierbar.^[196]

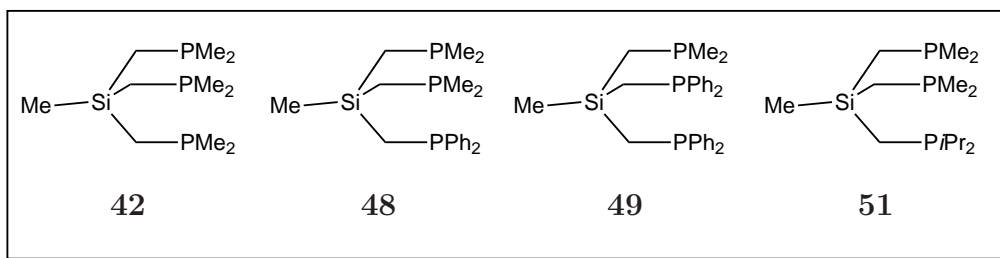
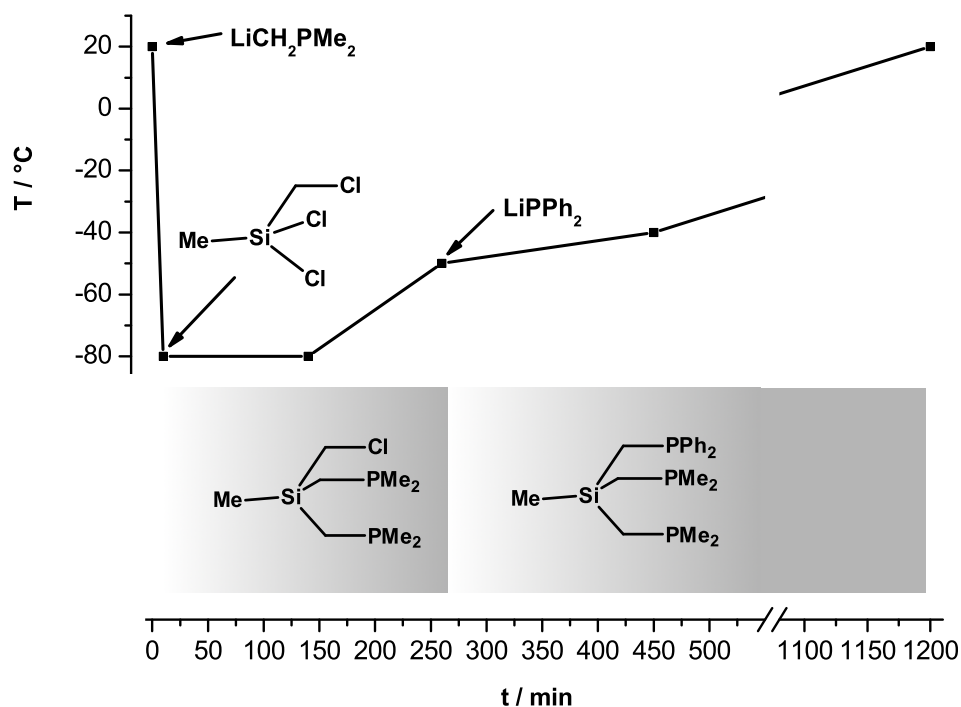


Abbildung 5.6.: Temperatur-Verlauf während der Synthese eines Si-PPP-Liganden, hier beispielhaft Bis(dimethylphosphinomethyl)(diphenylphosphinomethyl)methylsilan (**48**) ausgehend von $\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ersetzt das C-Nucleophil $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ die Si–Cl-Gruppen ohne Quaternisierung der Alkyl-Phosphine. Die dritte Substitution erfolgt durch das P-Nucleophil LiPPh_2 ab $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Im unteren Teil des Graphen ist im zeitlichen Zusammenhang die vermutete Bildung von Zwischen- und Endprodukt dargestellt. Unten ist das komplette Set der hergestellten Si-PPP-Liganden gezeigt: SiP_3 (**42**), $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ (**48**), $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ (**49**) und $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^i\text{Pr}$ (**51**).

5.3. Koordination

5.3.1. Koordination von SiP₃ (42) an Eisen(II)

Neben Molybdän-Komplexen wurden auch Komplexe mit Eisen(II) und Rhodium(I) hergestellt. Die Verwendung dieser Metalle erschien wertvoll, da die entsprechenden Komplexe im Gegensatz zu paramagnetischen Molybdän(III)-Komplexen eine einfachere Charakterisierbarkeit in Aussicht stellten. Die Ergebnisse aus diesen Koordinationsversuchen könnten dann nützlich für die in diesem Fall kompliziertere Molybdän-Chemie sein. Huttner et al. haben mit einer ähnlichen Motivation zahlreiche Tripod-Liganden erfolgreich an das [Fe(MeCN)₃]²⁺-Gerüst koordiniert.^[90,197] Mit Tetrafluoroborat als Gegenion können auf diesem Weg sehr schnell und zuverlässig Kristalle gezüchtet werden, die für eine Strukturanalyse geeignet sind.

5.3.2. Koordination der SiPPP-Liganden 48, 49 und 51 an Molybdän(III)

Die Komplexierung der SiPPP-Liganden wurde mit verschiedenen Metallpräkursoren durchgeführt. Mit dem Ziel niedervalente Distickstoff-Komplexe zu synthetisieren, lag der Fokus auf Molybdän(III)-Präkursoren. Von diesen ist bekannt, dass sie durch eine Umsetzung mit amalgamiertem Natrium direkt zu Mo(0) zu reduzieren sind. Besonders die Präkursoren des Typs [MoX₃(thf)₃] stellten sich als extrem wertvoll für eine Koordination von tripodalen Phosphin-Liganden heraus (siehe auch 4.3).^[67,68,198–203] Die verschiedenen Halogenide reagieren hierbei zwar prinzipiell ähnlich, jedoch mussten die besten Koordinationsbedingungen für die neuen Liganden erst herausgefunden werden. Es gilt zu beachten, dass in den Verbindungen des Typs [MoX₃(thf)₃] die drei Halogenidoliganden aus elektronischen Gründe in meridionaler Geometrie vorliegen. Bei der Koordination von Monophosphinen kann diese Geometrie erhalten bleiben, bei tripodalen Liganden hingegen muss ein Wechsel in die faciale Geometrie erfolgen. Die Barriere für diesen Geometriewechsel scheint bei Raumtemperatur überwindbar zu sein, jedoch können höhere Temperaturen die Reaktionsdauer stark verkürzen. Abhängig von der Stabilität bzw. Reaktivität des jeweiligen Liganden muss an dieser Stelle eine Kombination aus Metallvorstufe, Reaktionsdauer und Temperatur gefunden werden. So konnte z. B. der relativ stabile Tripod tdpmp innerhalb weniger Stunden an [MoBr₃(thf)₃] in siedendem Toluol koordiniert werden.^[67] Dagegen wurde ein Set von tripodalen Aryl-/Alkyl-Phosphin-Liganden bei Raumtemperatur durch Rühren über Nacht an [MoI₃(thf)₃]

koordiniert.^[68]

Während die Koordination an Molybdän(III)-Spezies gut etabliert ist, stellt die Charakterisierung dieser paramagnetischen Komplexe eine besondere Herausforderung dar. Im Hinblick auf die Untersuchung der mechanistischen Details einer anschließenden Amalgam-Reduktion wäre es allerdings sehr interessant, die Phosphin-Umgebung dieser Molybdän(III)-Verbindungen detailliert sichtbar zu machen. Aus diesem Grund wurde u. a. versucht, die auf diesem Gebiet wenig angewandte EPR-Spektroskopie nutzbar zu machen.

5.3.3. Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe

Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe lassen sich aus Trihalogenidomolybdän(III)-Vorstufen direkt durch eine Reduktion unter Stickstoff-Atmosphäre mit amalgamiertem Natrium herstellen. Die Aufarbeitung erfolgt meist nach Abdekantieren des Amalgams durch Fällung mit einem geeigneten Lösungsmittel. Es musste an dieser Stelle herausgefunden werden, ob die etablierten Bedingungen auf die aus den SiPPP-Liganden hervorgehenden Komplexe übertragbar sind – zum einen, weil die vermutlich höhere Aktivierung der N₂-Liganden eine höhere Reaktivität (und damit geringere Stabilität) bedingen kann, zum anderen, da Silyl-Gruppen die Löslichkeit stark beeinflussen können.

Zur Charakterisierung dieser Verbindungen eignen sich Schwingungs- und NMR-Spektroskopie. Aus den Raman- und IR-Spektren lässt sich (zumindest bei Einkomponenten-Systemen) sofort die Anzahl und Stellung der N₂-Liganden sowie das Maß deren Aktivierung ablesen (Abbildung 5.7). Die koordinative Umgebung lässt sich bei Mo(0)-Komplexen außerdem ³¹P-NMR-spektroskopisch untersuchen. Die Auswertung der zum Teil komplizierten Spektren ist aufwändig, kann aber zumeist ein exaktes Bild der Phosphin-Umgebung verschaffen. Die Analyse von Spektren höherer Ordnung kann am besten unterstützt durch literaturbekannte Analoga durchgeführt werden.^[66,204]

5.3.4. Protonierung von N₂-Komplexen

Die Distickstoff-Liganden in Mo-N₂-Komplexen können unter Einwirkung von Säuren NH₃ freisetzen. Je nach Reaktionsbedingungen kann diese Umsetzung unter- oder überstöchiometrisch stattfinden (und im Extremfall zu einer tatsächlich *katalytischen* Reaktion führen). Ein Schlüsselintermediat auf diesem Weg sind zweifach protonierte Hydrazido-Komplexe des Typs [MoL₅(NNH₂)]²⁺. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten einer starken Säure kann diese Protonierung erreicht werden. Wählt man die Säure so,

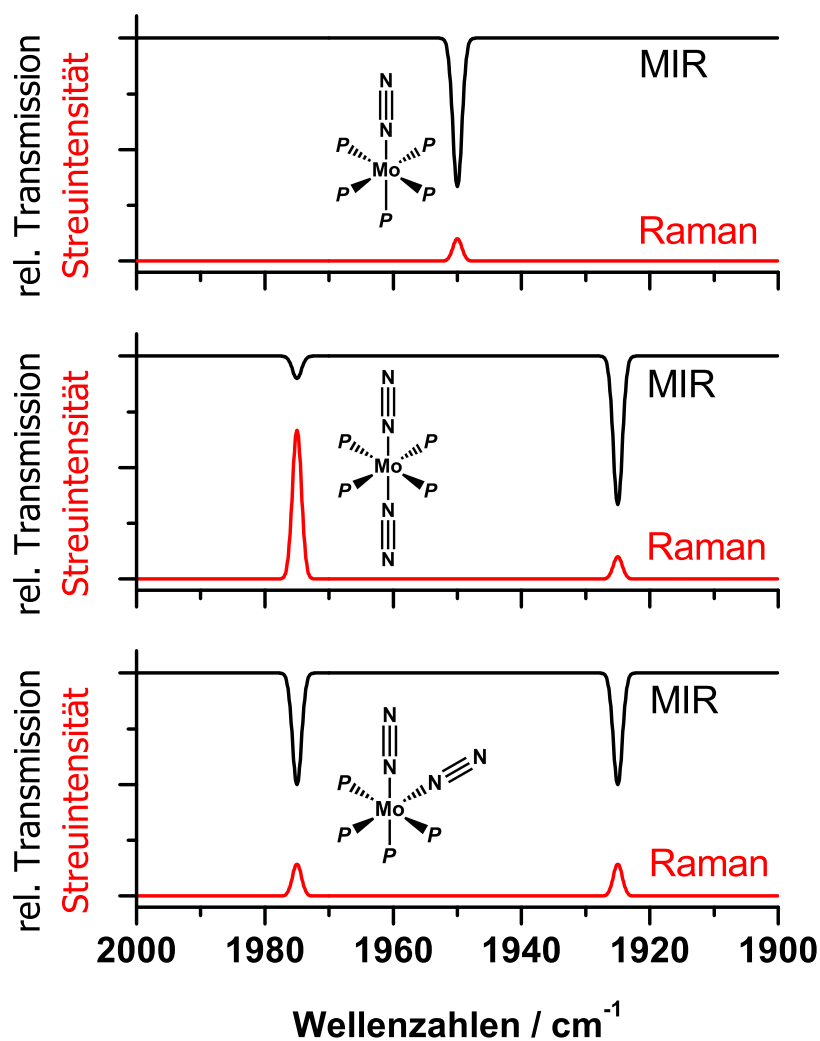
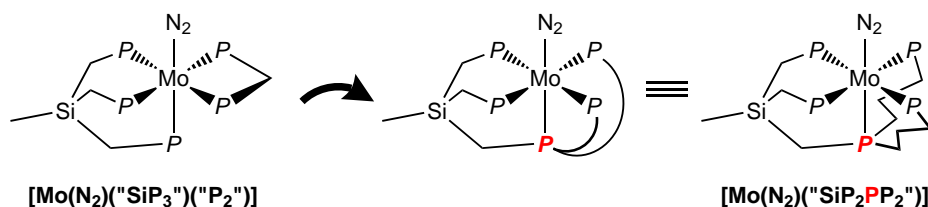


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der relativen Lagen und Intensitäten der N_2 -Banden in den Schwingungsspektren verschiedener N_2 -Komplexe: Mono-Distickstoff-Komplex mit Pentaphosphin-Umgebung (oben), *trans*-Bisdistickstoff-Komplex mit Tetraphosphin-Umgebung (mittig), *cis*-Bisdistickstoff-Komplex mit Tetraphosphin-Umgebung (unten), jeweils MIR- (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) .

dass das Anion kaum koordinierend ist, kann in manchen Fällen eine Protonierung des N_2 -Liganden unter Erhalt der Phosphin-Umgebung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden.^[67,68] Es wurden daher Protonierungsexperimente mit verschiedenen Säuren durchgeführt, um eventuell entstehende Hydrazido-Komplexe nachzuweisen. Diese wären wichtige Intermediate des Chatt-Zyklus.

5.3.5. Triflato-Komplexe

Für die Koordination von tripodalen, dreizähligen, Liganden sind Metallpräkursoren des Typs $[MoX_3(thf)_3]$ sehr gut geeignet. Eine vielversprechende Strategie in der synthetischen Stickstofffixierung stellt der Übergang zu (vier- und) fünfzähligen Liganden dar. Es müssten dazu in den bislang behandelten SiP_3/P_2 -Systemen die beiden Liganden zu *einem* SiP_2PP_2 -Liganden verbunden werden:



Diese können an die genannten Trishalogenidomolybdän(III)-Gerüste nicht ohne Weiteres vollständig koordiniert werden. Wenn möglich, möchte man aber nicht koordinierte Phosphin-Donoren vermeiden, da diese zur Bildung mehrkerniger Komplexe, eventuell sogar Koordinationspolymeren, führen können. Soll die sehr verlässliche Amalgam-Route weiterhin nutzbar bleiben, muss sie an dieser Stelle modifiziert werden. Eine Möglichkeit ist, während der Koordination an $[MoX_3(thf)_3]$ mit Silbertriflat die Halogenido- durch Triflato-Liganden zu ersetzen. Diese stellen bessere Abgangsgruppen dar und könnten auf der Mo(III)-Stufe durch weitere Phosphine unter Erhalt eines Komplexes des Typs $[Mo(OTf)(SiP_2PP_2)]^{2+}$ substituiert werden (Abbildung 5.8). Eine derartige Verbindung könnte dann wie gewohnt weiter umgesetzt werden. Ein Problem stellt hier erneut die Charakterisierung dar, da das d^3 -Metallzentrum für NMR-Untersuchungen nicht geeignet ist. Es wurde daher versucht über EPR-Spektroskopie Einblick in die Koordinationsumgebung zu erlangen. Anstelle von vier- und fünfzähligen Liganden wurden modellhaft Tripods in Kombination mit Diphos-Coliganden eingesetzt. Dadurch wird auch ein späterer Vergleich mit N_2 -Komplexen möglich, die über den bekannten Weg erhalten wurden.

Neben der Charakterisierung kann die hohe chemische Empfindlichkeit der Triflato-Komplexe ein Problem darstellen. Durch die sehr schwach koordinierenden Triflate besteht die Möglichkeit, dass das nun reaktivere Molybdän-Zentrum Liganden tauscht. Ebenso stellen Ag^+ -Ionen ein Oxidationsmittel dar, während besonders Alkyl-Phosphine Reduktionsmittel sind, wodurch entsprechend Redox-Prozesse stattfinden können.

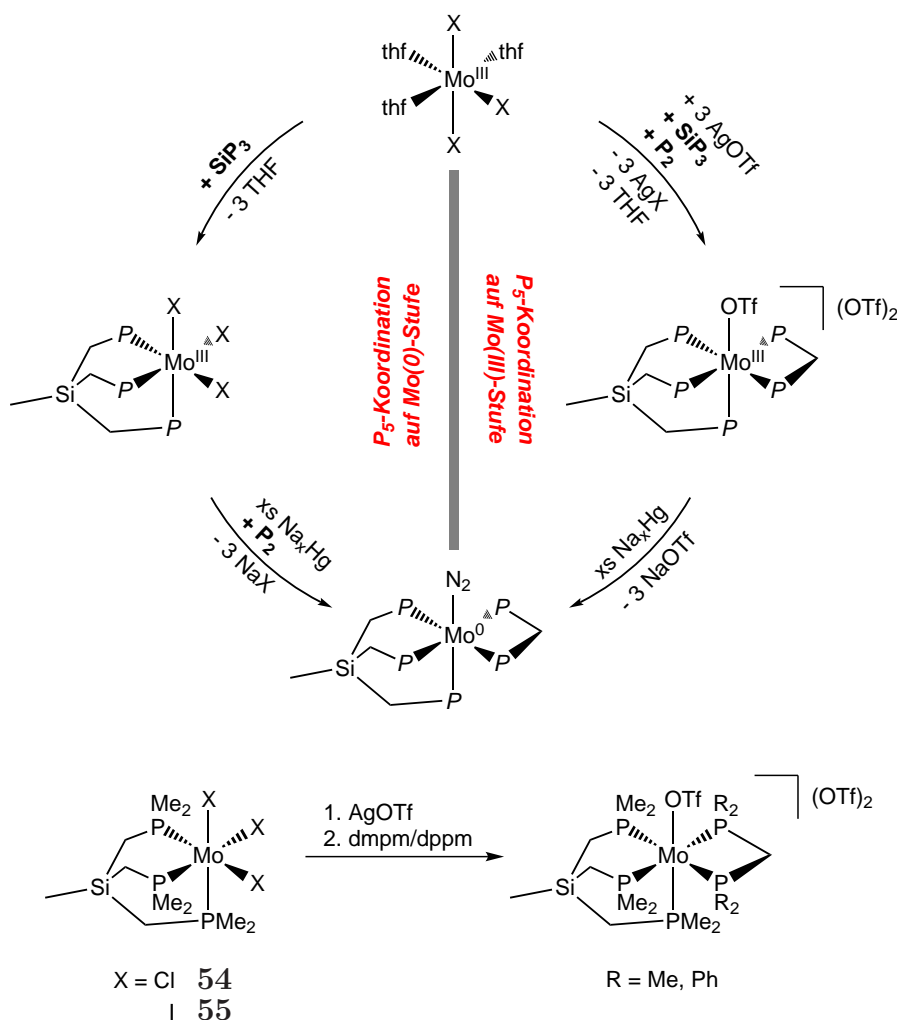


Abbildung 5.8.: Darstellung von Mo- N_2 -Komplexen mit Pentaphosphin-Koordination: "klassische" Amalgamroute (linker Halbkreis) mit P_5 -Koordination auf Mo(0)-Stufe und Triflatroute (rechter Halbkreis) mit P_5 -Koordination auf Mo(III)-Stufe. Untersuchung dieser Syntheseroute durch Umsetzung von **54** bzw. **55** mit Silbertriflat in Gegenwart der Coliganden dmpm und dppm (unten).

5.3.6. Ergebnisse und Diskussion

5.3.6.1. Koordination von SiP_3 (42) an Eisen(II)

Die Koordination des SiP_3 -Liganden an Eisen(II) konnte durch die Reaktion einer äquimolaren Menge SiP_3 (42) mit $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril erreicht werden. Sofort bei der Zugabe des Phosphins wurde eine Rotfärbung beobachtet. Offenbar ist der Austausch der Acetonitril-Liganden um Größenordnungen schneller als der Austausch der Tetrahydrofuran-Liganden in den Molybdän-Präkursoren. Um das freigesetzte Wasser zu entfernen, wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand längere Zeit getrocknet. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands in CD_3CN ergab stark verbreiterte Linien. Um auszuschließen, dass dieses durch Paramagnetismus verursacht wurde, wurde die Verbindung erneut in CD_2Cl_2 gemessen, wobei keine Linienverbreiterung beobachtbar war. Es kann also sein, dass die Acetonitril-Liganden im Produkt $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ in bestimmten Lösungsmitteln einem Austausch unterliegen. Dieser scheint in (deutertem) Acetonitril schneller zu sein, als es die NMR-Spektroskopie auflösen kann. Mit der gleichen Begründung könnte der kleine Fehlbetrag im Integral der CH_3CN -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum erklärt werden. Die drei Phosphoratome ergeben ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum, sind also magnetisch äquivalent, was mit der erwarteten facialen Koordination übereinstimmen würde.

Eine Lösung der Substanz in einer 1:1 Mischung aus Acetonitril und Diethylether ergab nach dem langsamen Eindiffundieren weiteren Diethylethers über zwei Tage rote Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.^[90,197]

Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$

Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (52) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Die Elementarzelle umfasst 2970 \AA^3 und hat die Dimensionen $a = 9.83 \text{ \AA}$, $b = 16.60 \text{ \AA}$, $c = 18.19 \text{ \AA}$. Die genauen Parameter sind in A.1.1 angegeben.

Das Eisen(II)-Zentrum wird facial durch den SiP_3 -Liganden und die drei Acetonitril-Liganden koordiniert. Die P–Fe–P-Winkel betragen im Mittel ca. 92.24° , die N–Fe–N-Winkel sind dagegen ca. 84.95° groß. So ergibt sich eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur. Die Fe–P-Bindungen sind durchschnittlich 2.2338 \AA , die Fe–N-Bindungen 1.9660 \AA lang. Durch die Koordination ans Metall unterliegt der Tripod-Ligand einer Torsion um die Si-Fe-Achse. Man findet Fe-P-C-Si-Torsionswinkel von durchschnitt-

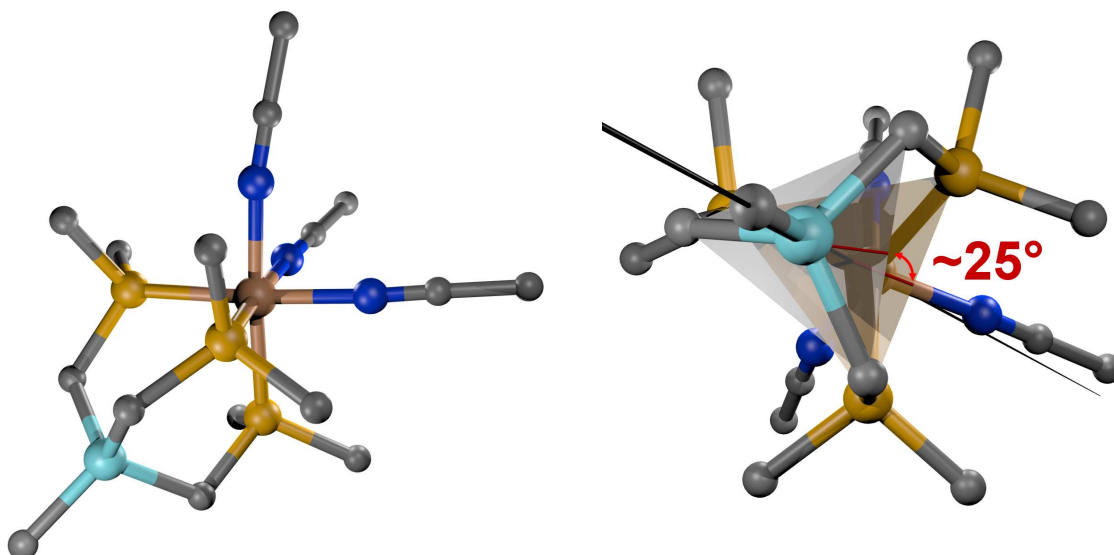


Abbildung 5.9.: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (**52**); die Tetrafluoroborat-Anionen sowie die Wasserstoffatome sind zur besseren Darstellung weggelassen. Blick auf die äquatoriale Ebene mit facial koordinierendem SiP_3 -Liganden bzw. Acetonitril-Liganden (links) und entlang der Si-Fe-Achse (schwarz). Das $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ -Tetraeder ist gegenüber dem FeP_3 -Tetraeder um ca. 25° verdreht (rechts).

lich 25° (Abbildung 5.9). Im Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tdppme})]$ betragen die entsprechenden Mo-P-C-C-Torsionswinkel durchschnittlich 39° .^[205] Dieses unterstreicht den geringeren sterischen Anspruch des SiP_3 -Liganden. Aus der erfolgreichen Koordination des SiP_3 -Liganden an das $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3]$ -Gerüst kann geschlossen werden, dass der Ligand sehr gut zur Bildung facial koordinierter Komplexe geeignet ist. Bindungslängen und -winkel zeigen außerdem an, dass der Ligand sterisch deutlich weniger anspruchsvoll ist als sein Phenyl-substituiertes Pendant tdppme .^[67]

5.3.6.2. Koordination der SiPPP-Liganden **48**, **49** und **51** an Molybdän(III)

Nachdem mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ bei der Koordination des Liganden tdppme gute Ergebnisse erzielt werden konnten,^[67] wurde versucht den SiP_3 -Liganden analog umzusetzen. Es stellte sich heraus, dass die Bedingungen (3 h Rühren in siedendem Toluol) nicht geeignet waren und nur Zersetzungsprodukte isoliert werden konnten. Möglicherweise geht das reaktivere Alkyl-Phosphin SiP_3 Nebenreaktionen ein, die eine Koordination verhindern. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Variation von Temperatur und Reaktionsdauer beobachtet. Mit dem Iodido-Derivat $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ konnte der SiP_3 -Ligand metalliert werden. Dieser Metallpräkursor erfordert wegen der leichteren Substituierbarkeit

der Iodide wesentlich mildere Bedingungen (Rühren bei Raumtemperatur über Nacht). Unvorteilhaft hierbei ist allein, dass sowohl Edukt als Produkt gelöst in Tetrahydrofuran annähernd die gleiche rötliche Farbe haben und ein Reaktionsende daher nicht direkt erkennbar ist. Außerdem kann die Struktur von Iodido-Komplexen wegen extrem breiter Linien EPR-spektroskopisch nicht untersucht werden. Es wurde des Weiteren die Vorstufe $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ zur Metallierung des Liganden untersucht. Mit diesem Präkursor konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. Die Reaktion ist zwar extrem langsam (Rühren über 10 d bei Raumtemperatur), aber durch den deutlichen Farbwechsel von orangefarben über grün nach gelb kann der Fortschritt direkt verfolgt werden. Die Reaktion findet im Gegensatz zum gut löslichen Iodido-Derivat suspendiert in THF statt. Dieses könnte die längere Reaktionsdauer bedingen, erleichtert aber auch die Isolierung des Produkts (Abfiltrieren!). Ein entscheidender Vorteil von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ gegenüber $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ ist, dass bei der Synthese des Iodido-Derivats ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ sehr oft carbonylhaltige Verunreinigungen mitgeschleppt werden. Diese verursachen im MIR-Spektrum Banden im Bereich zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} . Eben dieser Bereich muss aber für die Charakterisierung von N_2 -Komplexen zur Verfügung stehen. Eine Optimierung der Synthese von $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ wäre zwar denkbar, aber nicht lohnenswert gewesen, da das Chlorido-Derivat gute Ergebnisse lieferte. Um im Hinblick auf nicht symmetrisch substituierte Tripod-Liganden die Struktur der Molybdän(III)-Verbindungen besser charakterisieren zu können, wurden die magnetischen Eigenschaften untersucht sowie EPR-Spektren aufgenommen.

Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**54**) wurde mittels Faraday-Waage bzw. PPMS durchgeführt. Man erwartet für einen einkernigen Mo(III)-Komplex wegen der d^3 -Elektronenkonfiguration ein magnetisches Moment von 3.87 Bohrschen Magnetonen. Gefunden wurden aber nur 3.28 bzw. 2.05 BM (entsprechend 2.43 bzw. 2.05 ungepaarten Elektronen). Dieser Befund legt nahe, dass ein gewisser Anteil der Substanz nicht als einkerniger Molybdän(III)-Komplex vorliegt, sondern in einer anderen Oxidationsstufe und/oder mehrkernige Komplexe bildet. Chlorido-Liganden sind generell in der Lage Metallzentren zu verbrücken, wodurch antiferromagnetische Kopplung ermöglicht und das magnetische Moment verringert wird.^[206,207] Da die Elementaranalyse der Verbindung nicht stark abweicht, muss ein großer Anteil wenigstens der erwarteten Summenformel entsprechen. Interessanterweise konnte nach der anschlie-

henden Reduktion der reine N_2 -Komplex erhalten werden. Offenbar werden also während der Reduktion etwaige mehrkernige Komplexe aufgebrochen und sauber umgesetzt, oder es entstehen Nebenprodukte mit deutlich anderen Eigenschaften, die dann lediglich ein Absinken der Ausbeute bewirken. Eine Untersuchung an Komplexen der anderen SiPPP-Liganden mit dieser Methode wurde nicht durchgeführt.

EPR-Spektroskopie an Komplexen des Typs $[MoCl_3(SiPPP)]$

Die Molybdän(III)-Komplexe eignen sich auf Grund ihrer elektronischen Struktur für eine EPR-spektroskopische Untersuchung (Kapitel 7). Die Verbindungen waren ausreichend löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran, um sie als 1 mM-Lösung bei Raumtemperatur zu vermessen. Es ist zu beachten, dass die Struktur in Lösung nicht der Struktur im Festkörper entsprechen muss. Verbindungen, die den vorangegangenen Überlegungen zufolge ein niedrigeres magnetisches Moment besitzen, tragen vermutlich nicht zum Entstehen des EPR-Spektrums bei. Es wurden verschiedene Spin-Strukturen angenommen, um über ein iteratives Fitting-Verfahren eine mögliche Struktur zu erhalten. So wurden beispielsweise die drei Phosphor-Kerne als magnetisch äquivalent bzw. inäquivalent angenommen und die Güte der Übereinstimmung verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 gezeigt.

Für alle Spektren liegen die Resonanzen nahe dem g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$), was auf einen zugrunde liegenden $S = \frac{1}{2}$ Zustand hindeutet. Die Hyperfeinkopplungen mit dem zentralen Molybdän-Kern und mit den verschiedenen Phosphor-Kernen konnten aufgelöst werden. Die Hyperfeinkopplungskonstanten können dabei in den folgenden Trend eingeordnet werden:

- $130 > A(Mo) / MHz > 100$
- $100 > A(P^{Me}) / MHz > 60$ und $60 > A(P^{Ph/iPr}) / MHz > 20$

Ob die Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten im Falle der Phosphine auf die Mo–P-Bindungslänge (und damit den sterischen Anspruch der Phosphin-Donoren) zurückgeführt werden könnte, bleibt spekulativ. Eine prinzipiell mögliche Hyperfeinkopplung mit den Halogenen ($I(^{35/37}Cl) = \frac{3}{2}$) ist nicht sichtbar.

Für $[MoCl_3(SiP_3)]$ und $[MoCl_3(SiP_2^{Me}P^{Ph})]$ konnten die Spektren in sehr gute Übereinstimmung mit einer Simulation gebracht werden, die von einem facial koordinierten, einkernigen Komplex ausgeht (Abbildung 5.10, obere Hälfte). Es ist daher wahrschein-

lich, dass die beiden Verbindungen in den angenommen Strukturen tatsächlich so (in Lösung) existieren.

Für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ und $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ konnten keine Simulationen gefunden werden, die die experimentell erhaltenen Spektren in derselben Qualität wiedergeben (Abbildung 5.10, untere Hälfte). Während für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ immerhin ein Muster gefunden werden konnte, was dem gemessenen Spektrum qualitativ ähnelt, konnte für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ nur eine wenig spezifische Anpassung erzielt werden. Da für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ die Qualität des Spektrums vergleichbar mit der der ersten beiden Spektren ist, könnte hier der Grund eventuell in einer verzerrten Geometrie liegen. So könnte der hohe sterische Anspruch der beiden Diphenylphosphin-Donoren gegenüber dem geringen des Dimethylphosphin-Donors zu einer erheblichen Abweichung von der angenommenen oktaedrischen Struktur führen. Um die daraus resultierenden Implikationen für das EPR-Spektrum quantitativ zu berücksichtigen, wäre vermutlich ein weit komplexeres theoretisches Modell mit entsprechend mehr Rechenaufwand erforderlich. Für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ ist im Spektrum deutlich weniger Feinstruktur zu erkennen. Es wäre möglich, dass hier die Fitting-Probleme nicht nur auf einer eventuell unzutreffenden Strukturannahme beruhen, sondern auch darauf, dass die Probe schwieriger zu messen war (Löslichkeit, Empfindlichkeit, Reinheit).

Insgesamt kann also gesagt werden, dass eine Methode gefunden wurde, mit der wertvolle Informationen über die sonst sehr schwer zu untersuchenden Molybdän(III)-Verbindungen gewonnen werden konnten. Die Kombination aus einer experimentell sehr unkomplizierten EPR-Messung und einem Modell, welches das paramagnetische Verhalten bei vertretbarem Fitting-Aufwand gut beschreibt, stellt eine wichtige Erweiterung der analytischen Methoden auf dieser Stufe dar. Derartige Untersuchungen sind in der Literatur bislang nur für andere Fragestellungen beschrieben.^[208–213]

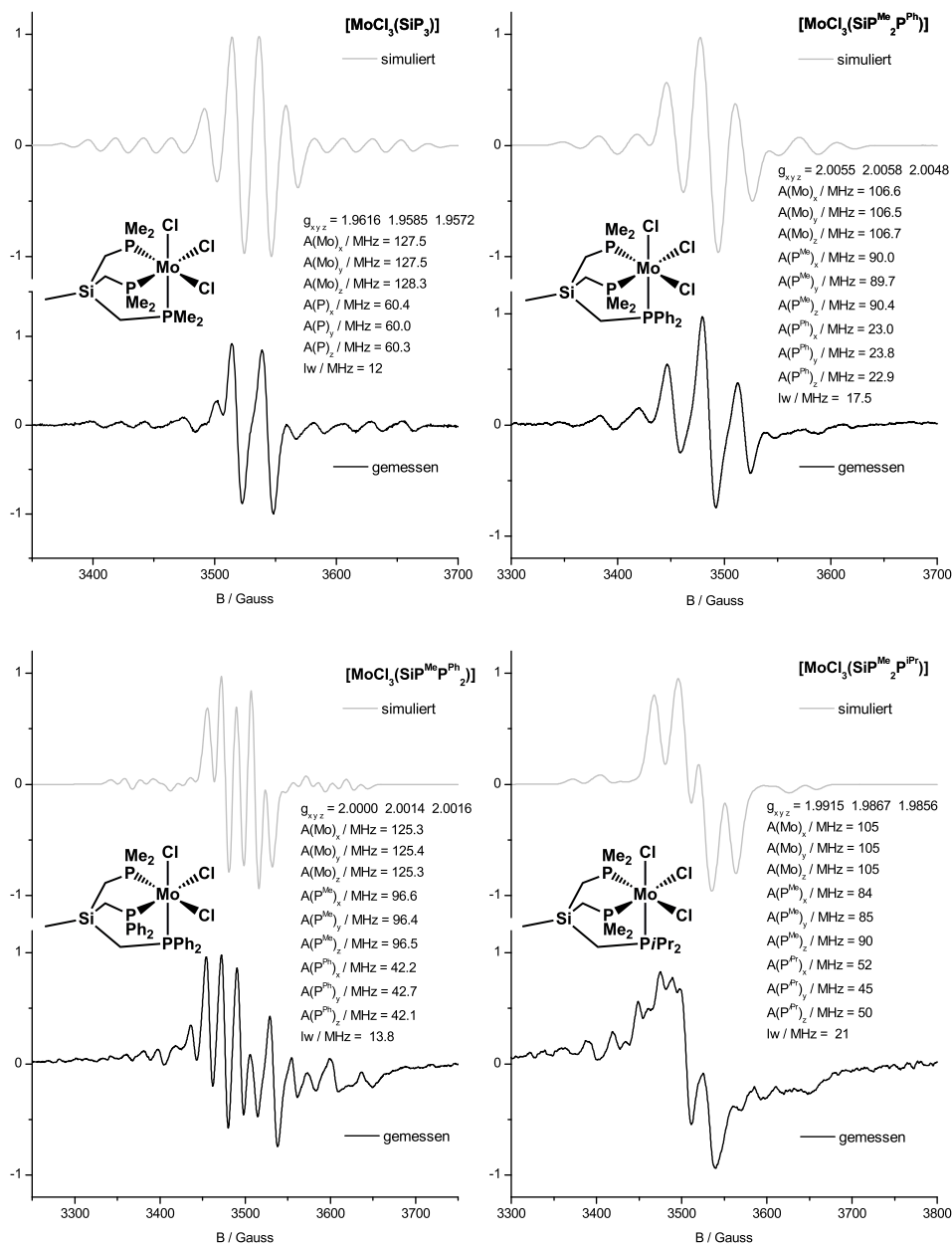


Abbildung 5.10.: Überblick über die normierten EPR-Spektren der verschiedenen [MoCl₃(SiPPP)]-Komplexe, jeweils bester Fit (grau) und gemessenes Spektrum (schwarz) mit g-Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (lw) aus den Simulationen.

5.3.6.3. Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe

Die Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{tripod})]$ -Komplexen in Anwesenheit eines Coliganden unter Stickstoffatmosphäre stellt eine zuverlässige Reaktion zur Synthese von $\text{Mo}(0)\text{-N}_2$ -Komplexen dar. Nach Abtrennung der Amalgam-Phase erfolgt die Aufarbeitung wenn möglich durch Ausfällen des Stickstoff-Komplexes mit einem polaren Lösungsmittel wie z. B. Methanol, Abfritten des Präzipitats und anschließendem Trocknen bei vermindertem Druck. Das Silyl-Grundgerüst der hergestellten Verbindungen bedingte jedoch eine deutlich bessere Löslichkeit der N_2 -Komplexe in vielen Lösungsmittel (insbesondere THF, Methanol und Diethylether). Das Ausfällen der Produkte war somit nicht mehr möglich. Ebenso konnte eine Zersetzung der Produkte im Vakuum beobachtet werden (Entfärbung des Materials bzw. Verlust der N_2 -Bande im MIR). Dieses Verhalten wird auch bei ähnlichen anderen N_2 -Komplexen beobachtet.^[214] Als schonendere Alternative zu der etablierten Aufarbeitung wurde daher das Lösungsmittel bei 30–40 °C im N_2 -Strom entfernt, und es wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. In der Folge enthalten die untersuchten Reaktionsprodukte nicht nur die in Methanol unlöslichen, sondern auch weitere Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{N}_2)_x(\text{phosphin})_y]$. Dieses ist besonders beim Vergleich mit anderen Arbeiten zu beachten.^[67,68] Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eignet sich gut, um solche Verbindungen zu charakterisieren. Es konnten bei fast allen Reduktionen Spuren (wenige Prozent) der folgenden $\text{Mo}(0)$ -Komplexe beobachtet werden. In den folgenden Auswertungen werden diese wegen ihres geringen Anteils nicht weiter berücksichtigt:

- **dmpm**: $[\text{Mo}(\text{dmpm})_3]$, Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum (vermutlich 2.1 ppm)
- **dppm**: $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$, Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum (16.8 ppm)^[111]
- **PMe₂Ph**: *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, A_2B_2 -Muster im ^{31}P -NMR-Sp. (9.2 ppm)^[215]
bzw. *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum (7.9 ppm)^[215]

Die zur Bestimmung der Aktivierung des N_2 -Liganden herangezogene Schwingungsspektroskopie liefert für die N_2 -Liganden ausgeprägte Banden im MIR- und Raman-Spektrum. Mit Ausnahme der Komplexe mit dem SiP_3 -Liganden konnten wegen zu hoher Fluoreszenz jedoch keine verwertbaren Raman-Spektren erhalten werden. Dieses Problem konnte auch nicht durch die Aufnahme von Resonanz-Raman-Spektren gelöst werden. Zum Vergleich der Aktivierung ist daher die Streckschwingungsfrequenz ν_{NN} aus den MIR-Spektren angegeben (Abbildung 5.11). Eine umfassende Übersicht über die Ergebnisse der Amalgam-Reduktionen ist in Tabelle 5.1 gezeigt.

Die Komplexe **63**, **64**, **65**, **66**, **68**, **71**, **72**, **74**, **75** und **76** sind chiral. Die daraus hervorgehenden Enantiomere werden im Folgenden nicht unterschieden.

Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ in Gegenwart von **dmpm** und **dppm**

Der SiP_3 -Ligand stellt den sterisch am wenigsten anspruchsvollen und einen der am stärksten aktivierenden Tripod-Liganden dar. Daraus ergibt sich die sehr hohe Aktivität des N_2 -Liganden in $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ mit $\nu_{\text{NN}} = 1943 \text{ cm}^{-1}$. Der leicht elektronenziehende Coligand **dppm** ergibt mit $\nu_{\text{NN}} = 1952 \text{ cm}^{-1}$ die etwas geringere Aktivierung in $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$. Vermutlich wegen der geringen Größe der Dimethylphosphin-Donoren in SiP_3 kann der Ligand wie erwartet mit beiden Coliganden tridentat koordinieren, ohne dass die Bildung von κ^2 -koordinierten Bisdistickstoff-Komplexen beobachtet wird.

Von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**) konnten für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Die Elementarzelle hat die Dimensionen $a = 12.68 \text{ \AA}$, $b = 18.10 \text{ \AA}$, $c = 16.61 \text{ \AA}$ und die Winkel $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.52^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Sie umfasst 3808 \AA^3 und enthält vier Formeleinheiten. Die genauen Parameter sind in A.1.2 angegeben. Das Molybdän(0)-Zentrum wird facial durch den SiP_3 -Liganden koordiniert. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen werden durch den zweizähligen Coliganden **dppm** und den N_2 -Liganden besetzt (Abbildung 5.12). Der P–Mo–P Bisswinkel der Phosphin-Donoren in **dppm** beträgt 68.9° . Innerhalb des $\text{Mo}(\text{SiP}_3)$ -Teils betragen die P–Mo–P-Winkel durchweg knapp 90° . In der äquatorialen Ebene betragen die P_{SiP_3} –Mo– P_{dppm} -Winkel ca. 100° . So ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Struktur. Die Mo–P-Bindungslängen der äquatorialen Phosphine betragen durchschnittlich 2.4392 \AA , dagegen ist die Mo–P-Bindung des zum N_2 -Liganden *trans*-ständigen Phosphins mit 2.4744 \AA durch den Trans-Effekt etwas verlängert. Der Mo–N-Abstand beträgt 2.0989 \AA , die N–N-Bindung ist 0.9377 \AA lang und damit formal kürzer als im freien N_2 -Molekül ($d_{\text{NN}} = 1.097 \text{ \AA}$). Diese sehr ungewöhnliche *Verkürzung der N–N-Bindung* wird tatsächlich auch in anderen M– N_2 -Komplexen gefunden, ist aber selten derart ausgeprägt.^[75,216,217] Aus der Abschwächung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Strettschwingungsfrequenz um 379 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}_2} = 2331 \text{ cm}^{-1}$) sollte eigentlich eine *Verlängerung der N–N-Bindung* folgen. Ob der gegenteilige Befund methodisch bedingt ist oder ob die elektronische Struktur des Komplexes dieses Verhalten erklären könnte, wurde noch nicht aufgelöst.

Während $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ als roter Feststoff isolierbar und unter Inertbedin-

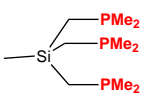
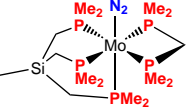
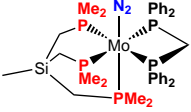
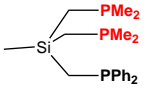
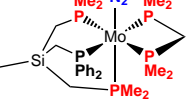
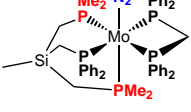
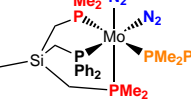
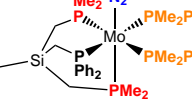
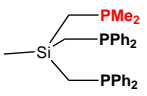
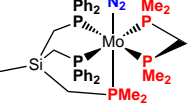
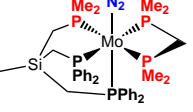
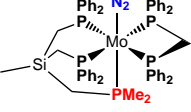
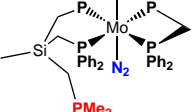


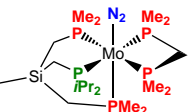
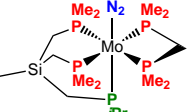
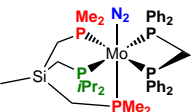
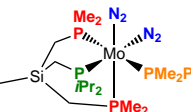
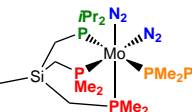
Ligand	dmpm		Coligand dppm		PMe ₂ Ph	
	∃ PMe _{2,axial}	∄ PMe _{2,axial}	∃ PMe _{2,axial}	∄ PMe _{2,axial}		
 SiP₃ (42)	 57 AA'XX'M-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1943 \text{ cm}^{-1}$	nicht möglich	 56 AA'XX'M-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1952 \text{ cm}^{-1}$	nicht möglich	nicht durchgeführt	
 SiP₂MePPh (48)	 63 ABCDE-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1938 \text{ cm}^{-1}$	nicht beobachtet	 64 ABCDE-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1968 \text{ cm}^{-1}$	nicht beobachtet	 65 ABCD-Typ, 48% $\nu_{NN} = 1917\text{--}2011 \text{ cm}^{-1}$	 66 ABCDE-Typ, 52% $\nu_{NN} = 1917\text{--}2011 \text{ cm}^{-1}$
 SiPMeP₂Ph (49)	 67 AA'XX'M-Typ, 53% $\nu_{NN} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 68 ABCDE-Typ, 47% $\nu_{NN} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 69 AA'XX'M-Typ, 49% $\nu_{NN} = 1954 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 70 AA'XX'-Typ, 51% $\nu_{NN} = 1954 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 71 ABCD-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1926\text{--}2020 \text{ cm}^{-1}$ (br)	
 SiP₂MeP'iPr (51)	 72 ABCDE-Typ, 87% $\nu_{NN} = 1932 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 73 AA'XX'M-Typ, 13% $\nu_{NN} = 1932 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 74 ABCDE-Typ, 100% $\nu_{NN} = 1940 \text{ cm}^{-1}$ (br)	nicht beobachtet	 75 ABCD-Typ, 62% $\nu_{NN} = 1926\text{--}1995 \text{ cm}^{-1}$ (br)	 76 ABC ₂ -Typ, 38% $\nu_{NN} = 1926\text{--}1995 \text{ cm}^{-1}$ (br)

 Tabelle 5.1.: Produkte der verschiedenen Amalgam-Reduktionen jeweils mit ³¹P-NMR-Typ und Lage der N≡N-Streckschwingungsbande im MIR.

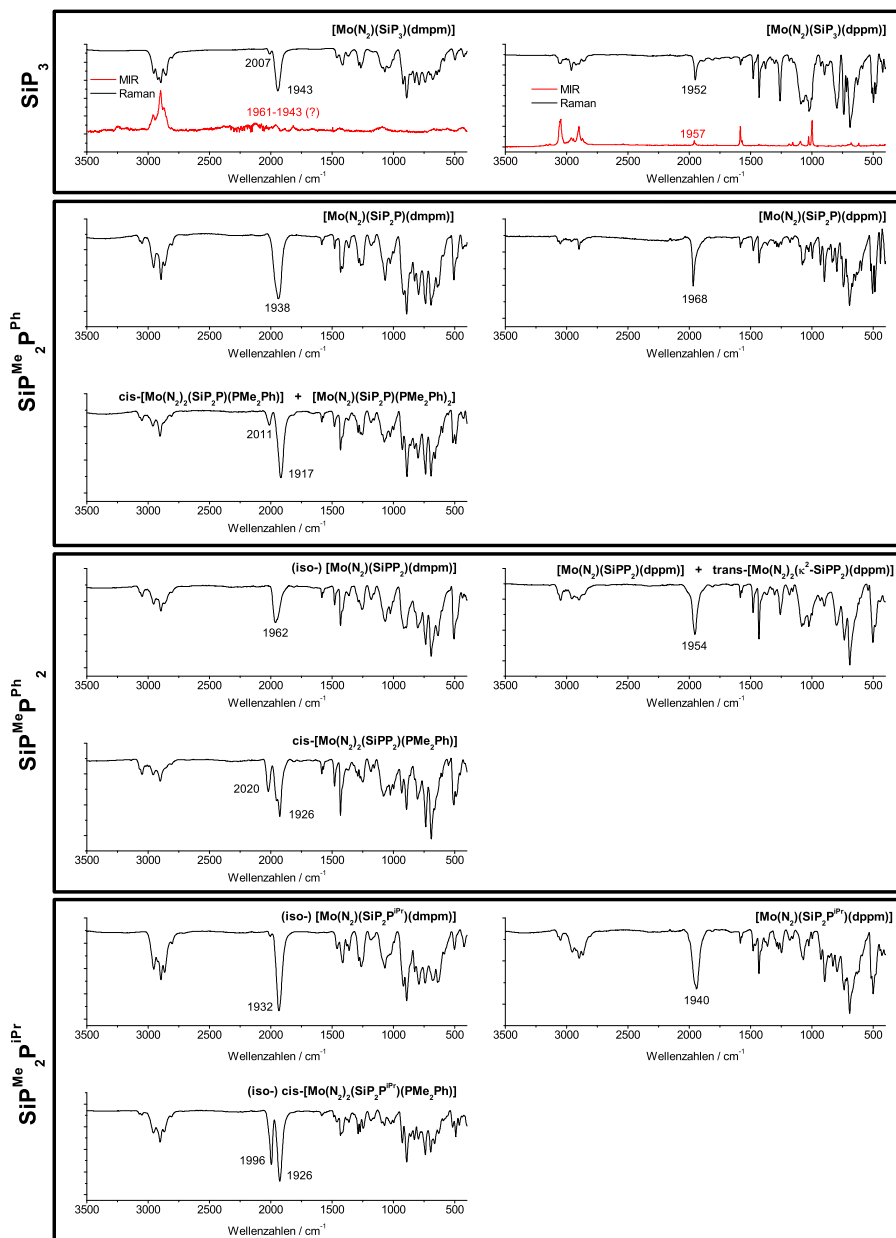
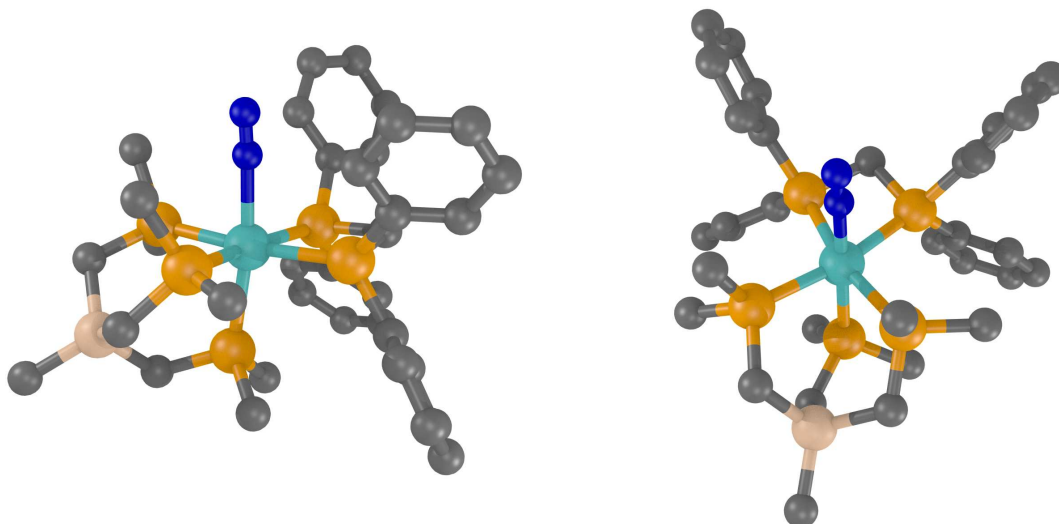


Abbildung 5.11.: MIR-Schwingungsspektren (schwarz) der Reduktionsprodukte ausgehend von den verschiedenen $[\text{MoCl}_3(\text{SiPPP})]$ -Komplexen mit Angabe der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsfrequenz. Bei Verwendung des SiP_3 -Liganden kann diese auch im Raman-Spektrum (rot) gefunden werden. Bereits bei $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ ist sie wegen Fluoreszenz nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Die Transmissions-MIR- sowie die Raman-Spektren sind zur besseren Darstellbarkeit unskaliert.

Abbildung 5.12.: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**).

gungen relativ gut beständig ist, konnte $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ nur als rotes, lackartiges Material erhalten werden, das innerhalb von Tagen selbst unter Stickstoffatmosphäre seine rote Farbe verliert. Damit einher geht eine Abnahme der Intensität der NN-Schwingungsbande im MIR-Spektrum. Dieses gilt auch für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Stickstoffkomplexe. Offenbar unterliegen diese relativ hoch aktivierten Komplexe einer thermischen Zerfallsreaktion. Ob diese durch den Verlust des N_2 -Liganden initiiert wird oder dieses nur ein Teil eines komplexeren Mechanismus ist, ist unklar.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ sind in Abbildung 5.13 bzw. 5.14 dargestellt. Beide Verbindungen ergeben ein charakteristisches AA'XX'M-Kopplungsmuster, wodurch die Struktur der Komplexe zusätzlich bestätigt wird. Dieses konnte anhand der für derartige Spinsysteme geltenden Beziehungen aufgelöst werden und es konnten die Kopplungskonstanten berechnet werden.^[204] Anhand der angegebenen Simulationen konnten die Beträge der Kopplungskonstanten bestätigt werden. Ausgehend von einer positiven *trans*-Kopplung sind in manchen Fällen die Vorzeichen der verbleibenden Kopplungskonstanten bestimmbar.^[66,111] In den hier untersuchten Fällen waren die Auswirkungen der Vorzeichenwechsel aber zu klein, so dass die Kopplungskonstanten als Absolutwerte angegeben sind.

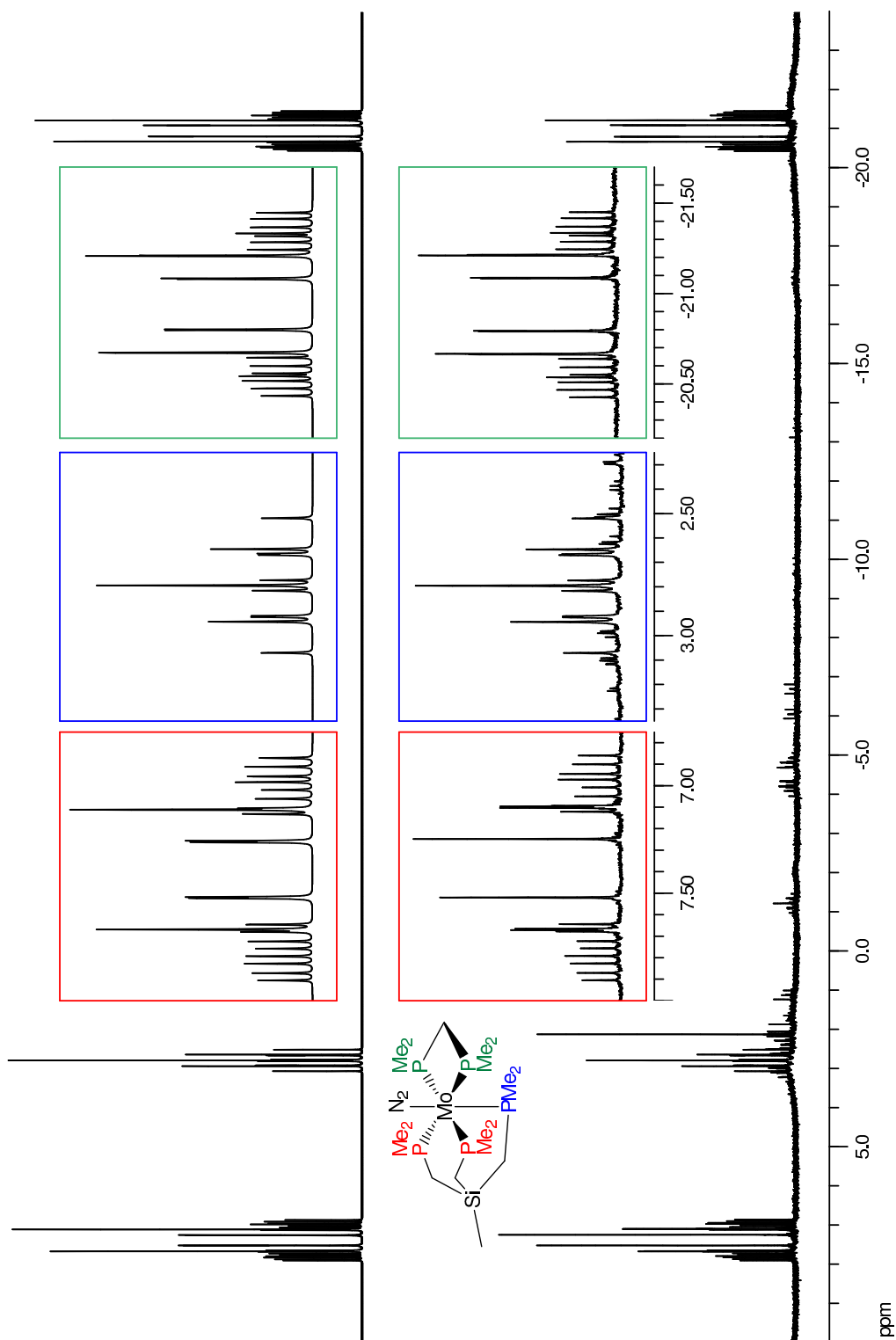


Abbildung 5.13.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPD-NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (**57**), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Simulation (oben).

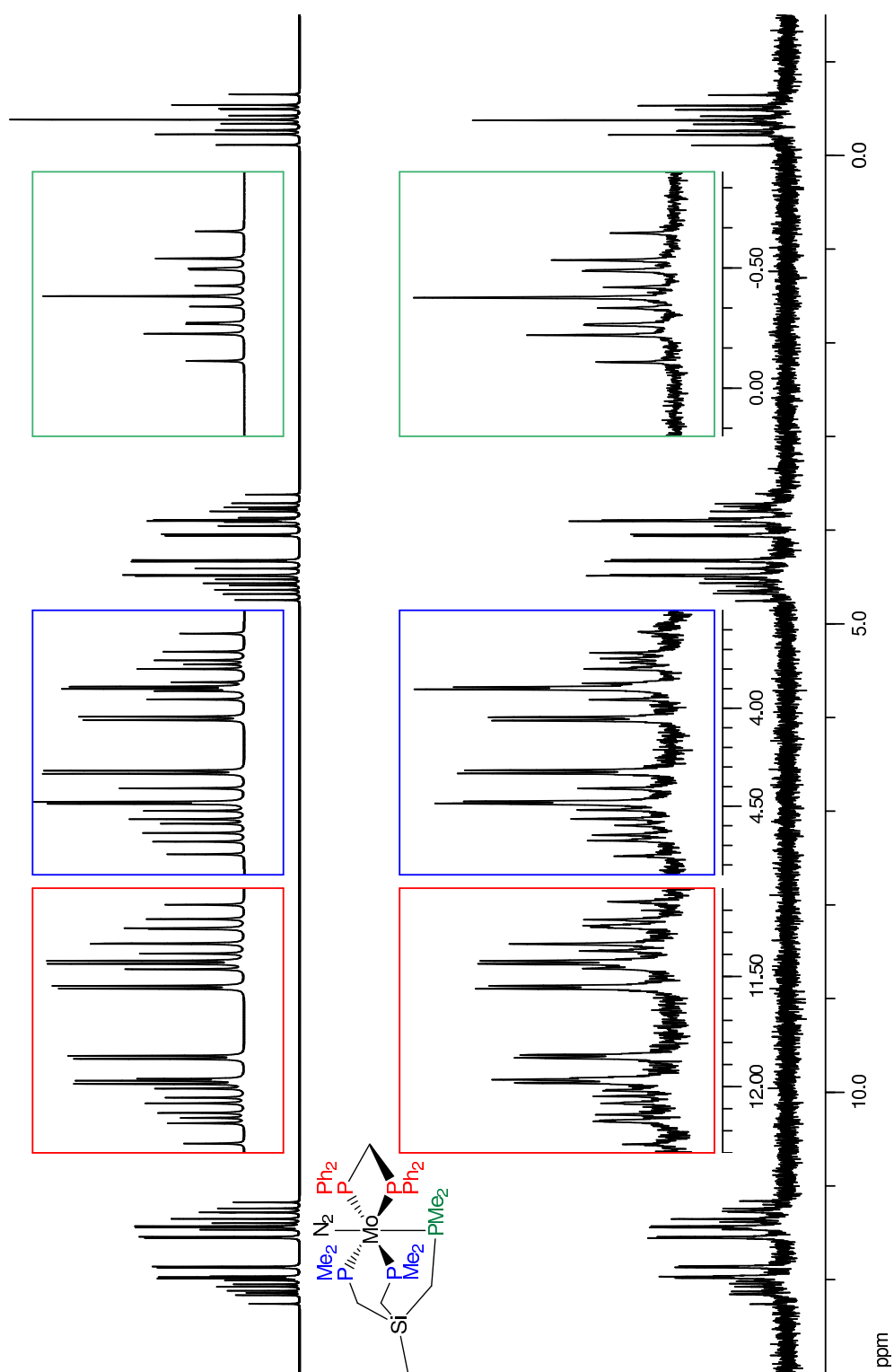


Abbildung 5.14.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPD-NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Simulation (oben).

Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in Gegenwart von dmpm , dppm und PMe_2Ph

Verglichen mit dem SiP_3 -Liganden ist beim $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden ein PMe_2 -Donor durch einen PPh_2 -Donor ersetzt. Damit ist zum einen der sterische Anspruch größer und zum anderen der elektronenschiebende Effekt geringer. Bei der Verwendung der diphospholiganden dmpm und dppm konnte NMR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{dmpm})]$ (**63**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{dppm})]$ (**64**) gezeigt werden (Abbildung A.3 und A.4). In beiden Verbindungen stehen der PPh_2 -Donor und der N_2 -Ligand *cis* zueinander. Ein Isomer, in dem eine $\text{PPh}_2\text{—Mo—N}_2$ -Achse besteht, wurde nicht beobachtet. Die NN-Streckschwingungsbande des dmpm -Komplexes liegt bei 1938 cm^{-1} und zeigt damit eine um fünf Wellenzahlen *höhere* Aktivierung des N_2 -Liganden als im SiP_3 -Derivat. Im dppm -Komplex liegt die Bande jedoch 16 cm^{-1} höher als im SiP_3 -Derivat. Damit ist die Aktivierung im dppm -Komplex zwar wie erwartet leicht niedriger als im SiP_3 -Derivat, jedoch entspricht die zusätzliche Aktivierung im dmpm -Komplex (verglichen mit dem SiP_3 -Derivat) nicht dem Trend, dass bei gleichem Ligandenaufbau elektronenziehende Methyl-Substituenten die Aktivierung erhöhen, während Phenyl-Substituenten das Gegenteil bewirken. Ein Ansatz, dieses zu erklären wäre, dass die offenbar stark begünstigte äquatoriale Position des PPh_2 -Donors einen stärkeren Einfluss auf die Aktivierung des N_2 -Liganden hat als erwartet. Möglicherweise wirken sich der hohe sterische Anspruch und der elektronenziehende Charakter des Aryl-Phosphins auf die Bindungslängen und Winkel der benachbarten Liganden aus. Eine Einkristallstrukturanalyse hätte hier wertvolle Hinweise liefern können, jedoch konnte die Verbindung nicht erfolgreich kristallisiert werden. Es ist bekannt, dass schon kleine Abweichungen von einer bestehenden Geometrie relativ große Auswirkungen auf bestimmte Eigenschaften haben können (beispielsweise in Spin-Cross-Over-Komplexen). Die Folge in diesem Fall wäre dann, dass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{dmpm})]$ prinzipiell dem erwarteten Trend folgt, aber ein weiterer Effekt, der weniger vorhersagbar ist, hier entgegengesetzt wirkt. Trotzdem ist es sehr ungewöhnlich, dass ein *cis*-ständiger Ligand so wichtig für die Aktivierung zu sein scheint. Die Fortsetzung dieser Reihe, also der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})(\text{dmpm})]$, kann leider keine Informationen für dieses Verhalten liefern, weil dort beide Isomere in gleichen Teilen entstehen und auf Grund ähnlicher Frequenzen die NN-Schwingungsfrequenzen nicht aus dem MIR-Spektrum entnommen werden können.

Die Reduktion vom $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ in Anwesenheit von PMe_2Ph ergab die Bildung des *cis*-Bisdistickstoff-Komplexes **65** und des Monodistickstoff-Komplexes **66** in

ungefähr gleicher Menge, wie ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (Abbildung A.5). Im Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{MePh}})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ist der N_2 -Ligand erneut in *trans*-Position zu einem PMe_2 -Donor. Das entsprechende Isomer wurde nicht beobachtet. Im *cis*-Bisdistickstoff-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{SiP}_2^{\text{MePh}})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ stehen nun die N_2 -Liganden *trans* zu einem PMe_2 - und einem PPh_2 -Donor. Auch hier wird das entsprechende Isomer nicht beobachtet. Die NN-Streckschwingungsfrequenzen können wegen der Überlagerung der drei (*cis*- $(\text{N}_2)_2$: zwei, mono- N_2 : eine) Banden nicht eindeutig zugeordnet werden.

Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{MePh}})]$ in Gegenwart von *dmpm*, *dppm* und PMe_2Ph

Bei der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{MePh}})]$ in Anwesenheit von *dmpm* wurde die Bildung der beiden isomeren Komplexe **67** und **68** in ungefähr gleichen Mengen beobachtet. Sie sind anhand ihrer ^{31}P -NMR-Spektren sofort unterscheidbar, und die Resonanzen sind eindeutig zuzuordnen (Abbildung A.6). Da die NN-Streckschwingungsbanden stark überlappen, ist im MIR-Spektrum allein eine breite Bande um 1962 cm^{-1} zu erkennen. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Bildung des Isomers, in dem der PMe_2 -Donor in *trans*-Position zum N_2 -Liganden steht (wie beim Liganden $\text{SiP}_2^{\text{MePh}}$), begünstigt ist. Aus sterischen Gründen müsste **67** leicht begünstigt sein, da der größere PPh_2 -Donor in *cis*-Position zum N_2 -Liganden sogar noch mehr Platz hat als in *trans*-Position. Offenbar spielen hier (stereo-)elektronische Effekte eine größere Rolle. In Anwesenheit von *dppm* bilden sich in gleichen Mengen der Monodistickstoff-Komplex **69** und der *trans*-Bisdistickstoff-Komplex **70**, bei dem der Tripod-Ligand $\text{SiP}_2^{\text{MePh}}$ nur über die beiden PPh_2 -Donoren an das $\text{Mo}(0)$ -Zentrum koordiniert (Abbildung A.7). Der PMe_2 -Arm bleibt unkoordiniert. Auch hier ist das MIR-Spektrum wenig aussagekräftig, da die drei erwarteten NN-Streckschwingungsbanden stark überlappen. Ein zum *dmpm*-Komplex **68** analoges Isomer von **69** wurde nicht beobachtet. Scheinbar konkurrieren ein zweiter N_2 -Ligand und der freie PMe_2 -Donor um die Koordinationsstelle *trans* zum ersten N_2 -Liganden. Diese Position bietet wegen der benachbarten acht Phenylringe weniger Platz, was die Koordination des kleineren N_2 -Liganden begünstigen könnte. Auf der anderen Seite stellt der PMe_2 -Donor einen guten Liganden für ein Molybdän(0)-Zentrum dar, da beide *weich* im Sinne des HSAB-Prinzips sind. Dazu kommt, dass der PMe_2 -Arm durch das relativ starre Rückgrat vororientiert ist. Es ist jedoch fraglich, ob zwischen **69** und **70** ein Gleichgewicht existiert, oder ob das Verhältnis der beiden Komplexe innerhalb eines komplexeren (irreversiblen) Mechanismus an anderer Stelle

bedingt ist. Das wiederkehrende 1:1-Verhältnis zweier Reduktionshauptprodukte wäre mit letzterem besser vereinbar.

Bei der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ in Anwesenheit von PMe_2Ph wurde die Bildung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **71** beobachtet (Abbildung A.8). Das Isomer, in dem beide PPh_2 -Donoren in *trans*-Position zu den N_2 -Liganden stehen, wurde nicht gebildet. Die Aktivierung der N_2 -Liganden ist wegen der *cis*-Bisdickstoff-Struktur nicht vergleichbar. In dieser Verbindung wird vermieden, dass starke Rückbinder (N_2 und PPh_2) zueinander *trans*-ständig sind. Die zwei übrigen Koordinationsstellen werden dann durch den verbliebenen PMe_2 -Donor des facial koordinierenden $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ -Liganden und einen PMe_2Ph -Coliganden besetzt.

Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{i\text{Pr}})]$ in Gegenwart von *dmpm*, *dppm* und PMe_2Ph

Bei der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{i\text{Pr}})]$ in Anwesenheit des Coliganden *dmpm* entstehen die beiden isomeren Monodickstoffkomplexe **72** (87%) und **73** (13%). Sie sind anhand ihrer ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig charakterisierbar (Abbildung A.9). Erneut ergibt sich die Situation, dass in **72** die Position *trans* zum N_2 -Liganden durch einen PMe_2 -Donor besetzt ist, während in **73** dort der $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Donor ist. Sterisch leicht vorteilhaft wäre die Anordnung der Phosphin-Donoren in dem in größerer Menge gebildeten **72**, da hier der sperrigere Diisopropylphosphin-Donor benachbart zum sehr kleinen N_2 -Liganden stehen würde. Die Tatsache, dass im MIR-Spektrum nur eine (kaum verbreiterte) NN-Streckschwingungsbande zu sehen ist, könnte dafür sprechen, dass die Stellung des $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Donors für die Aktivierung des N_2 -Liganden unwesentlich ist. Natürlich wäre auch möglich, dass die NN-Bande des bevorzugt gebildeten Dickstoff-Komplexes **72** hier andere Merkmale in diesem Bereich des MIR-Spektrums übedeckt. Die Lage bei 1932 cm^{-1} würde den Erwartungen entsprechen, dass der noch elektronenreichere $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Donor den N_2 -Liganden etwas stärker aktiviert als im SiP_3 -Derivat **57** (1943 cm^{-1}).

Bei Anwesenheit von *dppm* während der Reduktion wird allein der Monodickstoff-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{i\text{Pr}})(\text{dppm})]$ (**74**) gebildet (Abbildung A.10). Durch den sterisch anspruchsvolleren *dppm*-Coliganden wird für den $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Donor eine zum N_2 -Liganden *trans*-ständige Position noch ungünstiger. Die Bildung des entsprechenden Isomers wird anders als im *dmpm*-Derivat nicht beobachtet. Auch in diesem Komplex ist die Aktivierung des N_2 -Liganden mit 1940 cm^{-1} wie erwartet geringer als im *dmpm*-Derivat, aber stärker als im SiP_3 -Komplex.

Bei der Verwendung von PMe_2Ph als Coligand wurde die Bildung der beiden iso-

meren Komplexe **75** (62%) und **76** (38%) beobachtet (Abbildung A.11). Während **75** das elektronisch günstigere Isomer darstellt ($PiPr_2$ in *trans*-Position zu N_2), ist **76** das sterisch günstigere Produkt ($PiPr_2$ in *cis*-Position zu beiden N_2 -Liganden und *trans* zu PMe_2Ph). Möglicherweise spiegelt die Produktverteilung die Gewichtung von sterischen und elektronischen Faktoren wieder.

5.3.6.4. Betrachtung und Implikationen der Aktivierung des N_2 -Liganden in den verschiedenen N_2 -Komplexen

Bei den in 5.3.6.3 erhaltenen Daten konnten einige Gemeinsamkeiten und Trends bei der Bildung von N_2 -Komplexen aus $[MoCl_3(SiPPP)]$ -Vorstufen beobachtet werden. Neben der Art und Geometrie der gebildeten N_2 -Komplexe ist auch die Auswirkung der Struktur auf das Maß der Aktivierung des N_2 -Liganden von großem Interesse. In Abbildung 5.15 ist die $N\equiv N$ -Streckschwingungsfrequenz als Maß der Aktivierung über der Anzahl der Alkyl-Phosphin-Donoren in verschiedenen $Mo(0)$ - N_2 -Komplexen mit Pentaphosphin-Umgebung aufgetragen. Neben den in dieser Arbeit hergestellten N_2 -Komplexen (blau umrahmt bzw. blaue Datenpunkte) sind weitere Komplexe des Typs $[Mo(N_2)(tripod)(diphos)]^{[67,68]}$ (schwarz) sowie die zwei weiteren N_2 -Komplexe $[Mo(N_2)(dpepp)(dppm)]^{[111]}$ und $[Mo(N_2)(PMe_3)_5]^{[218]}$ gezeigt. Mit den Daten der Tripod- bzw. SiPPP-Tripod-Komplexe wurde eine exponentielle Regression durchgeführt (rote Kurve). Es ist zu erkennen, dass die $N\equiv N$ -Streckschwingungsfrequenz exponentiell mit der Anzahl der Alkyl-Phosphin-Donoren abklingt ($R^2 = 0.92$). Des Weiteren bestätigt diese Auftragung die Annahme, dass die Position der Phosphin-Donoren relativ zum N_2 -Liganden eine große Rolle spielt. In *trans*-Position wirken Alkyl-Phosphin-Donoren stets stärker aktivierend (vgl. $[Mo(N_2)(tdppme)(dmpm)]$ vs. $[Mo(N_2)(SiP_2^{Me}P^{Ph})(dppm)]$ und $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ vs. $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ bzw. $[Mo(N_2)(SiP_2^{Me}P^{iPr})(dppm)]$).

Außerdem fällt auf, dass die Substitution von Dimethylphosphin- durch Isopropylphosphin-Donoren in einer geringfügig höheren Aktivierung von 12 bzw. 11 cm^{-1} resultiert (vgl. $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ vs. $[Mo(N_2)(SiP_2^{Me}P^{iPr})(dppm)]$ bzw. $[Mo(N_2)(SiP_3)(dmpm)]$ vs. $[Mo(N_2)(SiP_2^{Me}P^{iPr})(dmpm)]$). Allerdings muss auch beachtet werden, dass zum einen das Ableiten einer Gesetzmäßigkeit aus diesen begrenzten Daten relativ unsicher ist und zum anderen, dass das Ablesen der $N\equiv N$ -Streckschwingungsbande im MIR-Spektrum zur Bestimmung der Aktivierung des N_2 -Liganden eine Näherung ist. So müsste ab einem gewissen Anspruch an die Genauigkeit eine vollständige Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden, um die tatsächliche Kraftkonstante der $N\equiv N$ -Streckschwingung zu bestimmen.

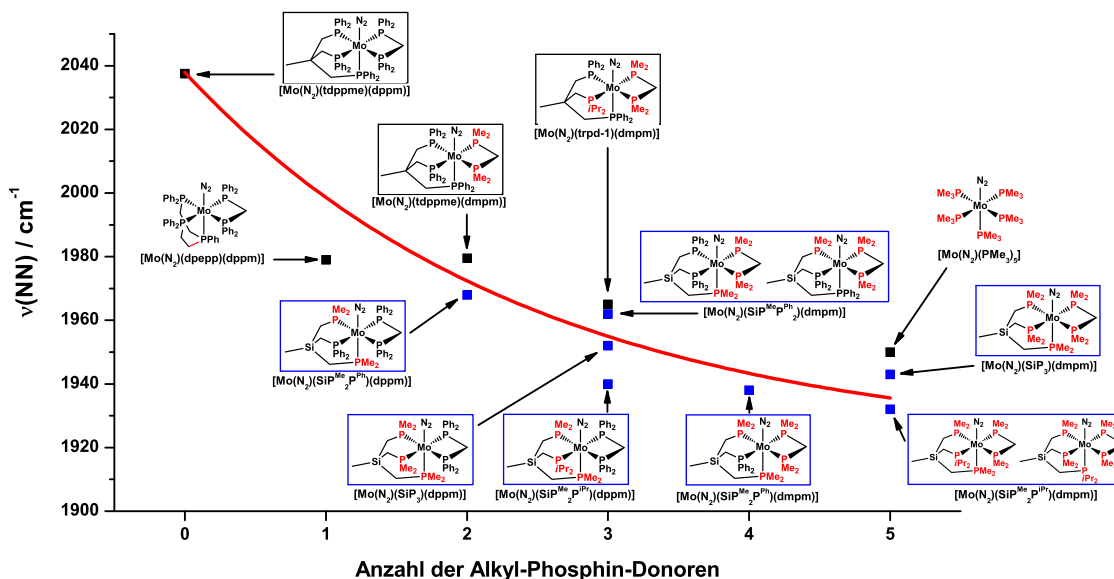


Abbildung 5.15.: Vergleich der Aktivierung des N_2 -Liganden in Mo(0)-Komplexen mit Pentaphosphin-Umgebung in Abhängigkeit von der Anzahl der Alkyl-Phosphin-Donoren. Umrahmt: Mo(0)- N_2 -Komplexe mit Tripod/Diphos-Koordination (schwarz) bzw. SiPPP-Tripod/Diphos-Koordination (blau).

Für einen weiteren Vergleich sind in Abbildung 5.16 für verschiedene Stickstoffkomplexe (mono- N_2 /bis- N_2 , Aryl/Alkyl-Phosphin-Donoren, meridionale/faciale Koordination) wichtige Bindungslängen in Abhängigkeit der Aktivierung des N_2 -Liganden dargestellt.^[55,67,68,110,111,214,218–221] Ziel dieser Auftrugung war es, einen von Ogawa, Masuda et al. beschriebenen Zusammenhang zwischen der Aktivierung der N_2 -Liganden in gewissen Bisdistickstoff-Komplexen und der Geometrie (P–Mo–P-Winkel und Mo–P-Abstand) der umgebenden Phosphin-Liganden zu untersuchen.^[221] Die Autoren fanden, dass ein sterischer Zwang im Ligandenrückgrat eine kleine Veränderung der Position der Phosphin-Donoren und dadurch eine signifikante Änderung der Aktivierung bewirken kann. Wie der Vergleich der Mo–P-, Mo–N- und N–N-Bindungslängen zeigt, ist jedoch die Streuung der gemessenen Werte weitaus größer als ein eventuell zugrunde liegender Trend. Der von Masuda, Ogawa et al. beschriebene Zusammenhang, dass bei zunehmendem Mo–P-Abstand der N–N-Abstand ebenso wie die Aktivierung steigt, scheint entsprechend nur extrem schwach zu sein. Die bereits erwähnte sehr kurze NN-Bindungslänge in $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (schwarz) erscheint in diesem Vergleich weiter ungewöhnlich.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Art der Substituenten der Phosphin-

Donoren die Aktivierung des N_2 -Liganden maßgeblich bestimmt und nicht die durch sterische Zwänge verursachten Abweichungen von einer "optimalen" Geometrie.

Das Auftreten und Ausbleiben bestimmter N_2 -Komplexe bzw. Isomere während der Reduktion deutet darauf hin, dass ein relativ streng geltender Mechanismus die Bildung kontrolliert. So ist in Tabelle 5.1 zu erkennen, dass bei vielen Reduktionen entweder nur ein (isomerenreines) Produkt entsteht, oder bei der Bildung von zwei Produkten diese nahezu in gleicher Menge entstehen. Die einzigen Ausnahmen sind die Reduktionen von $[MoCl_3(SiP_2^{Me}P^{iPr})]$ in Gegenwart von $dmpm$ bzw. PMe_2Ph . Es ist denkbar, dass die Amalgam-Reduktion über das sukzessive Übertragen eines Elektrons auf den $[MoCl_3(SiPPP)]$ -Präkursor und anschließende Eliminierung eines Chlorids verläuft. Die Koordinationssphäre des Molybdän-Zentrums würde dann durch anwesende Phosphine oder N_2 -Moleküle aufgefüllt werden. An dieser Stelle könnte je nach sterischer und elektronischer Situation des Komplexes jeweils ein bestimmter Pfad stark begünstigt sein. Es wurde versucht mit dieser Annahme die Bildung verschiedener Reduktionsprodukte nachzuvollziehen. Jedoch konnten keine Gesetzmäßigkeiten gefunden werden, die für alle Reduktionen zu gelten scheinen. Beispielsweise besetzt der starke π -Akzeptor N_2 nicht ausschließlich die eigentlich günstigere Position gegenüber der schwächeren π -Akzeptoren PMe_2 und P^{iPr}_2 (siehe **67** bzw. **68**). Auch scheinen $Mo-P$ -Bindungen unter bestimmten Bedingungen gebrochen werden zu können (siehe **70**). Des Weiteren ist es nicht eindeutig, wie die Donor-Eigenschaften von PMe_2Ph gegenüber N_2 einzuschätzen sind, da hier die Reduktionsprodukte nicht einheitlich sind. Ein Problem beim Verständnis des Mechanismus der Amalgam-Reduktion stellt dabei dar, dass diese Reaktion eine vergleichsweise hohe Anzahl an Elementarreaktionen umfasst. Es werden drei Elektronen übertragen, drei Chlorido-Liganden entlassen, und es werden drei Koordinationsstellen mit N_2 - oder Phosphin-Liganden besetzt. Außerdem ist fraglich, wie stark die koordinativen Bindungen der verschiedenen Liganden ist, also ob die Bildung der Reduktionsprodukte letztlich eher kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert ist.

Da aber in keinem Fall mehr als zwei charakterisierbare Hauptprodukte gebildet wurden, dürften die einzelnen Ligandensubstitutionen während der Amalgam-Reduktion nicht zufällig stattfinden.

5.3.6.5. Versuchte Protonierung von N_2 -Komplexen

Der N_2 -Ligand in Komplexen des untersuchten Typs erwies sich bei einer $N\equiv N$ -Streckschwingungsfrequenz unterhalb von 1980 cm^{-1} als ausreichend aktiviert, um protoniert werden zu können.^[67] Daher wurde mit verschiedenen Säuren versucht, durch zweifa-

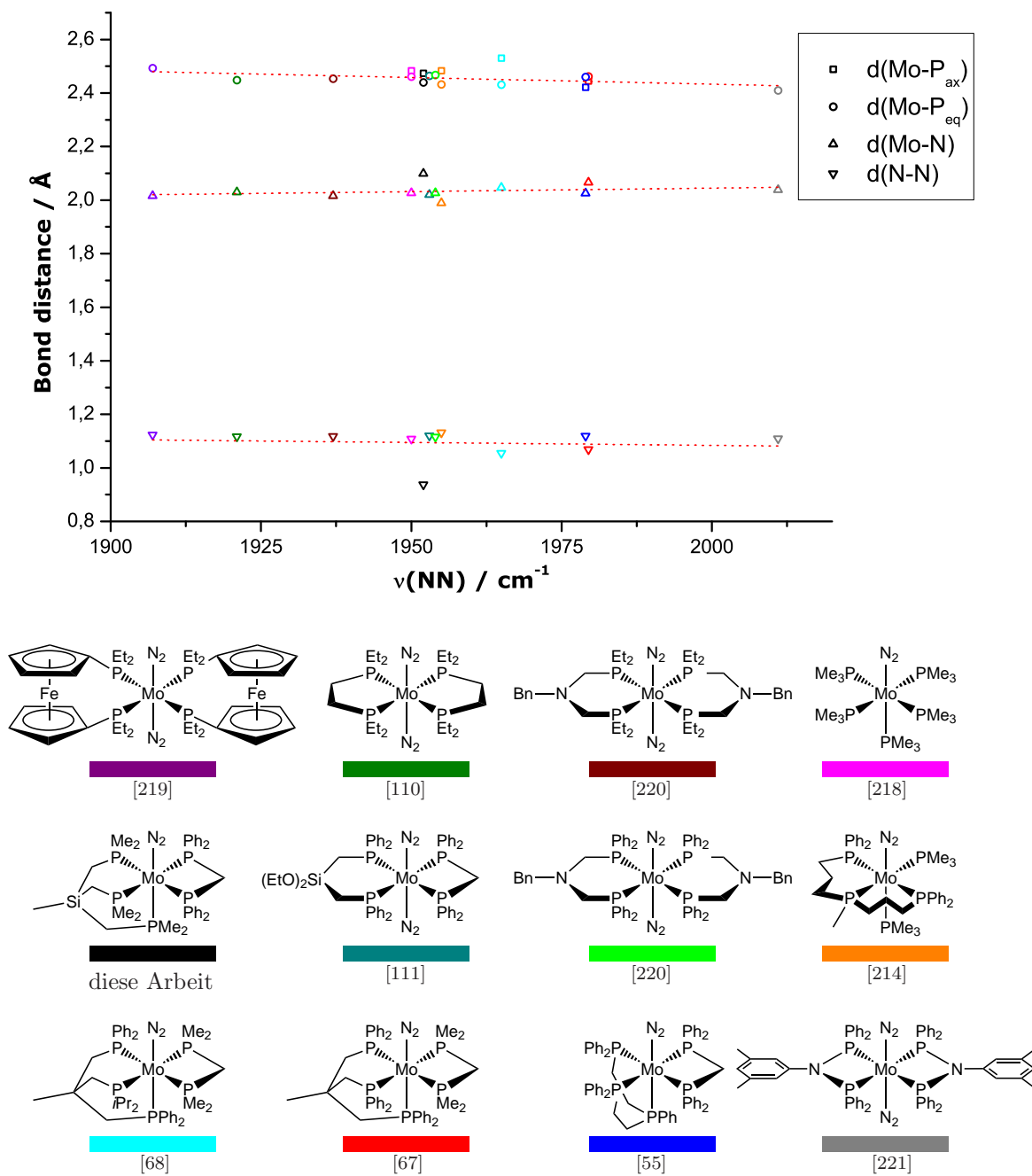


Abbildung 5.16.: Vergleich der Mo-P_{ax} (□), Mo-P_{eq} (○), Mo-N (△) und N-N (▽) Bindungslängen verschiedener N₂-Komplexe und Trendlinien für gemittelte Mo-P-, Mo-N- und N-N-Bindungslängen (rot gepunktet) in Abhängigkeit von der Aktivierung des N₂-Liganden.

che Protonierung Hydrazido-Komplexe darzustellen. Alle Protonierungsversuche wurden an $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ unternommen, da sich dieser Komplex als am stabilsten herausstellte und am zuverlässigsten isoliert werden konnte. Als Säuren wurden Trifluormethansulfonsäure (HOTf , $pK_S \approx -14$), Tetrakis-3,5-bis(trifluormethyl)phenylborsäure-Dietherat ($[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}_4^F]$, $pK_S \approx -3.5$) und Lutidiniumtriflat (LutHOTf , $pK_S = 6.6$) verwendet. Allen Säuren ist gemein, dass ihre Anionen nur schwach koordinierend wirken, also kaum das Bestreben haben, die Phosphine zu substituieren. Für die Protonierungen wurden jeweils zwei Äquivalente einer Säure eingesetzt. Es sind zwar einige Komplexe mit einem $\text{Mo}-\text{NNH}_2$ -Motiv in reiner Form isoliert worden, jedoch scheinen derartige Komplexe stabiler zu sein, wenn in *trans*-Position zum NNH_2 -Ligand ein Halogenid o. ä. ist. Daher wurde in dieser Arbeit auch versucht, die Protonierung direkt in einem Young-Tube durchzuführen, um die Reaktion leichter NMR-spektroskopisch verfolgen zu können. Eine wichtige Rolle kommt bei den Protonierungen dem Lösungsmittel zu. Da die Hydrazido-Komplexe wegen ihrer zweifach positiven Ladung deutlich polarer sind, kommt das inerte und nicht koordinierende Benzol nicht in Frage. Auf der anderen Seite wurde in einem Vorversuch festgestellt, dass sich $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ in Dichlormethan innerhalb weniger Stunden zersetzt. Es musste daher als Kompromiss (deuteriertes) Tetrahydrofuran verwendet werden. Die Protonierungsversuche im Halbmikromaßstab wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, die im Young-Tube bei Raumtemperatur (siehe 3.4.8).

Bei der Verwendung von HOTf ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) als Protonenquelle trat eine instantane Reaktion ein (Farbwechsel!). Ein definiertes Produkt konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte weder der Erhalt des AA'XX'M-Musters noch die Bildung einer neuen Spezies oder andere koordinierte Phosphine beobachtet werden. Offenbar muss die Pentaphosphin-Umgebung komplett abgebaut worden sein. Außerdem konnten im MIR-Spektrum weder N–H- noch N_2 -Banden gefunden werden. Dieses spricht dafür, dass die eingesetzte Säure neben einer eventuell stattfindenden Protonierung des N_2 -Liganden vor allem mit dem Ligandenrückgrat reagiert haben könnte. Ein derartiges Verhalten beobachteten Hopf und O'Brien ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei der Reaktion von Alkylfluorsilanen mit Fluorsulfonsäure (HSO_3F).^[222] Durch einen nucleophilen Angriff und vermutlich fünffach koordinierten Übergangszustand des Siliciumatoms kommt es hierbei in großem Maße zu einer Si–C-Bindungsspaltung. Dieses würde ein prinzipielles Problem bei der Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiPPP})(\text{L}_2)]$ -Komplexen mit starken Säuren bedeuten. Daher wurde die Protonierung mit den beiden schwächeren Säuren $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}_4^F]$ und LutHOTf wiederholt. Auch mit diesen beiden Säuren

konnte kein Hydrazido-Komplex dargestellt bzw. ein etwaiges anderes Protonierungsprodukt charakterisiert werden.

5.3.6.6. Triflato-Komplexe

Die Realisierbarkeit der Triflatroute wurde durch die Umsetzung von Komplexen des Typs $[\text{MoX}_3(\text{triphos})]$ zu $[\text{Mo}(\text{triphos})(\text{diphos})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$ untersucht. Als Triphos-Liganden wurden die Tripods SiP_3 und tdppme und außerdem das lineare dpepp eingesetzt. In Kombination mit den drei Liganden wurde als diphos-Coligand dmpm verwendet. Zusätzlich wurde die Kombination SiP_3/dppm untersucht, um mehr Ähnlichkeit zu pentapodalen Systemen mit Alkyl- und Aryl-Phosphin-Donoren zu gewährleisten. Es wurde stets von den Mo(III)-Komplexen des Typs $[\text{MoX}_3(\text{triphos})]$ ausgegangen, in denen das dreizählige Phosphin bereits vollständig koordiniert ist. Dieser Startpunkt ist zwar nicht direkt auf pentapodale Systeme übertragbar, wurde aber zum besseren Verständnis der Reaktion so gewählt.

Der Aufbau einer Pentaphosphin-Umgebung erfolgte über das Einwirken von einem leichten Überschuss Silbertriflat (ca. vier Äquivalente pro $[\text{MoX}_3(\text{triphos})]$) über 10 Minuten unter Rückfluss in THF oder Dichlormethan. Im Falle des SiP_3 -Liganden wurde $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ gewählt, ansonsten nur $\text{X} = \text{Cl}$. Das entstandene Silberhalogenid wurde von der noch warmen Lösung abfiltriert und anschließend der Coligand zugegeben, wobei in allen Fällen ein sehr schneller Farbwechsel zu erkennen war. Diese Beobachtung spricht für die erwartete hohe Reaktivität (und damit schnelle Austauschbarkeit der Triflate) des Intermediats $[\text{Mo}(\text{triphos})(\text{OTf})_3]$. Die resultierende Lösung wurde (teilweise nach Verdünnung) in eine Flatcell überführt und im EPR-Spektrometer vermessen. Da sich die Reaktionsprodukte nicht über längere Zeit lagern ließen, musste auf weitere Analysemethoden verzichtet werden.

Charakterisierung von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$

Bei der Reaktion ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ und dmpm konnte ein EPR-Spektrum erhalten werden, das eine sehr gut aufgelöste Struktur von ca. 20 Resonanzen zeigte. Das erwartete Produkt $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$ würde entsprechend ein Molybdän(III)-Zentrum enthalten, welches von fünf Phosphinen ($I = \frac{1}{2}$) und einem Triflat umgeben ist. Es sollte also eine Kopplung des Elektronenspins mit dem Molybdän-Kern und mit zweimal zwei äquivalenten und einem weiteren Phosphin sichtbar sein. Es wurde als Ausgangspunkt für eine Simulation also ein $[\text{MoP}_2\text{P}'_2\text{P}'']$ -System gewählt. Für

das experimentell erhaltene Spektrum konnte ein quantitativ passender Fit simuliert werden (Abbildung 5.17). Dieses kann als Beweis eines Molybdän(III)-Komplexes mit Pentaphosphin-Umgebung gesehen werden. Über die Besetzung der sechsten Koordinationsstelle kann aus dem EPR-Spektrum keine Aussage getroffen werden. Bei einer höchstwahrscheinlich oktaedrischen Struktur kommt als sechster Ligand aber nur Triflat oder ein Lösungsmittelmolekül in Frage. Das gezeigte Spektrum wurde in THF gemessen, konnte aber auch in nicht koordinierendem Dichlormethan reproduziert werden. Damit ist die Koordination von THF entsprechend fraglich. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der PMe_2 -Donoren können nicht eindeutig dem SiP_3 -Liganden oder dem dmpm -Coliganden zugeordnet werden. Es ist unklar, inwieweit die Kopplung mit dem Elektronenspin von der weiteren chemischen Umgebung der PMe_2 -Donoren abhängt. Außerdem ist diese hier zusätzlich für die vier äquatorialen Phosphine sehr ähnlich.

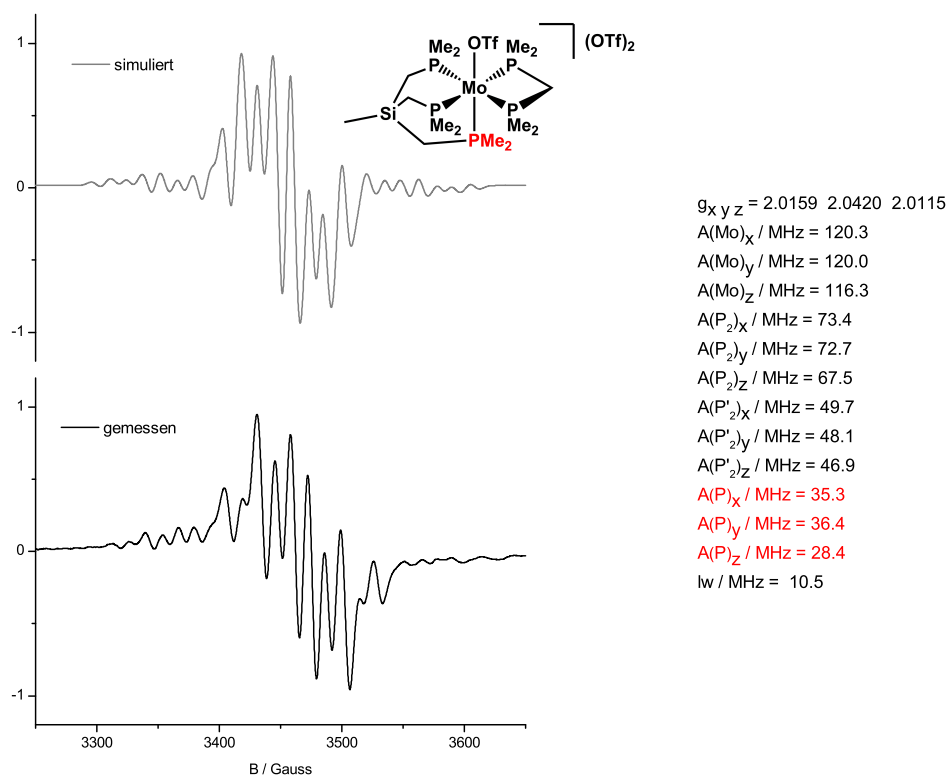


Abbildung 5.17.: EPR-Spektrum (unten, schwarz) einer 1 mM Lösung von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ in THF bei Raumtemperatur und zugehörige Simulation (oben, grau) unter Annahme eines $[\text{MoP}_2\text{P}'_2\text{P}'']$ -Systems und zugehörige Parameter (rechts).

Charakterisierung andere Triflato-Komplexe

Um zu untersuchen, ob die Triflatroute abhängig von der Art des eingesetzten Halogenids ist, wurde $[\text{MoI}_3(\text{SiP}_3)]$ unter analogen Bedingungen umgesetzt. Es wurde ein EPR-Spektrum erhalten, das nahezu identisch zu dem des Produkts ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ ist (Abbildung A.13, mittig links). Der beste Fit konnte entsprechend mit denselben Parametern erhalten werden. Offenbar wurden in diesem Fall Chloride ebenso gut wie Iodide durch Triflat ersetzt.

Bei der Verwendung von dppm als Coligand wurden ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ als auch von $[\text{MoI}_3(\text{SiP}_3)]$ jeweils EPR-Spektren erhalten, für die kein Fit gefunden werden konnte (Abbildung A.13, oben rechts und mittig rechts). Die Resonanzen waren in beiden Fällen extrem unsymmetrisch, ließen kein Muster erkennen und waren nicht ähnlich zu den vielen bereits erfolgreich zugeordneten. Außerdem sind hier große Unterschiede in Abhängigkeit des verwendeten Edukts zu erkennen. Die zu geringe Anzahl der Resonanzen ausgehend vom Chlorido-Edukt lässt vermuten, dass die Koordination von dppm nicht (vollständig) erfolgt sein könnte, obwohl der härtere Coligand dppm eigentlich besser an ein Mo(III)-Zentrum binden sollte als dmpm und die intermediär koordinierten Triflate gute Abgangsgruppen darstellen. Bei Verwendung des Iodido-Edukts zeigt das EPR-Spektrum dagegen sehr stark verbreiterte Resonanzen. Ob diese bei vielen in dieser Arbeit untersuchten Iodido-Komplexen auftretende Linienverbreiterung von der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Schweratom Iod stammt, konnte noch nicht aufgeklärt werden. Dieses könnte ohnehin nur der Fall sein, wenn die Iodido-Liganden nach dem Einwirken von Silbertriflat noch in irgendeiner Form in der Nähe des Molybdän-Zentrums wären.

Des Weiteren wurde der meridional koordinierte Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ umgesetzt, da er ein gutes Analogon für den linearen Teil von pentapodalen Liganden darstellt. Das EPR-Spektrum des Produkts nach der Reaktion mit AgOTf und dmpm zeigt ein symmetrisches Muster und leicht verbreiterte Linien (Abbildung A.13, unten links). Das Spektrum konnte jedoch nicht durch eine Simulation angefitet werden. Daher kann keine Aussage über die Koordinationsumgebung im vermuteten Produkt $[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$ getroffen werden. Interessant wären hier Hinweise über den Übergang von meridionaler zu facialer Geometrie, bzw. die Bildung verschiedener facial koordinierter Isomere von $[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{diphos})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$ gewesen und der Vergleich mit der über die direkte Amalgam-Reduktion beobachteten Produktverteilung.^[66,223]

Ein weiterer Versuch wurde ausgehend von $[\text{MoBr}_3(\text{tdppme})]$ durchgeführt. Mit dmpm konnte ein Produkt isoliert werden, dessen EPR-Spektrum unter Annahme eines $[\text{MoP}_2\text{P}'_2\text{P}]$ -Systems angepasst werden konnte (Abbildung A.13, unten rechts; Fitting-Parameter: siehe A.4). Dieses spricht für die Bildung des wie erwartet facial koordinierten Komplexes $[\text{Mo}(\text{tdppme})(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$.^[224]

Charakterisierung von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{OTf})_3]$

In einem weiteren Versuch wurde $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ ohne Zugabe eines Coliganden mit Silbertriflat umgesetzt. Ziel war es, einen Molybdän(III)-Komplex zu isolieren, der nur drei koordinierte Phosphine trägt. Es konnte ein EPR-Spektrum erhalten werden und mit Hilfe einer Simulation die Hyperfeinkopplungskonstanten für ein zu Grunde gelegtes $[\text{MoP}_3]$ -System ermittelt werden (Abbildung 5.18). Dass diese deutlich von denen des Edukts abweichen (siehe 7.1), spricht für einen vollständigen Austausch der Chloride durch Triflate. Dieses würde bedeuten, dass ein zweistufiger Mechanismus wahrscheinlich wäre, in dem zuerst die Halogenide komplett ersetzt werden und erst danach der Coligand die Triflate austauschen kann. Eine Art *konzertierter Ablauf*, bei dem die Substitution durch gleichzeitig anwesendes Silbertriflat und Coligand stattfindet, scheint damit weniger bedeutend.

Reduktion von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$

Um zu zeigen, dass über die Triflatroute letztendlich auch N_2 -Komplexe hergestellt werden können, wurde eine Reduktion ausgehend von einem Molybdän(III)-Triflato-Komplex mit Pentaphosphin-Umgebung durchgeführt (vgl. Abbildung 5.8). Es wurde daher in situ hergestelltes $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})(\text{OTf})_2]$ mit amalgamiertem Natrium umgesetzt. Während die Reaktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ mit dem Amalgam erst nach einigen Stunden einsetzt und erst nach Rühren über Nacht beendet ist, beobachtet man bei der Zugabe des Triflato-Komplexes einen sofortigen Farbwechsel. Die Ausbildung der charakteristischen Rotfärbung dauert dabei nur wenige Stunden. Offenbar findet die Reduktion also wie erwartet deutlich schneller statt. Die Aufarbeitung erfolgte stets analog zu der klassischen Amalgam-Route. Ein Problem bei diesem Vorgehen könnte sein, dass das Eliminierungsprodukt NaOTf deutlich besser in THF löslich ist und somit nicht mehr abdekantiert werden kann. Dadurch wird z. B. so viel Fluorid mitgeschleppt, dass die Durchführung einer Elementaranalyse sehr stark erschwert wird. Vermutlich kann

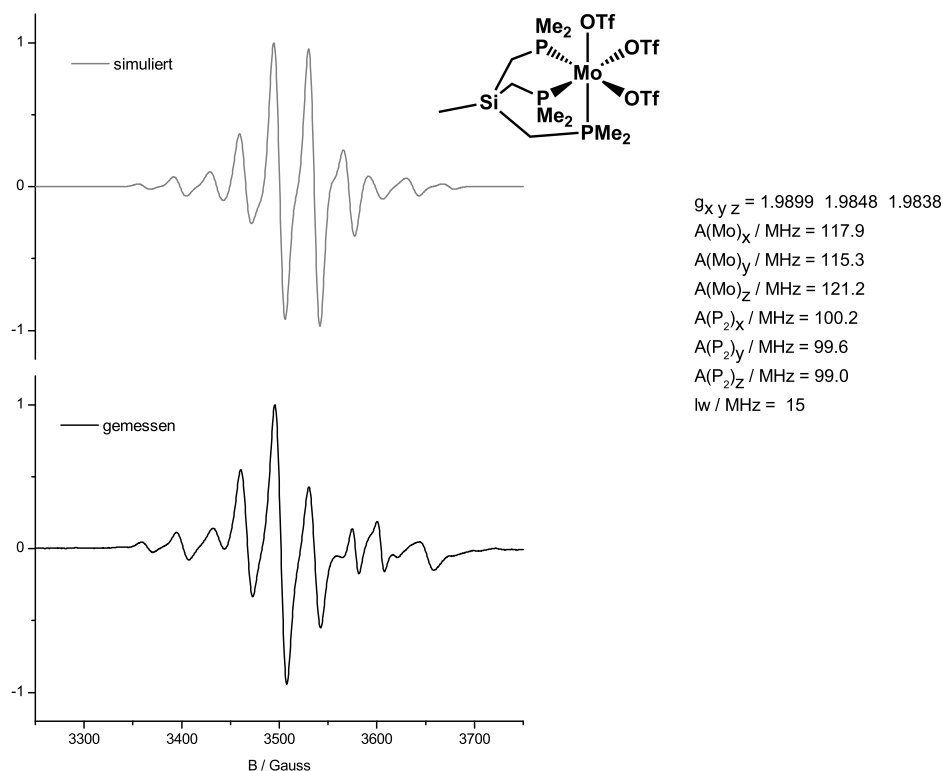


Abbildung 5.18.: EPR-Spektrum (unten, schwarz) einer 1 mM Lösung von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{OTf})_3]$ in THF bei Raumtemperatur und zugehörige Simulation (oben, grau) unter Annahme eines $[\text{MoP}_3]$ -Systems und zugehörige Parameter (rechts).

der Fluoridanteil deutlich reduziert werden, wenn der N_2 -Komplex durch eine Fällung von Nebenprodukten getrennt werden könnte. Diese Option bestand bei den verwendeten siliciumzentrierten Liganden nicht. In Abbildung 5.19 ist das MIR-Spektrum des Reduktionsprodukts ausgehend von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3(\text{dmpm}))(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ (schwarz) im Vergleich zu dem Produkt ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (grau) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die NN-Streckschwingung mit 1942 cm^{-1} nahezu dort liegt, wo sie auch nach der direkten Reduktion liegt. Die zusätzlichen Banden bei 1253 , 1032 und 637 cm^{-1} liegen in guter Übereinstimmung mit den Banden bekannter Triflat-Salze.^[225,226]

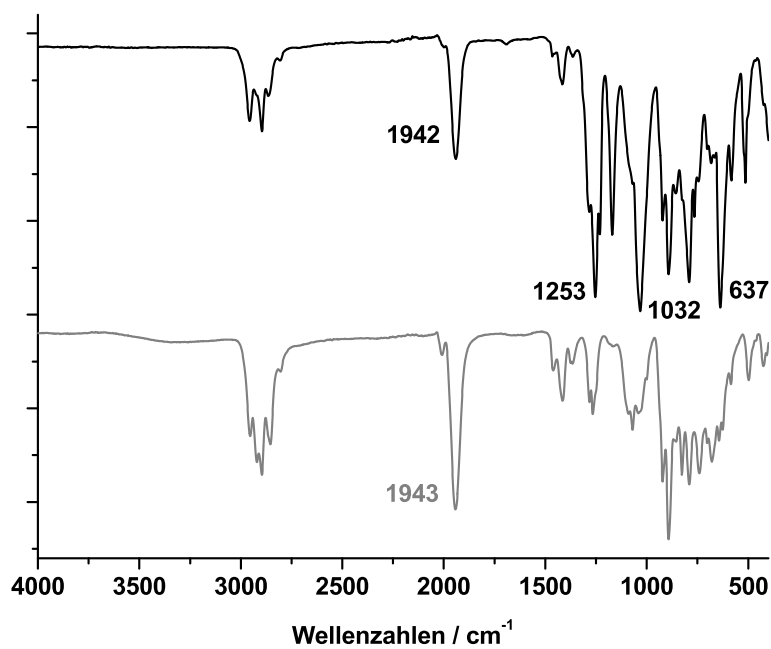
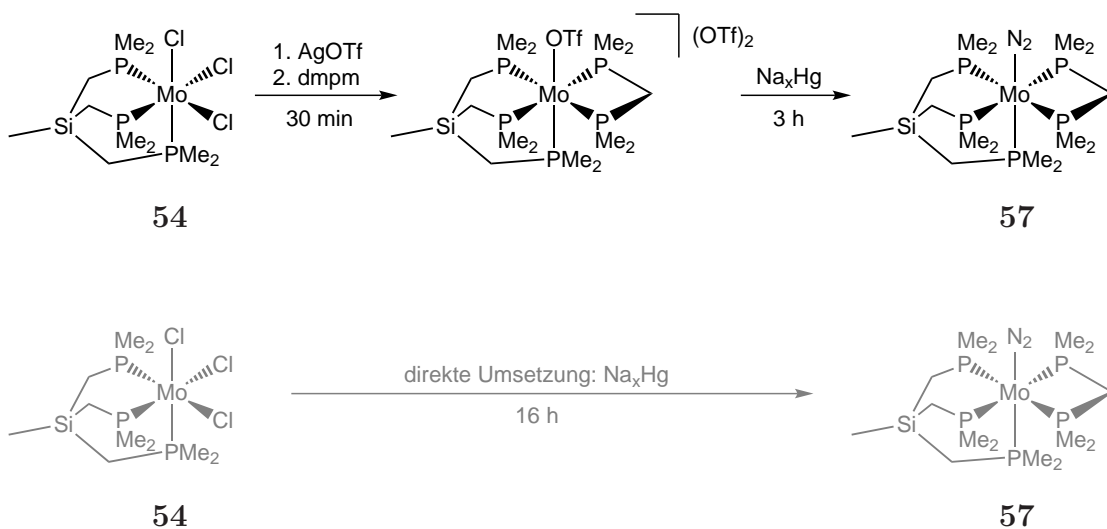


Abbildung 5.19.: Vergleich der unskalierten MIR-Spektren der beiden Reduktionsprodukte ausgehend von [MoCl₃(SiP₃)]: direkte Reduktion mit Natriumamalgam (grau) und Triflatroute (schwarz).

6. NH₃-Entwicklung

6.1. Katalytische Systeme

Es sollte untersucht werden in welchem Maße die Komplexe [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)], [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)], [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)], und [Mo(N₂)₂(dppe)₂] zur Ammoniakherzeugung nach Schrock, Chatt oder Nishibayashi geeignet sind.^[53,58,72]

Das Schrock-System arbeitet mit dem Komplex [Mo(HIPTN₃N)(N₂)] (Abbildung 6.1), Decamethylchromocen (CrCp₂^{*}) als Elektronenquelle und 2,6-Lutidiniumtetra(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)borat (LutHBAr₄^F) als Protonenquelle.^[53]

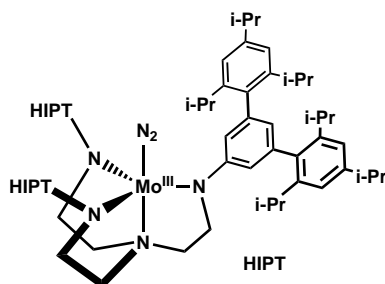


Abbildung 6.1.: [Mo(N₂)(HIPTN₃N)]

Das Nishibayashi-System arbeitet mit dem zweikernigen Komplex [Mo(N₂)₂(PNP)]₂(μ-N₂) (Abbildung 6.2) und Cobaltocen als Elektronenquelle, sowie 2,6-Lutidiniumtriflat (LutHOTf) als Protonenquelle.^[72]

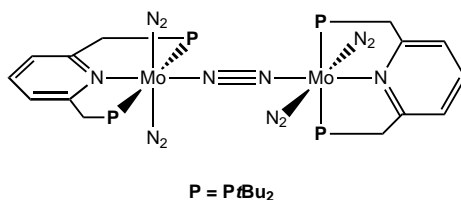


Abbildung 6.2.: [Mo(N₂)₂(PNP)]₂(μ-N₂)

Chatt konnte aus dem Komplex *cis*-[W(N₂)₂(PPhMe₂)₄] durch Zugabe von Schwefelsäure Ammoniak freisetzen.^[58]

6.2. Ammoniaknachweis

Es wurde die Berthelot-Reaktion zum Nachweis von Ammoniak bzw. Ammoniumionen verwendet. Bei Anwesenheit von Ammoniak entsteht Indophenol, ein blauer Farbstoff, der bei 633 nm ein Absorptionsmaximum hat. Durch die Bestimmung der Extinktion bei dieser Wellenlänge nach vorheriger Kalibrierung des Photometers kann so die Konzentration von vorhandenem Indophenol bestimmt werden kann. Der Farbstoff entsteht, indem Ammoniak durch Hypochlorit zu Chloramin oxidiert wird, welches dann mit Natriumnitroprussid und Phenol oxidativ zuerst zum Chinonchloramin und dann zu Indophenol reagiert.^[227]

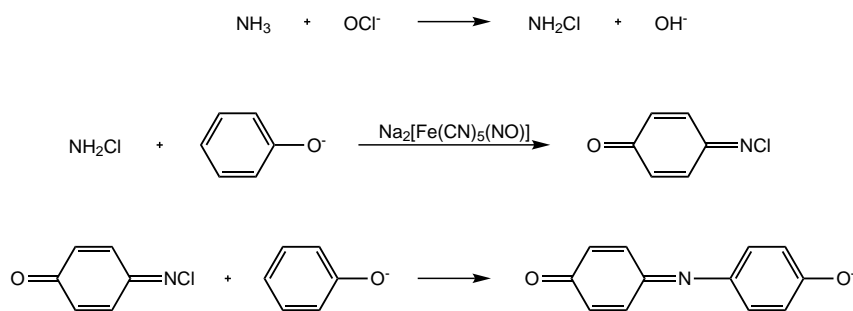


Abbildung 6.3.: Mechanismus der Berthelot-Reaktion

6.3. Ammoniak-Entwicklung

6.3.1. Nachweisreaktion

Für den Nachweis von Ammoniak als *Indophenol* werden zwei Reagenzien benötigt, die kühl gelagert werden müssen:

- Lösung 1: wässrige Lösung von 10 g/L Phenol und 50 mg/L Natriumnitroprussid (1 g Phenol und 5 mg Natriumnitroprussid auf 100 mL Wasser)
- Lösung 2: wässrige Lösung von 5 g/L Natriumhydroxid und 0.42 g/L Natriumhypochlorit (500 mg NaOH und 0.678 mL NaOCl-Lösung (1 %-ige NaOH, 6–14 % akt. Chlor) auf 100 mL Wasser)

Die Reihenfolge, in der die Nachweislösungen zusammengegeben werden ist entscheidend, da die Reaktivität der Lösungen (nach Zusammengabe) mit der Zeit deutlich abnimmt:

- 1.5 mL Lösung 1
- dann 300 μ L der entsprechenden Ammoniumchlorid-Lösung
- dann 1.5 mL Lösung 2

Der Farbstoff bildet sich innerhalb einer halben Stunde und behält für mindestens 24 h seine Extinktion bei.

6.3.2. Kalibrierung des Photometers

Um aus der gemessenen Extinktion auf die Konzentration der Probelösung schließen zu können, wurde eine Verdünnungsreihe von 0.0–0.09 mmol/l aus einer 10 mM wässrigen Ammoniumchlorid-Stammlösung angesetzt, vermessen und so ein funktioneller Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration bestimmt:

V(Stammlsg.)/ μ l	Absorption	n(NH ₄ Cl)/mmol	V(Küv.)/ml	c(NH ₃)/ $\frac{mmol}{l}$
0	0.0587577	0.000000	3.3	0
10	0.1355114	0.000010	3.3	0.003030
25	0.2232139	0.000025	3.3	0.007576
50	0.3866925	0.000050	3.3	0.015152
100	0.7106388	0.000100	3.3	0.03030
150	1.044254	0.000150	3.3	0.045455
200	1.351500	0.000200	3.3	0.060606
250	1.673560	0.000250	3.3	0.075758
300	1.978074	0.000300	3.3	0.090909

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Konzentration von Ammoniak und der Absorption ist somit:

$$\begin{aligned} \text{Absorption} &= 21.151 \cdot (c(\text{NH}_3)/\text{mmol}) + 0.0676 \\ c(\text{NH}_3)/\text{mmol} &= \frac{\text{Absorption} - 0.0676}{21.151} \end{aligned}$$

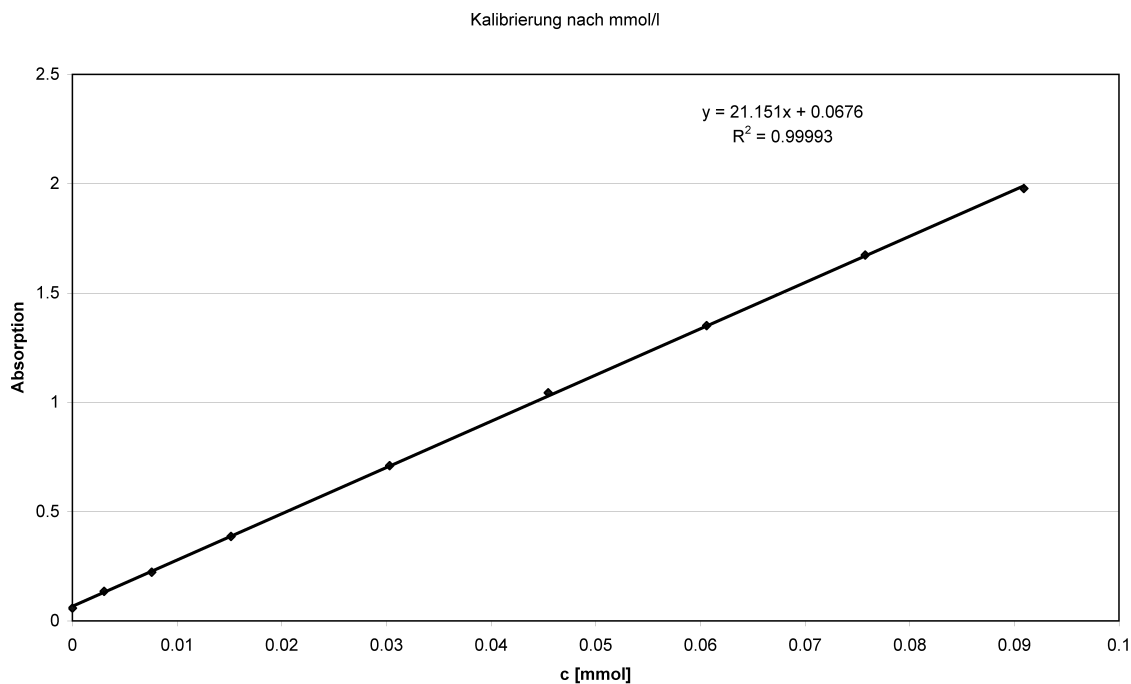


Abbildung 6.4.: Kalibriergerade

6.3.3. Katalyse

6.3.3.1. Aufbau

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität der Komplexe besteht aus zwei Teilen: Im ersten Schritt wird der Komplex mit einer Protonenquelle und einer Elektronenquelle unter Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht. Dazu wird ein Rundkolben mit dem Molybdän-Komplex in 5 mL Toluol befüllt und mit zwei Tropftrichtern bestückt. Ein Tropftrichter wird mit einer Suspension von CrCp*₂ in 5 mL Toluol befüllt, der andere Tropftrichter mit einer Suspension von LutHBAr₄^F in 5 mL Toluol (Abbildung 6.5). Die



Abbildung 6.5.: Apparatur zur Ammoniakentwicklung

beiden Suspensionen werden über 6 h zugetropft. Dann wird für weitere 12 h gerührt. Entstehender Ammoniak verbleibt als $\text{NH}_4\text{BAR}_4^F$ in der Lösung.

In einer weiteren Apparatur wird der Ammoniak durch Zugabe eines Spatels Natriumhydroxid aus der Reaktionsmischung ausgetrieben und über 12 h im Stickstoffstrom durch eine HCl-Falle (3 mL, 1 M) geleitet (Abbildung 6.6). Der Ammoniakgehalt der Falle wird dann nach Neutralisation nach der oben genannten Methode bestimmt. Auch hier ist die Reihenfolge, in der die Reagenzien zusammengegeben werden, sehr wichtig:

- 1.5 mL Lösung 1
- dann 150 μl 1M NaOH
- dann 150 μl 1M HCl Falle (mit darin gelöstem Ammoniumchlorid)
- dann 1.5 ml Lösung 2

Nach einer halben Stunde ist die Bildung des Indophenols abgeschlossen. Die Extinktion kann bestimmt und die Menge des Ammoniaks in der HCl-Falle berechnet werden



Abbildung 6.6.: Apparatur um Ammoniak in einer HCl-Falle zu sammeln

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Absorption	0.0934	0.1037	0.064	0.072	0.106
$c(\text{Küvette}) / \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	0.00219	0.00276	0.00054	0.00101	0.00288
$V(\text{Kolben}) / \text{ml}$	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
$n(\text{Kolben}) / \text{mmol}$	$7.22 \cdot 10^{-6}$	$9.11 \cdot 10^{-6}$	$1.79 \cdot 10^{-6}$	$3.33 \cdot 10^{-6}$	$9.51 \cdot 10^{-6}$
$V(\text{Probe}) / \mu\text{l}$	300	300	300	300	300
$V(\text{Falle}) / \text{ml}$	6	6	6	6	6
$\frac{V(\text{Falle})}{V(\text{Probe})}$	20	20	20	20	20
$n(\text{total}) / \text{mmol}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$3.57 \cdot 10^{-5}$	$6.65 \cdot 10^{-5}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$
$n(\text{eingesetzt}) / \text{mmol}$	0.00904	0.00904	0.00904	0.00904	0.00904
Wiederfindung	1.60 %	2.02 %	0.40 %	0.74 %	2.10 %

Tabelle 6.1.: Auswertung verschiedener Versuchsreihen zur Darstellung von Ammoniak. *a, b*: [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] unter Schrock-Bedingungen; *c*: Blindprobe unter Schrock-Bedingungen; *d*: [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] unter Nishibayashi-Bedingungen; *e*: [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] unter Schrock-Bedingungen (siehe auch 6.3.4).

(Tabelle 6.1). Die berechneten Prozentsätze in der Spalte “Wiederfindung“ beziehen sich auf den eingesetzten Komplex. Ein kompletter Turnover mit 100 % Ausbeute würde in dieser Zeile also 100 % ergeben.

6.3.4. Experimente

Test der Apparatur Eingesetzt: 0.0045 mmol Ammoniumchlorid

Gefundener Ammoniak: 70.95–97.33%

Blindprobe Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*} (0.342 mmol)

442 mg LutHBAr₄^F (0.456 mmol)

Gefundener Ammoniak: 0.4%

[Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] nach Schrock Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*} (0.342 mmol, 36 Äquiv.)

442 mg LutHBAr₄^F (0.456 mmol, 48 Äquiv.)

8 mg [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (0.0095 mmol)

Gefundener Ammoniak: 1.60–2.02%

[Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] nach Schrock Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*} (0.342 mmol, 36 Äquiv.)

442 mg LutHBAr₄^F (0.456 mmol, 48 Äquiv.)

33 mg [Mo(N₂)(tdppme)(dppm)] (0.0095 mmol)

Gefundener Ammoniak: 1.12%

[Mo(N₂)₂(dppe)₂] nach Schrock Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*} (0.342 mmol, 36 Äquiv.)

442 mg LutHBAr₄^F (0.456 mmol, 48 Äquiv.)

9 mg [Mo(N₂)₂(dppe)₂] (0.0095 mmol)

Gefundener Ammoniak: 0.15%

[Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] nach Schrock Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*} (0.342 mmol, 36 Äquiv.)

442 mg LutHBAr₄^F (0.456 mmol, 48 Äquiv.)

9 mg [Mo(N₂)₂(dppe)₂] (0.0095 mmol)

Gefundener Ammoniak: 2.10%

[Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] nach Chatt Eingesetzt: 0.1 mL H₂SO₄ in 4 mL MeOH

24 mg [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (0.029 mmol)

Gefundener Ammoniak: 0.58%

[Mo(N₂)₂(dppe)₂] nach Chatt Eingesetzt: 0.1 mL H₂SO₄ in 4 mL MeOH
34 mg [Mo(N₂)₂(dppe)₂] (0.036 mmol)
Gefundener Ammoniak: 0.21%

[Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] nach Nishibayashi Eingesetzt: 110 mg CrCp₂^{*}
(0.342 mmol, 36 Äquiv.)
68 mg LutHOTf (0.456 mmol, 48 Äquiv.)
8 mg [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (0.0095 mmol)
Gefundener Ammoniak: 0.74%

6.4. Zusammenfassung

Es wurde eine zuverlässige und einfach zu reproduzierende Methode entwickelt, um Stickstoffkomplexe auf ihre Fähigkeit, Stickstoff in Ammoniak umzuwandeln, zu testen. Es konnte gezeigt werden, dass die Komplexe [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)], [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] unter Schrock-Bedingungen Ammoniak produzieren, jedoch nur substöchiometrische Mengen. Nach Chatt- oder Nishibayashi-Bedingungen entwickelten die Komplexe keine nennenswerten Mengen Ammoniak. Der Komplex [Mo(N₂)₂(dppe)₂] war nicht zur Ammoniakherzeugung geeignet. Diese Beobachtungen können positiv gesehen werden, da ersichtlich ist, dass mononukleare Stickstoff-Komplexe in Pentaphosphin-Umgebung generell in der Lage sind Stickstoff in Ammoniak umzuwandeln. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Methode empfindlich genug ist, um auch wenige Nanomol Ammoniak nachzuweisen. Durch verschiedene Blindproben konnte gezeigt werden, dass die Menge des durch Verunreinigungen der Luft, Gloveboxatmosphäre und Apparaturen eingeschleppten Ammoniaks deutlich unter der für einen Turnover erwarteten Menge liegt.

7. EPR-Spektroskopie

Der wichtigste Schritt bei der Darstellung von Koordinationsverbindungen ist die Komplexbildungsreaktion zwischen Liganden und Metallzentrum. Daher ist es wichtig auf dieser Stufe eine geeignete Analytik anwenden zu können. Im Falle der Molybdän-Phosphin Chemie ist bei *diamagnetischen Verbindungen* die ^{31}P -NMR-Spektroskopie unersetzlich, da mit ihrer Hilfe koordinierte/nicht koordinierte und aromatische/aliphatische Phosphinliganden unterschieden (chemische Verschiebung) und die Geometrie eines Komplexes (Kopplungsmuster) aufgeklärt werden können. Da bei *paramagnetischen Verbindungen* aber ungepaarte Elektronen vorhanden sind, kann man diese nur schlecht mittels NMR-Spektroskopie untersuchen (stark verkürzte Relaxationen!). Hier bietet sich die EPR-Spektroskopie an, die die Umgebung des (meist metallzentrierten) Elektronenspins charakterisieren kann. Da bei EPR-Experimenten nur ungepaarte Elektronen gemessen werden und nicht verschiedene Kerne (vgl. NMR), kann aus der chemischen Verschiebung äquivalenten Größe, dem g-Wert, nicht unmittelbar auf das Vorhandensein und die Anordnung der interessierenden Elemente (Mo, P, H, C usw.) geschlossen werden. So liegt für die meisten Systeme mit $S = \frac{1}{2}$ die Resonanz bei $g \approx 2$. Da aber die in natürlichem Molybdän enthaltenen Isotope ^{95}Mo und ^{97}Mo ebenso wie ^{31}P usw. einen von Null verschiedenen Kernspin haben, spalten diese das Signal durch Hyperfeinkopplungen auf. Und da diese außerdem nur bei ideal symmetrischen Komplexen isotrop wirken, ergibt sich eine extrem komplexe Signalform der gemessenen Resonanz.

Die Herausforderung bei der Auswertung von EPR-Spektren besteht nun in der Identifizierung der koppelnden Kernspins. Für die wenigsten Verbindungen, beispielsweise das organische Radikal TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy), kann man die Hyperfeinkopplungskonstanten durch direktes Ausmessen der Abstände der Resonanzen bestimmen. Bei Übergangsmetallkomplexen ist ein derartiges Vorgehen wegen zusätzlicher Kopplungen, Anisotropie des Elektronenspins, höherer Linienbreite und schlechterem Signal-Rausch-Verhältnis oft unmöglich. Es wird daher mit einer geeigneten Software ein entsprechendes Spinsystem beschrieben und dessen berechnetes EPR-Spektrum mit dem gemessenen verglichen. Durch Variation der gesuchten Parameter (g-Wert, Hyperfein-

kopplungskonstanten, Linienbreite, seltener: Nullfeldaufspaltung) mit Hilfe eines geeigneten Optimierungsalgorithmus und eines Gütekriteriums (*least square fitting*) kann bei einer ausreichend komplexen Beschreibung des untersuchten Spinsystems dessen Spektrum in guter Übereinstimmung simuliert und so auf die gesuchten Größen geschlossen werden. Des Weiteren ist ein Vergleich mit literaturbekannten Systemen sinnvoll und notwendig um konsistente Ergebnisse zu gewährleisten.

7.1. Simulation von EPR-Spektren mit EasySpin

7.1.1. Simulation des EPR-Spektrums von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$

Für die Simulation von EPR-Spektren wurde in dieser Arbeit die MATLAB¹ Toolbox EasySpin^[228] in der Version 4.0.0 verwendet. Beispielhaft sei hier die Simulation eines EPR-Spektrums anhand der Verbindung $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ gezeigt.

Voraussetzungen

Es handelt sich um einen oktaedrischen Komplex. Das Zentralteilchen stellt ein Mo(III)-Ion mit einer d^3 Elektronenkonfiguration dar. Bei der Messung des magnetischen Moments der Verbindung wurde ein maximaler Wert von $3.28 \mu_B$ gefunden, was formal 2.43 ungepaarten Elektronen entspricht. Dieser zu kleine und nicht ganzzahlige Wert könnte mit der teilweisen Bildung von antiferromagnetisch gekoppelten Dimeren vom Typ $[\text{MoCl}(\text{SiP}_3)]_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ (kantenverknüpft) oder ähnlichen Clustern (wie z. B. flächenverknüpftes $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)]_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3$) zu erklären sein. Ein ähnliches Verhalten fanden Owens, Poli und Rheingold bei der Untersuchung von $[\text{MoX}_3(\text{dppe})\text{L}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{THF}, \text{MeCN}, \text{PMe}_3$) mit einem magnetischen Moment von $3.13 - 3.81 \mu_B$.^[206] Ebenso weisen andere Molybdän-Halogenid-Cluster antiferromagnetische Kopplung auf, die teilweise sogar zu diamagnetischen Verbindungen führen.^[207]

Erklärung des Spektrums

Für die EPR-Spektroskopie sind nur paramagnetische Verbindungen sichtbar, so dass in diesem Fall nur dem einkernigen $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ ähnliche Verbindungen zum Spektrum beitragen. Ein g -Wert von 2 ist typisch für $S = \frac{1}{2}$ Systeme. Resonanzen, die zu einem $S = \frac{3}{2}$ Zustand gehören könnten, wurden nicht beobachtet. Entweder ist dieser nicht

¹Version 7.12.0.635 (R2011a)

populiert oder die entsprechenden EPR-Übergänge relaxieren zu schnell um gemessen werden zu können.

Auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung von metallzentrierten ungepaarten Elektronen kann der g -Wert bei Übergangsmetallkomplexen von dem g -Wert eines freien Elektrons ($g_{\text{Elektron}} = 2.0023$) oder organischen Radikals stark abweichen. Die beste Übereinstimmung in diesem Fall ergab sich unter Annahme eines anisotropen (*orthorhombische Verzerrung*) g -Werts mit $g = [1.9616 \ 1.9585 \ 1.9572]$. Tatsächlich wirkt sich dieses schwache Ausmaß der Anisotropie nur marginal auf die Güte des simulierten Spektrums aus. Der Fitting-Algorithmus kann bei durchschnittlichem Signal-Rausch-Verhältnis nur noch den Mittelwert der drei Komponenten des g -Werts zuverlässig finden. Bei Komplexen mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung (wie z. B. vielen Cu^{2+} -Komplexen) ist eine axiale oder orthorhombische Anisotropie deutlich besser zu beobachten.

Entsprechende Überlegungen gelten für die Hyperfeinkopplungskonstanten. Auch hier wurde ein anisotropes System angenommen und die beste Übereinstimmung ergab sich für $A(^{95/97}\text{Mo})/\text{MHz} = [127.5 \ 127.5 \ 128.3]$ bzw. $A(^{95/97}\text{Mo})/G = [45.5 \ 45.6 \ 45.8]$. Zugrunde gelegt wurden hierfür drei äquivalente Phosphin-Donoren, also eine faciale Geometrie. Anhand von EPR-Spektroskopie kann allerdings keine Aussage über faciale oder meridionale Koordinationsgeometrie getroffen werden, da die in dieser Arbeit untersuchten Mo(III)-Komplexe keine messbar unterschiedliche chemische (und damit magnetische) Umgebung bei *mer/fac*-Isomerie aufweisen würden. Für nicht tripodale Liganden stellt dieses eine nicht unerhebliche Einschränkung dar. In Abbildung 7.1 ist das Zustandekommen des EPR-Spektrums von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ unter sukzessiver Berücksichtigung der Hyperfeinkopplungen und der verschiedenen Molybdänisotope zusammen mit einem experimentell erhaltenen Spektrum dargestellt.

Bei näherer Betrachtung von simuliertem und gemessenem Spektrum fällt auf, dass die Quartett-ähnliche Struktur, die aus einem angenommenen $[\text{MoP}_3]$ -System hervorgeht, nicht quantitativ beschrieben wird. Dieses könnte darauf hindeuten, dass die Probe eine mehrkomponentige Zusammensetzung hat, was das Maß an Übereinstimmung von Spektrum und Simulation begrenzt. Da die Anzahl möglicher Strukturen, die aus einer verbrückenden Koordination des SiP_3 -Liganden hervorgeht, sehr hoch ist, ist allerdings die Aufklärung des zugrunde liegenden Substanzgemisch kaum möglich. Eine entsprechend Annäherung an dieses Problem ist im Anhang in Abbildung A.12 gezeigt, um die Grenzen dieser Methode zu verdeutlichen.

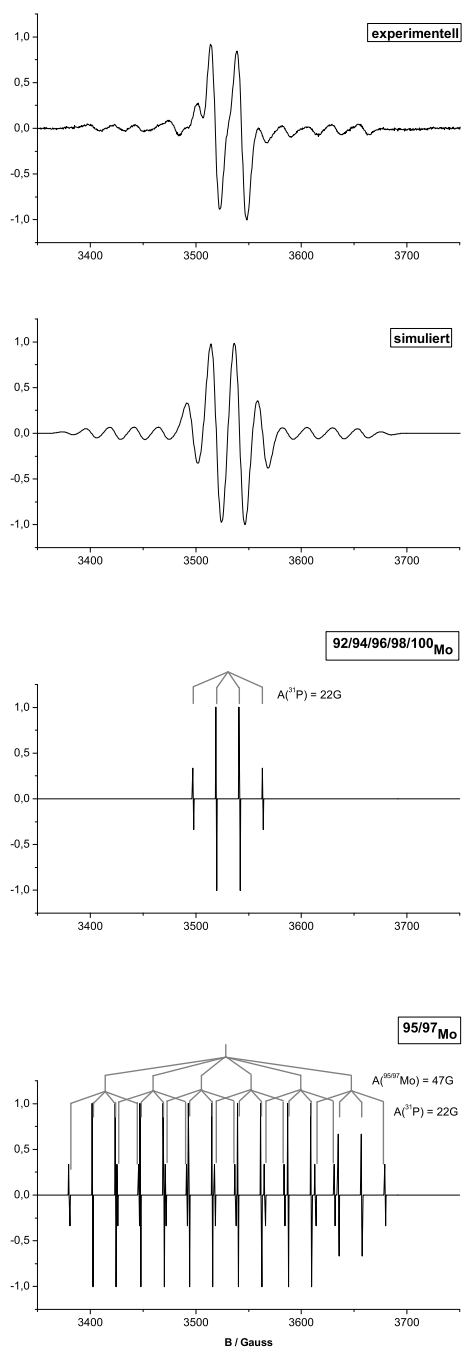


Abbildung 7.1.: Zustandekommen des EPR-Spektrums von $\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)$. Oben das experimentelle Spektrum, darunter die Simulation mit natürlicher Isotopenverteilung und Linienbreite. Die unteren beiden simulierten pseudo Strichspektren beinhalten nur Molybdänisotope mit $I = 0$ bzw. $I = \frac{5}{2}$.

8. Zusammenfassung und Ausblick

8.1. Komplexe mit anionischen Silyl-Liganden

Die Darstellung des neuen Silyl-Phosphin-Tripod-Liganden HSiP₂ gelang über die magnesiumvermittelte Kupplung eines Chlorsilans mit einem Alkylchlorid. Während der Synthese konnten die als empfindlich geltenden Aryl-Phosphine-Zwischenprodukte erfolgreich chromatographiert werden. HSiP₂ konnte in hoher Reinheit im Gramm-Maßstab hergestellt werden. Vermutlich wegen elektronischer Aspekte während der Kupplung ist die Syntheseroute nur für die Darstellung Dimethylsilyl-substituierter Verbindungen geeignet. Die Darstellung neuer Silyl-Phosphine über die Reduktion von Alkoxysilanen sowie die Lithiierung von Chlorsilanen funktionierte nicht. Ersterer Ansatz scheiterte an der gezielten Einfachsubstitution bei Anwesenheit mehrerer elektrophiler Zentren, während die Lithiierung sich bereits bei der Verwendung kleiner Modellverbindungen als nicht reproduzierbar herausstellte.

Bei Koordinationsversuchen mit dem neuen Liganden HSiP₂ sowie mit den literaturbekannten Liganden HSiP₃^{Ph} und PSiHP konnten keine Silyl-Molybdän-Komplex isoliert werden. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte gestaltete sich als sehr schwierig. In vielen Fällen schienen zwar Reaktionen stattzufinden, jedoch gelang die Isolierung definierter Produkte nicht. Es ist unklar, welches das bevorzugte Verhalten der Hydrosilane in derartigen Reaktionen (anionische/ neutrale Koordination, Reduktionsmittel...) und der Metallzentren (oxidative Addition, reduktiv induzierter Ligandenaustausch, Oxidationsstufe im Produkt...) ist. Über den Einfluss eines anionisch koordinierenden Silyl-Liganden auf die Aktivierung des N₂-Liganden kann demnach noch keine Aussage getroffen werden.

8.2. Komplexe mit siliciumzentrierten Phosphin-Liganden

Es konnten der literaturbekannte Ligand SiP_3 sowie die gemischt-Alkyl/Aryl- bzw. -Alkyl/Alkyl-Phosphin substituierten Liganden $\text{SiP}_2^{\text{MePh}}$, $\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}}$ und $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}}$ in guter Ausbeute und hoher Reinheit hergestellt werden. Als Route hierfür wurde die temperaturabhängige Reaktivität von $\text{MeSiCl}_x(\text{CH}_2\text{Cl})_y$ -Verbindungen erschlossen.

Aufbauend auf der bekannten Metallierung an Trishalogenido-Molybdän(III)-Präkursoren wurde eine Route gefunden, die Liganden an Molybdän(III) als $[\text{MoCl}_3(\text{SiPPP})]$ zu koordinieren. Die besten Ergebnisse wurden hier mit Chlorido-Präkursoren erhalten. Die Mo(III)-Komplexe konnten erfolgreich über die hierfür bislang kaum eingesetzte EPR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die erhaltenen EPR-Spektren konnten ausgehend von einem Strukturmodell durch ein iteratives Fitting angepasst werden. Für $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ und $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ konnten so Simulation und gemessenes Spektrum in quantitative Übereinstimmung gebracht werden. Mit Hilfe der suprasil Flatcells konnte die EPR-Spektroskopie in Lösung bei Raumtemperatur problemlos und unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt werden.

Über die etablierte Amalgamroute konnten mit den Coliganden dmpm , dppm und PMe_2Ph sechzehn neue N_2 -Komplexe dargestellt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Über die Aufnahme von MIR-Spektren konnte eine Aussage über das Maß der Aktivierung der N_2 -Liganden erzieht werden. Von dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ wurde eine Einkristallstruktur erhalten. Die sterische und elektronische Situation nach und während der Bildung der N_2 -Komplexe wurde diskutiert. Beide Faktoren scheinen die Bildung in die Richtung bestimmter Produkte zu dirigieren.

Neben der direkten Reduktion mittels Natriumamalgam wurde mit der Triflatroute ein alternativer Weg zur Darstellung von N_2 -Komplexen mit Pentaphosphin-Umgebung untersucht. Ausgehend von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ konnte EPR-spektroskopisch die Bildung von $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{OTf})_3]$ und nach Zugabe von dmpm bzw. dppm ebenfalls EPR-spektroskopisch die Bildung der Komplexe $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ bzw. $[\text{Mo}(\text{SiP}_3)(\text{dppm})(\text{OTf})](\text{OTf})_2$ gezeigt werden. Letztere ließen sich anschließend auch in die entsprechenden Mono- N_2 -Komplexe überführen. Diese Route kann sich als sehr nützlich erweisen, wenn es um die Koordination von fünfzähligen Liganden geht, die Tripod- und Diphos-Elemente in einem Molekül vereinen.

8.3. Ausblick

8.3.1. Darstellung weiterer SiPPP-Liganden und Vereinigung der Tripod/Diphos-Liganden

Auch nach der Darstellung und Charakterisierung zahlreicher neuer Mo-N₂-Komplexe mit Pentaphosphin-Koordination kann noch nicht genau vorhergesagt werden, welche Gesetzmäßigkeiten die Bildung der Komplexe kontrollieren. Es könnte daher interessant sein, weitere Derivate herzustellen, um die nach den Arbeiten von L. Söncksen und dieser Arbeit letzten bestehenden Lücken im $[Mo(N_2)(tripod)(diphos)]$ -Raum auszufüllen. Beispielsweise könnte die Koordination von Liganden des Typs SiP^{Me}P₂^{iPr}, SiP^{Me}P^{iPr}P^{Ph} oder SiP^{Ph}P₂^{iPr} neue Erkenntnisse bringen. Auch könnte dann genauer untersucht werden, welche Rolle die verbrückende Gruppe im Tripod-Rückgrat (Si-CH₃, C-CH₃ oder C-H) hat. Es wird angenommen, dass die Flexibilität dieser Gruppe eine gewisse Rolle bei der Bildung von entweder κ^2 - oder κ^3 -koordinierten Komplexen spielt.^[68]

Schließlich stellt auf diesem Gebiet die Synthese eines fünfzähligen Liganden und damit die Vereinigung des Tripod- und des Diphos-Liganden eine vielversprechende Möglichkeit dar (siehe 5.3.5). Es könnte dazu von der in dieser Arbeit in situ verwendeten Verbindung Bis((dimethylphosphino)methyl)(chlormethyl)methylsilan (einem SiP₂Cl-Synthon) ausgegangen werden. Diese könnte mit einem sekundären Phosphin wie HP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ (einem PPHP-Synthon) zu einem SiP₂PP₂-Liganden gekuppelt werden. Dieser Ligand könnte dann entweder über die klassische Amalgam-Reduktion oder über die Triflatroute zu einem Molybdän-N₂-Komplex des Typs [Mo(N₂)(SiP₂PP₂)] umgesetzt werden. Die Stabilität eines solchen Systems in Protonierungsreaktionen sollte höher sein als die der bestehenden [Mo(N₂)(tripod)(diphos)]-Komplexe.

8.3.2. Derivatisierung von N₂-Liganden mittels Lewissäuren

Nachdem die Protonierung der in dieser Arbeit hergestellten N₂-Komplexe bislang keinen isolierbaren Hydrazido-Komplex ergeben hat, könnten andere Derivatisierungsmöglichkeiten von koordinierten N₂-Liganden untersucht werden. Wenn dabei vermieden wird, dass die N₂-Komplexe stark sauren Bedingungen ausgesetzt werden, würde dieses die Wahrscheinlichkeit steigern, einen N₂-Liganden unter Erhalt der Phosphin-Umgebung zu funktionalisieren. Die reduktive Silylierung von koordiniertem N₂ könnte eine Möglichkeit hierfür darstellen. Es wird dabei ein Chlorsilan in Anwesenheit von einem Metall (Natrium, Magnesium, Kalium und Lithium) zu einem N₂-Komplex gegeben.^[59,221,229–239]

Mit Trimethylsilylchlorid würde man so ein Diazenido-Derivat generieren, mit 1,2-Bis-(chlordimethylsilyl)ethan ein Hydrazido-Derivat (Abbildung 8.1, obere beiden Reaktionen). Tanaka et al. gelang die katalytische Darstellung von Tris(trimethylsilyl)amin, einem *synthetischen Äquivalent* von Ammoniak, mit Hilfe eines einkernigen Molybdän-Komplexes, der Ferrocenyl-Phosphin-Liganden trägt. Sie setzten an diesem Komplex über einen Zeitraum von 200 h Stickstoff mit Natrium und Trimethylsilylchlorid um und erhielten 226 Äquivalente des Amins pro Molybdän-Komplex.^[236] Eine ähnliche Funktionalisierung kann mit Benzoylchlorid erreicht werden (Abbildung 8.1, dritte Reaktion von oben).^[240] Werden diese Reaktionen ohne Reduktionsmittel durchgeführt, erhält man i. A. Chlorido-Komplexe mit einem entsprechend oxidierten Metallzentrum. Hierfür müssen allerdings ausreichend austauschbare Liganden vorhanden sein.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von N_2 -Komplexen mit AlX_3 ($X = Me, Cl, Ph$; Abbildung 8.1, untere Reaktion).^[241] Chatt et al. berichteten bereits 1973 die Adduktbildung von koordinierten N_2 -Liganden mit derartigen Lewis-Säuren. Zum einen beobachteten sie dabei eine weitere Aktivierung des N_2 -Liganden, zum anderen setzten sie $AlMe_3$ als Sonde ein, um ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Basenstärke verschiedener N_2 -Komplexe relativ zu Diethylether zu bestimmen. Dieses Konzept erscheint sehr interessant, da die *Protonierbarkeit* von N_2 -Komplexen nicht nur von der *Aktivierung* abhängt, sondern auch von der *Basizität*. Diese beiden Größen hängen zwar zusammen, sind aber nicht unbedingt direkt korreliert.

Neben der Erforschung der fundamentalen Schritte der Reduktion von N_2 könnte die Darstellung von *wertgesteigerten stickstoffhaltigen Verbindungen* durch die synthetische Stickstoffierung ein Ziel sein, das unter kommerziellen Aspekten erstrebenswert ist.^[79]

8.3.3. POSi-Liganden

Da die gefundene Route zur Darstellung von P/Si-H-Liganden nur für bestimmte Substanzklassen verwendet werden kann, wäre es interessant, hier alternative Synthesewege zur Verfügung zu haben. Eine Strategie, die die hinderliche Si-C-Bindungsknüpfung umgeht, wäre die Darstellung von Silylether-Verbindungen, die eine C-O-Si-Gruppe enthalten. Der sterische Anspruch der C-O-Si-Bindung sollte mit einer C-CH₂-Si-Bindung vergleichbar sein. Der elektronenziehende Effekt des Sauerstoffatoms könnte außerdem die Deprotonierung und damit die anionische Koordination begünstigen. Zur Darstellung solcher Verbindungen können Alkohole mit Chlorsilanen in Anwesenheit einer Base umgesetzt werden.^[127,128] Erste Versuche zu diesem Thema wurden bereits durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass diese Reaktion zur Darstellung der in Abbil-

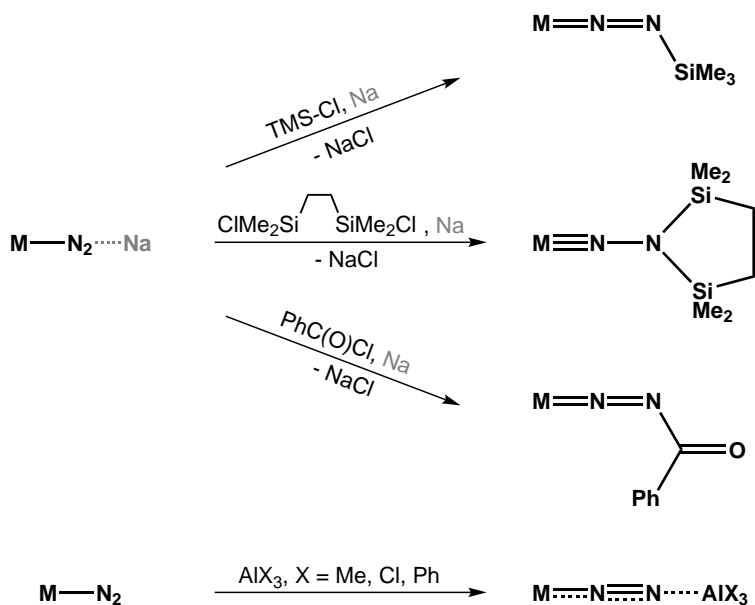


Abbildung 8.1.: Alternative Möglichkeiten zur Funktionalisierung eines koordinierten N_2 -Liganden.

dung 8.2 gezeigten Verbindungen modifiziert werden muss (siehe auch 3.5). Möglicherweise stellt die Hydrosilyl-Funktion hier ein Problem dar. Die Synthese der beiden Phosphinoalkohole **77** und **81** gelang dagegen problemlos. Sabo-Etienne et al. berichten außerdem die Koordination eines zweizähligen POSiH-Liganden an den Ruthenium(II)-Komplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$.^[127] Ruthenium(II)-Präkursoren könnten daher auch für mehrzählige POSi-Liganden interessante Präkursoren darstellen.

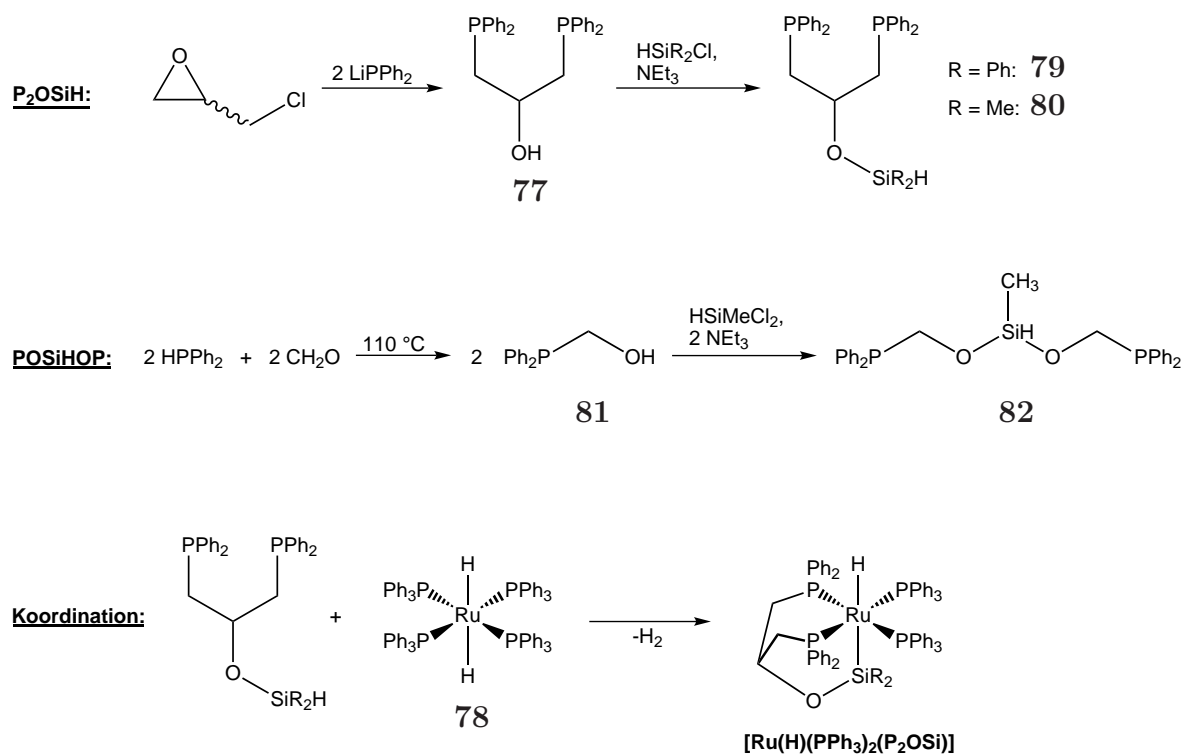


Abbildung 8.2.: Syntheschema der dreizähligen P/Si–H-Liganden P₂SiH (oben) und POSiHOP (mitte) und mögliche Koordination an Ruthenium(II) unter Eliminierung von H₂ zum Hydrido-Komplex [Ru(H)(PPh₃)₂(P₂OSi)] (unten).

9. Methoden

9.1. Synthesen

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Inert-Bedingungen an einer Schlenk-Linie unter Stickstoff durchgeführt. Die Lagerung und Vorbereitung der Proben erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun). Silane und Phosphine wurden bei abcr GmbH & Co. KG bzw. Sigma-Aldrich Co. LLC erworben. $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]^{[242]}$, $[\text{MoBr}_3(\text{THF})_3]^{[206]}$ und $[\text{MoI}_3(\text{THF})_3]^{[243]}$ wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über folgenden Reagenzien getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert:

- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- *n*-Hexan, Toluol, *n*-Pentan, Dichlormethan, Acetonitril und Benzol über Calciumhydrid
- Ethanol über Natriumethanolat
- Magnesium über Magnesiummethanolat

Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung in handelsüblicher Qualität verwendet.

9.2. NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden an einem Bruker AVANCE 400 Puls FT Spektrometer bei 300 K aufgenommen. ^1H -Spektren wurden bei 400.13 MHz, ^{11}B -Spektren bei 128.38 MHz, ^{13}C -Spektren bei 100.61 MHz, ^{29}Si -Spektren bei 79.50 MHz, und ^{31}P -Spektren bei 161.98 MHz gemessen. Die Referenzierung erfolgte durch substitutive Standards bzw. auf das deuterierte Lösungsmittel: TMS ($\delta_{1\text{H}} = 0$ ppm, $\delta_{13\text{C}} = 0$ ppm, $\delta_{29\text{Si}} = 0$ ppm),

H_3PO_4 85%ig ($\delta_{31\text{P}} = 0$ ppm), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\delta_{11\text{B}} = 0$ ppm). Die Simulation der Spektren erfolgte mit Hilfe der in MestReC implementierten Funktionen.

9.3. MIR/FIR-Spektroskopie

MIR-Spektren wurden in abgeschwächter Totalreflexion an einem Alpha-P FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen

FIR-Spektren wurden an einem IFS 66 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von $650\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ entweder als Apiezon-Verreibung oder PE bzw. CsI-Pressling aufgenommen.

9.4. EPR-Spektroskopie

Alle EPR-Spektren wurden an einem Bruker *EMXplus* Spektrometer mit einer PremiumX Mikrowellenbrücke und einer Bruker HQ X-Band Cavity aufgenommen. Die Proben wurden unter Schutzgas in Flatcell Probenröhrchen aus Suprasil überführt und bei Raumtemperatur gemessen. Die Simulation der Spektren erfolgte über die MATLAB Toolbox EasySpin

9.5. Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente C, H, N und S wurden an einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt. Halogenidanalysen erfolgten nach dem Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung.

9.6. Raman- und Resonanz-Raman-Spektren

Raman-Spektren wurden mit einem IFS 66 FT-IR-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker im Bereich $3300\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Als Strahlungsquelle für die Anregung wurde ein 350 mW Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm benutzt.

Resonanz-Raman-Spektren wurden mit einem XY-Vielkanal-Raman-Spektrometer mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR aufgenommen. Als Strahlungsquelle für die Anregung wurde ein Ar/Kr-Laser mit Wellenlängen zwischen 454.5 und 647.1 nm verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: New York, 101 ed., 1995.
- [2] Eady, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7), 3013–3030.
- [3] Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7), 2983–3011.
- [4] Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R. *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [5] Ludden, P. W. *Curr. Top. Bioenerg.* **1991**, *16*, 369–390.
- [6] Dixon, R.; Kahn, D. *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, *2*(8), 621–631.
- [7] Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*(5077), 1653–1659.
- [8] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*(5077), 1677–1682.
- [9] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Nature* **1992**, *360*(6404), 553–560.
- [10] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*(5587), 1696–1700.
- [11] Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L. M.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. *Science* **2011**, *334*(6058), 940–940.
- [12] Chiu, H. J.; Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Ryle, M. J.; Seefeldt, L. C.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Biochemistry* **2001**, *40*(3), 641–650.
- [13] Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y. L.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, *334*(6058), 974–977.
- [14] Münck, E.; Rhodes, H.; Ormejohnson, W. H.; Davis, L. C.; Brill, W. J.; Shah, V. K. *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *400*(1), 32–53.
- [15] Lee, H. I.; Hales, B. J.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(47), 11395–11400.
- [16] Yoo, S. J.; Angove, H. C.; Papaefthymiou, V.; Burgess, B. K.; Munck, E. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2000**, *122*(20), 4926–4936.
- [17] Harris, T. V.; Szilagyi, R. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(11), 4811–4824.
- [18] Wiig, J. A.; Hu, Y. L.; Lee, C. C.; Ribbe, M. W. *Science* **2012**, *337*(6102), 1672–1675.
- [19] Robson, R. L.; Eady, R. R.; Richardson, T. H.; Miller, R. W.; Hawkins, M.; Postgate, J. R. *Nature* **1986**, *322*(6077), 388–390.
- [20] Danyal, K.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. *Biochemistry* **2011**, *50*(43), 9255–9263 und hierin enthaltene Referenzen.
- [21] Brostedt, E.; Lindblad, A.; Jansson, J.; Nordlund, S. *FEMS Microbiol. Lett.* **1997**, *150*(2), 263–267.
- [22] Bergersen, F. J.; Turner, G. L. *Biochim. Biophys. Acta* **1967**, *141*(3), 507–515.
- [23] Benson, D. R.; Eveleigh, D. E. *Soil Biol. Biochem.* **1979**, *11*(4), 331–334.
- [24] Schlessman, J. L.; Woo, D.; Joshua-Tor, L.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *J. Mol. Biol.* **1998**, *280*(4), 669–685.
- [25] Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F. *Biochem. J.* **1984**, *224*(3), 877–886.
- [26] Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F. *Biochem. J.* **1984**, *224*(3), 895–901.
- [27] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J. *Biochem. J.* **1984**, *224*(3), 887–894.
- [28] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J. *Biochem. J.* **1984**, *224*(3), 903–909.
- [29] Ballmann, J.; Munha, R. F.; Fryzuk, M. D. *Chem. Comm.* **2010**, *46*(7), 1013–1025.
- [30] Kästner, J.; Blöchl, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(10), 2998–3006.
- [31] Lukoyanov, D.; Dikanov, S. A.; Yang, Z. Y.; Barney, B. M.; Samoilova, R. I.; Narasimhulu, K. V.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(30), 11655–11664.
- [32] Scott, D. J.; May, H. D.; Newton, W. E.; Brigle, K. E.; Dean, D. R. *Nature* **1990**, *343*(6254), 188–190.
- [33] Kim, C. H.; Newton, W. E.; Dean, D. R. *Biochemistry* **1995**, *34*(9), 2798–2808.
- [34] Dilworth, M. J.; Fisher, K.; Kim, C. H.; Newton, W. E. *Biochemistry* **1998**, *37*(50), 17495–17505.
- [35] Rod, T. H.; Norskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(51), 12751–12763.
- [36] 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*(43), 14960–14961.
- [37] Dance, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(5), 1076–1088.
- [38] Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. *Nature Geoscience* **2008**, *1*(10), 636–639.
- [39] Appl, M. *Ammonia: Principles and Industrial Practice*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [40] Smith, B. E. *Science* **2002**, *297*(5587), 1654–1655.
- [41] Schlögl, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*(18), 2004–2008.
- [42] Ertl, G. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1980**, *21*(2), 201–223.
- [43] Ertl, G. *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, *1*(2), 1247–1253.
- [44] Ertl, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*(11), 1219–1227.
- [45] Ertl, G. *Nobel Lecture: “Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity“* Nobelprize.org, Nobel Media AB 2013, **10. Aug. 2013**.
- [46] Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chem. Comm.* **1965**, (24), 621–622.
- [47] Harrison, D. F.; Weissber.E.; Taube, H. *Science* **1968**, *159*(3812), 320–322.
- [48] Studt, F.; Tucek, F. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*(12), 1278–1291.
- [49] Clentsmith, G. K. B.; Bates, V. M. E.; Hitchcock, P. B.; Cloke, F. G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(44), 10444–10445.
- [50] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *Science* **2011**, *334*(6057), 780–783.
- [51] Pickett, C. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*(6), 601–606.
- [52] Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*(6), 589–625.
- [53] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*(5629), 76–78.
- [54] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(4), 1103–1117.
- [55] Stephan, G. C. *Bindung und Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Theoretische Untersuchungen und Synthese neuer Liganden* Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [56] Dreher, A.; Stephan, G.; Tucek, F. *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 61: Metal Ion Controlled Reactivity* **2009**, *61*, 367–405.

- [57] Stephan, G. C.; Sivasankar, C.; Studt, F.; Tucek, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*(2), 644–652.
- [58] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *Nature* **1975**, *253*(5486), 39–40.
- [59] Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, *95*(4), 1115–1133.
- [60] Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-6*, 99–108.
- [61] Chatt, J.; Heath, G. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, (19), 2074–2082.
- [62] George, T. A.; Ma, L.; Shailh, S. N.; Tisdale, R. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*(23), 4789–4796.
- [63] Pickett, C. J.; Talarmin, J. *Nature* **1985**, *317*(6038), 652–653.
- [64] Elson, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *18*, 209–213.
- [65] George, T. A.; Tisdale, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*(18), 5157–5159.
- [66] Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tucek, F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(14), 6541–6550.
- [67] Krahmer, J.; Broda, H.; Näther, C.; Peters, G.; Thimm, W.; Tucek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, (28), 4377–4386.
- [68] Söncksen, L.; Gradert, C.; Krahmer, J.; Näther, C.; Tucek, F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(11), 6576–6589.
- [69] Ritleng, V.; Yandulov, D. V.; Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(19), 6150–6163.
- [70] Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Muller, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(23), 9185–9196.
- [71] Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Muller, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(17), 7904–7916.
- [72] Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nature Chem.* **2011**, *3*(2), 120–125.
- [73] Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(25), 7447–7453.
- [74] Hinrichsen, S.; Broda, H.; Gradert, C.; Söncksen, L.; Tucek, F. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, *108*, 17–47.
- [75] Hazari, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(11), 4044–4056.
- [76] Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(20), 6252–6254.
- [77] Scepaniak, J. J.; Fulton, M. D.; Bontchev, R. P.; Duesler, E. N.; Kirk, M. L.;

- Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(32), 10515–10517.
- [78] Crossland, J. L.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*(17-18), 1883–1894.
- [79] MacLeod, K. C.; Holland, P. L. *Nature Chem.* **2013**, *5*(7), 559–565.
- [80] MacLachlan, E. A.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2006**, *25*(7), 1530–1543.
- [81] Studt, F.; Lehnert, N.; Wiesler, B. E.; Scherer, A.; Beckhaus, R.; Tuczek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (2), 291–297.
- [82] Ohki, Y.; Fryzuk, M. D. *Angew. Chem.* **2007**, *119*(18), 3242–3245.
- [83] Fryzuk, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*(1), 127–133.
- [84] Holland, P. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*(23), 5415–5425.
- [85] Mock, M. T.; Chen, S. T.; Rousseau, R.; O’Hagan, M. J.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Chem. Comm.* **2011**, *47*(44), 12212–12214.
- [86] Reiher, M.; Salomon, O.; Sellmann, D.; Hess, B. A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(23), 5195–5202.
- [87] Gilbert-Wilson, R.; Field, L. D.; Colbran, S. B.; Bhadbhade, M. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(6), 3043–3053.
- [88] Schenk, S.; Le Guennic, B.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(9), 3634–3650.
- [89] Kinney, R. A.; McNaughton, R. L.; Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Hoffman, B. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(2), 418–420.
- [90] Muth, A.; Walter, O.; Huttner, G.; Asam, A.; Zsolnai, L.; Emmerich, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*(1-2), 149–163.
- [91] Söncksen, L.; Römer, R.; Näther, C.; Peters, G.; Tuczek, F. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*(1), 472–479.
- [92] Novotny, M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*(4), 828–831.
- [93] Drohmann, C.; Möller, M.; Gorbatsевич, O. B.; Muzafarov, A. M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*(4), 741–751.
- [94] Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*(10), 2221–2223.
- [95] Brauer, D. J.; Hingst, M.; Kottsieper, K. W.; Liek, C.; Nickel, T.; Tepper, M.; Stelzer, O.; Sheldrick, W. S. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*(1-2), 14–26.
- [96] Whited, M. T.; Mankad, N. P.; Lee, Y. H.; Oblad, P. F.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*(6), 2507–2517.

- [97] MacInnis, M. C.; MacLean, D. F.; Lundgren, R. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2007**, *26*(26), 6522–6525.
- [98] Gilman, H.; Cartledge, F. K.; Sim, S. Y. *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*(1), 8–14.
- [99] Ager, D. J.; Fleming, I.; Patel, S. K. *J. C. S. Perkin I* **1981**, (9), 2520–2526.
- [100] Whitesides, G. M.; Casey, C. P.; Krieger, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*(6), 1379–1389.
- [101] Appel, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*(12), 801–811.
- [102] Dolhem, F.; Johansson, M. J.; Antonsson, T.; Kann, N. *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*(3), 477–486.
- [103] Butcher, A. V.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, (14), 2356–2358.
- [104] Römer, R.; Stephan, G.; Habeck, C.; Hoberg, C.; Peters, G.; Näther, C.; Tucek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, (21), 3258–3263.
- [105] Abel, E. W.; Reid, J. G.; Butler, I. S. *J. Chem. Soc.* **1963**, (1), 2068–2070.
- [106] Morris, R. H.; Sawyer, J. F.; Schweitzer, C. T.; Sella, A. *Organometallics* **1989**, *8*(9), 2099–2106.
- [107] Butcher, A. V.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, (16), 2652–2656.
- [108] Stephan, G. C.; Näther, C.; Sivasankar, C.; Tucek, F. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*(4), 1008–1019.
- [109] Chatt, J.; Dilworth, J. R. *J. C. S. Chem. Comm.* **1975**, (24), 983–984.
- [110] Cugny, J.; Schmale, H. W.; Fox, T.; Blacque, O.; Alfonso, M.; Berke, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (3), 540–552.
- [111] Klatt, K. *Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdän-N₂-und CO-Komplexen: Modifikation des Chatt-Zyklus durch Fünffachkoordination und Festkörperfixierung* Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [112] McNeill, K.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(46), 11244–11254.
- [113] Karsch, H. H.; Appelt, A. *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38B*(11), 1399–1405.
- [114] Dornhaus, F.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (9), 1777–1785.
- [115] Jaska, C. A.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*(3), 1090–1099.
- [116] Imamoto, T.; Kusumoto, T.; Suzuki, N.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**,

- 107(18), 5301–5303.
- [117] Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(13), 5244–5252.
- [118] Imamoto, T. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*(4), 655–660.
- [119] Schmidbaur, H.; Weiss, E.; Müller, G. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15*(4), 401–413.
- [120] Izod, K.; Wills, C.; Clegg, W.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2007**, *26*(11), 2861–2866.
- [121] Muci, A. R.; Campos, K. R.; Evans, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(35), 9075–9076.
- [122] Zhu, K. M.; Achord, P. D.; Zhang, X. W.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(40), 13044–13053.
- [123] Herold, S.; Mezzetti, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F.; Gerfin, T.; Gramlich, V. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*(1-2), 215–231.
- [124] Scherer, J.; Huttner, G.; Buchner, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*(6), 697–713.
- [125] Karas, J.; Huttner, G.; Heinze, K.; Rutsch, P.; Zsolnai, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, (3), 405–420.
- [126] Levison, J. J.; Robinson, S. D. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, (18), 2947–2954.
- [127] Montiel-Palma, V.; Piechaczyk, O.; Picot, A.; Auffrant, A.; Vendier, L.; Le Floch, P.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*(19), 8601–8603.
- [128] Vogelgesang, J.; Frick, A.; Huttner, G.; Kircher, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, (4), 949–971.
- [129] Slany, M.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*(50), 9053–9056.
- [130] Kühn, O.; Blaurock, S.; Sieler, J.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **2001**, *20*(17), 2171–2177.
- [131] Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. *Green Chem.* **2012**, *14*(10), 2699–2702.
- [132] Uriarte, R.; Mazanec, T. J.; Tau, K. D.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*(1), 79–85.
- [133] Auburn, M. J.; Holmessmith, R. D.; Stobart, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**,

- 106(5), 1314–1318.
- [134] Brost, R. D.; Bruce, G. C.; Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Organometallics* **1997**, 16(26), 5669–5680.
- [135] Holmesmith, R. D.; Stobart, S. R.; Cameron, T. S.; Jochem, K. *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, (18), 937–939.
- [136] Holmesmith, R. D.; Osei, R. D.; Stobart, S. R. *J. C. S. Perkin I* **1983**, (4), 861–866.
- [137] Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *J. C. S. Chem. Comm.* **1989**, (8), 504–505.
- [138] Auburn, M. J.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24(3), 318–323.
- [139] Korshin, E. E.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Konstantinovski, L.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2008**, 47(16), 7177–7189.
- [140] MacLean, D. F.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Caddell, A. J.; Turculet, L. *Chem. Comm.* **2008**, (41), 5146–5148.
- [141] Mankad, N. P.; Whited, M. T.; Peters, J. C. *Angew. Chem.* **2007**, 119(30), 5870–5873.
- [142] Ito, T.; Shimada, K.; Ono, T.; Minato, M.; Yamaguchi, Y. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611(1-2), 308–313.
- [143] Minato, M.; Zhou, D. Y.; Sumiura, K.; Hirabayashi, R.; Yamaguchi, Y.; Ito, T. *Chem. Comm.* **2001**, (24), 2654–2655.
- [144] Minato, M.; Matsumoto, T.; Ichikawa, M.; Ito, T. *Chem. Comm.* **2003**, (24), 2968–2969.
- [145] Minato, M.; Nishiuchi, J.; Kakeya, M.; Matsumoto, T.; Yamaguchi, Y.; Ito, T. *Dalton Trans.* **2003**, (3), 483–487.
- [146] Minato, M.; Zhou, D. Y.; Zhang, L. B.; Hirabayashi, R.; Kakeya, M.; Matsumoto, T.; Harakawa, A.; Kikutsuji, G.; Ito, T. *Organometallics* **2005**, 24(14), 3434–3441.
- [147] Minato, M.; Zhou, D. Y.; Sumiura, K.; Oshima, Y.; Mine, S.; Ito, T.; Kakeya, M.; Hoshino, K.; Asaeda, T.; Nakada, T.; Osakada, K. *Organometallics* **2012**, 31(14), 4941–4949.
- [148] Bates, T. F.; Thomas, R. D. *J. Org. Chem.* **1989**, 54(8), 1784–1785.
- [149] Bates, T. F.; Dandekar, S. A.; Longlet, J. J.; Wood, K. A.; Thomas, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595(1), 87–92.

-
- [150] Friesen, D. M.; Bowles, O. J.; McDonald, R.; Rosenberg, L. *Dalton Trans.* **2006**, (22), 2671–2682.
- [151] Friesen, D. M. *Templating Strategies in Phosphorus Macrocyclic Chemistry* Ph. D. thesis, University of Victoria, British Columbia, Canada, **2005**.
- [152] Korogodsky, G.; Bendikov, M.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Apeloig, Y. *Organometallics* **2002**, 21(15), 3157–3161.
- [153] West, R.; Quass, L. C. *J. Organomet. Chem.* **1969**, 18(1), 55–67.
- [154] Fleming, I.; Roessler, F. *J. C. S. Chem. Comm.* **1980**, (6), 276–277.
- [155] Fleming, I.; Roberts, R. S.; Smith, S. C. *J. C. S. Perkin I* **1998**, (7), 1209–1214.
- [156] Paredes, M. D.; Alonso, R. *J. Org. Chem.* **2000**, 65(8), 2292–2304.
- [157] Han, X. J.; Yao, M.; Lu, C. D. *Org. Lett.* **2012**, 14(11), 2906–2909.
- [158] Azuma, H.; Okano, K.; Tokuyama, H. *Chem. Lett.* **2011**, 40(9), 959–961.
- [159] Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, (1), 69–73.
- [160] Cardin, D. J.; Keppie, S. A.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *Chem. Comm.* **1967**, (20), 1035.
- [161] Omote, M.; Tokita, T.; Shimizu, Y.; Imae, I.; Shirakawa, E.; Kawakami, Y. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611(1-2), 20–25.
- [162] Römer, R.; Gradert, C.; Bannwarth, A.; Peters, G.; Näther, C.; Tucek, F. *Dalton Trans.* **2011**, 40(13), 3229–3236.
- [163] Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Inorg. Chem.* **1990**, 29(20), 4051–4055.
- [164] Chisholm, M. H.; Chiu, H. T.; Foltling, K.; Huffman, J. C. *Inorg. Chem.* **1984**, 23(24), 4097–4102.
- [165] Casty, G. L.; Tilley, T. D.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1997**, 16(21), 4746–4754.
- [166] Aizenberg, M.; Ott, J.; Elsevier, C. J.; Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551(1-2), 81–92.
- [167] Balakrishna, M. S.; Chandrasekaran, P.; George, P. P. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241(1-2), 87–117.
- [168] Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99(1), 175–292.
- [169] Burkey, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112(23), 8329–8333.
-

- [170] Lemke, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*(24), 11183–11184.
- [171] Alias, Y.; Ibrahim, S. K.; Queiros, M. A.; Fonseca, A.; Talarmin, J.; Volant, F.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, (24), 4807–4815.
- [172] Henderson, R. A.; Davies, G.; Dilworth, J. R.; Thorneley, R. N. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, (1), 40–50.
- [173] Mohammed, M. Y.; Pickett, C. J. *J. C. S. Chem. Comm.* **1988**, (16), 1119–1121.
- [174] Stosur, M.; Kochel, A.; Keller, A.; Szymanska-Buzar, T. *Organometallics* **2006**, *25*(15), 3791–3794.
- [175] Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Reid, A. H.; Tocher, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*(1), 87–97.
- [176] Takaoka, A.; Mendiratta, A.; Peters, J. C. *Organometallics* **2009**, *28*(13), 3744–3753.
- [177] Takaoka, A.; Gerber, L. C. H.; Peters, J. C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4182–4185.
- [178] Peters, J. C.; Feldman, J. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(42), 9871–9872.
- [179] Stradiotto, M.; Furdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Comm.* **2001**, (13), 1200–1201.
- [180] Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nature Chem.* **2010**, *2*(7), 558–565.
- [181] Takaoka, A.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(22), 8440–8443.
- [182] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*(3), 313–348.
- [183] Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*(3), 229–266.
- [184] Boncella, J. M.; Green, M. L. H.; O'Hare, D. *J. C. S. Chem. Comm.* **1986**, (8), 618–619.
- [185] Cain, M. F.; Glueck, D. S.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2012**, *31*(3), 775–778.
- [186] Bogza, M.; Oeser, T.; Blümel, J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*(14), 3383–3389.
- [187] Ward, T. R.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F.; Gerfin, T.; Gramlich, V.; Tombo, G. M. R. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*(5), 983–988.
- [188] Thomas, J. C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(29), 8870–8888.
- [189] Seitz, T.; Muth, A.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1994**, *127*(10), 1837–1842.

- [190] Apfel, U. P.; Troegel, D.; Halpin, Y.; Tschierlei, S.; Uhlemann, U.; Görls, H.; Schmitt, M.; Popp, J.; Dunne, P.; Venkatesan, M.; Coey, M.; Rudolph, M.; Vos, J. G.; Tacke, R.; Weigand, W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(21), 10117–10132.
- [191] Schore, N. E.; Labelle, B. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*(11), 2306–2310.
- [192] Wolf, J.; Manger, M.; Schmidt, U.; Fries, G.; Barth, D.; Weberndorfer, B.; Vivic, D. A.; Jones, W. D.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (11), 1867–1875.
- [193] Karsch, H. H.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32B*, 762–767.
- [194] Eisenträger, F.; Göthlich, A.; Gruber, I.; Heiss, H.; Kiener, C. A.; Krüger, C.; Notheis, J. U.; Rominger, F.; Scherhag, G.; Schultz, M.; Straub, B. F.; Volland, M. A. O.; Hofmann, P. *New J. Chem.* **2003**, *27*(3), 540–550.
- [195] Grobe, J.; Heyer, G. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*(1), 133–145.
- [196] Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yamada, H.; Tsuruta, H.; Matsukawa, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(7), 1635–1636.
- [197] Heidel, H.; Scherer, J.; Asam, A.; Huttner, G.; Walter, O.; Zsolnai, L. *Chem. Ber.* **1995**, *128*(3), 293–301.
- [198] Baumann, J. A.; George, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(19), 6153–6154.
- [199] George, T. A.; Kovar, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*(1), 285–287.
- [200] Carmona, E.; Marin, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(10), 3014–3022.
- [201] Dahlenburg, L.; Pietsch, B. *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*(1), 70–75.
- [202] Poli, R.; Gordon, J. C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(24), 4550–4554.
- [203] Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(6), 2210–2218.
- [204] Günther, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*(10), 861–874.
- [205] Walter, O.; Klein, T.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*(1-2), 63–81.
- [206] Owens, B. E.; Poli, R.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(8), 1456–1462.
- [207] Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; Mackenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(7), 1878–1882.
- [208] Poli, R.; Krueger, S. T.; Abugideiri, F.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L. *Organo-*

- metallics* **1991**, *10*(9), 3041–3046.
- [209] Krueger, S. T.; Poli, R.; Rheingold, A. L.; Staley, D. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(26), 4599–4607.
- [210] Baker, R. T.; Morton, J. R.; Preston, K. F.; Williams, A. J.; Lepage, Y. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(1), 113–116.
- [211] Carter, E.; Collison, D.; Edge, R.; Fitzgerald, E. C.; Lancashire, H. N.; Murphy, D. M.; McDouall, J. J. W.; Sharples, J.; Whiteley, M. W. *Dalton Trans.* **2010**, *39*(47), 11424–11431.
- [212] Adams, J. S.; Bitcon, C.; Brown, J. R.; Collison, D.; Cunningham, M.; Whiteley, M. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, (12), 3049–3053.
- [213] Hughes, D. L.; Lowe, D. J.; Mohammed, M. Y.; Pickett, C. J.; Pinhal, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (7), 2021–2027.
- [214] Dahlenburg, L.; Pietsch, B. *Chem. Ber.* **1989**, *122*(11), 2085–2090.
- [215] George, T. A.; Hayes, R. K.; Mohammed, M. Y.; Pickett, C. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(16), 3269–3270.
- [216] Morris, R. H.; Ressler, J. M.; Sawyer, J. F.; Shiralian, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(12), 3683–3684.
- [217] Mori, H.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y. *Angew. Chem.* **2007**, *119*(28), 5527–5530.
- [218] Carmona, E.; Marin, J. M.; Poveda, M. L.; Rogers, R. D.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*(4), C63–C66.
- [219] Yuki, M.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y.; Wakiji, I.; Hidai, M. *Organometallics* **2008**, *27*(15), 3947–3953.
- [220] Weiss, C. J.; Groves, A. N.; Mock, M. T.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Helm, M. L.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*(15), 4517–4529.
- [221] Ogawa, T.; Kajita, Y.; Wasada-Tsutsui, Y.; Wasada, H.; Masuda, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(1), 182–195.
- [222] Hopf, D. D.; O'Brien, D. H. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*(2), 161–169.
- [223] George, T. A.; Tisdale, R. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*(17), 2909–2912.
- [224] Krahmer, J. *Synthese und Untersuchung von Distickstoffkomplexen mit Tripod-Liganden* Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.

- [225] Grochala, W.; Cyranski, M. K.; Derzsi, M.; Michalowski, T.; Malinowski, P. J.; Mazej, Z.; Kurzydowski, D.; Kozminski, W.; Budzianowski, A.; Leszczynski, P. J. *Dalton Trans.* **2012**, 41(7), 2034–2047.
- [226] Maas, G.; Singer, B. *Chem. Ber.* **1983**, 116(11), 3659–3674.
- [227] Chaney, A. L.; Marbach, E. P. *Clin. Chem.* **1962**, 8, 130 – 132.
- [228] Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Reson.* **2006**, 178(1), 42–55.
- [229] Shiina, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94(26), 9266–9267.
- [230] Oshita, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Chem. Lett.* **1990**, (8), 1303–1306.
- [231] Oshita, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1992**, 11(12), 4116–4123.
- [232] Oshita, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456(2), 213–220.
- [233] O’Donoghue, M. B.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1998**, 37(20), 5149–5158.
- [234] Greco, G. E.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2001**, 40(16), 3861–3878.
- [235] Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(36), 10782–10783.
- [236] Tanaka, H.; Sasada, A.; Kouno, T.; Yuki, M.; Miyake, Y.; Nakanishi, H.; Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(10), 3498–3506.
- [237] Moret, M. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(45), 18118–18121.
- [238] Yuki, M.; Tanaka, H.; Sasaki, K.; Miyake, Y.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2012**, 3, Art.–Nr. 1254.
- [239] Suess, D. L. M.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135(13), 4938–4941.
- [240] Peters, J. C.; Cherry, J. P. F.; Thomas, J. C.; Baraldo, L.; Mindiola, D. J.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(43), 10053–10067.
- [241] Chatt, J.; Crabtree, R. H.; Jeffery, E. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, (11), 1167–1172.
- [242] Stoffelbach, F.; Saurenz, D.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, (10), 2699–2703.
- [243] Cotton, F. A.; Poli, R. *Inorg. Chem.* **1987**, 26(10), 1514–1518.

A. Anhang

A.1. Kristallographischer Anhang

A.1.1. Struktur von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (**52**)

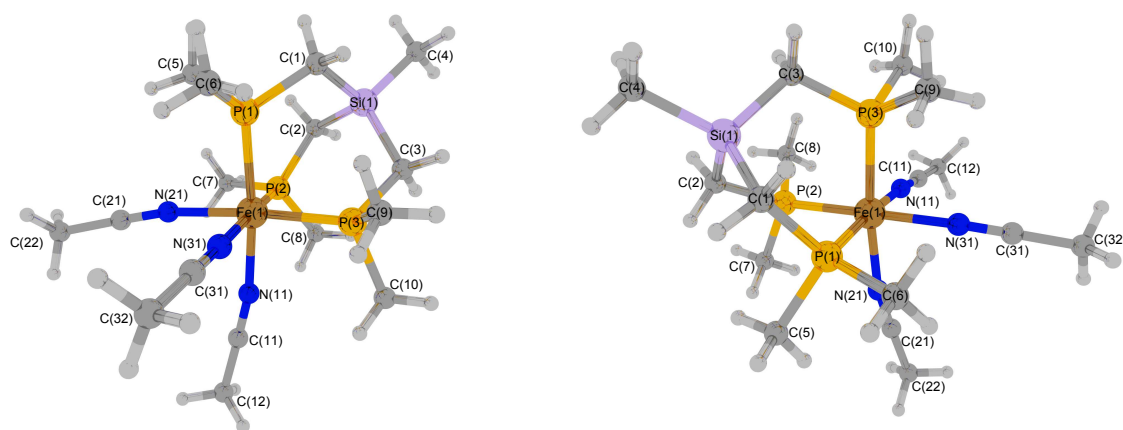


Abbildung A.1.: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{SiP}_3)](\text{BF}_4)_2$ (**52**). Die Tetrafluoroborat anionen sind zur besseren Darstellung weggelassen.

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8146/0.9356). The crystal was racemically twinned and therefore, a twin refinement was performed (BASF parameter: 0.46 (2)).

Identification code	felix85
Empirical formula	$C_{16}H_{36}B_2F_8FeN_3P_3Si$
Formula weight	620.95
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
Unit cell dimensions	$a = 9.8372(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$. $b = 16.5990(9)$ Å, $\beta = 90^\circ$. $c = 18.1908(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2970.3(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.389 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.770 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.14 x 0.1 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	2.35 to 26.00°.
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	28749
Independent reflections	5737 [R(int) = 0.0553]
Completeness to theta = 26.00°	97.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5737 / 0 / 312
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0903
R indices (all data)	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0932
Absolute structure parameter	0.0(2)
Extinction coefficient	0.0073(7)
Largest diff. peak and hole	0.560 and -0.466 e.Å ⁻³

Tabelle A.1.: Crystal data and structure refinement for $[Fe(MeCN)_3(SiP_3)](BF_4)_2$ **52**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7510(1)	6658(1)	7572(1)	17(1)
P(1)	5712(1)	6942(1)	6865(1)	21(1)
P(2)	7746(1)	5446(1)	7057(1)	25(1)
P(3)	8972(1)	7213(1)	6781(1)	23(1)
Si(1)	7393(1)	6308(1)	5569(1)	27(1)
C(1)	5961(3)	6964(2)	5872(2)	27(1)
C(2)	7239(4)	5337(2)	6096(2)	35(1)
C(3)	9008(3)	6817(2)	5848(2)	29(1)
C(4)	7350(5)	6112(2)	4561(2)	45(1)
C(5)	4288(3)	6246(2)	6984(2)	39(1)
C(6)	4876(4)	7890(2)	7059(2)	40(1)
C(7)	6867(4)	4633(2)	7535(2)	43(1)
C(8)	9474(4)	5041(2)	7048(2)	45(1)
C(9)	8722(4)	8292(2)	6643(2)	38(1)
C(10)	10744(4)	7187(3)	7071(2)	51(1)
N(11)	8951(3)	6404(2)	8280(2)	29(1)
C(11)	9632(3)	6297(2)	8779(2)	35(1)
C(12)	10467(5)	6170(3)	9424(3)	58(1)
N(21)	6279(3)	6258(2)	8353(2)	26(1)
C(21)	5697(3)	6133(2)	8877(2)	28(1)
C(22)	4965(4)	5986(3)	9570(2)	42(1)
N(31)	7357(3)	7690(2)	8083(2)	27(1)
C(31)	7253(4)	8251(2)	8417(2)	34(1)
C(32)	7113(5)	8996(3)	8843(3)	68(2)
B(1)	7634(4)	922(2)	9861(2)	33(1)
F(1)	7448(3)	1734(1)	9737(1)	45(1)
F(2)	8328(2)	583(1)	9280(2)	53(1)
F(3)	8407(4)	837(2)	10488(2)	91(1)
F(4)	6374(3)	562(2)	9920(2)	72(1)
B(11)	2829(5)	7897(3)	9070(3)	46(1)
F(11)	3951(3)	8387(2)	8934(2)	76(1)
F(12)	1675(3)	8299(2)	8867(2)	72(1)
F(13)	2759(4)	7673(2)	9797(2)	76(1)

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

Fe(1)-N(31)	1.956(3)	Fe(1)-P(2)	2.2305(8)
Fe(1)-N(11)	1.961(3)	Fe(1)-P(3)	2.2332(8)
Fe(1)-N(21)	1.981(3)	Fe(1)-P(1)	2.2377(9)
N(31)-Fe(1)-N(11)	86.07(12)	N(21)-Fe(1)-P(3)	173.62(8)
N(31)-Fe(1)-N(21)	84.60(11)	P(2)-Fe(1)-P(3)	92.00(3)
N(11)-Fe(1)-N(21)	84.18(11)	N(31)-Fe(1)-P(1)	91.59(8)
N(31)-Fe(1)-P(2)	176.16(8)	N(11)-Fe(1)-P(1)	173.90(9)
N(11)-Fe(1)-P(2)	90.39(9)	N(21)-Fe(1)-P(1)	90.00(8)
N(21)-Fe(1)-P(2)	93.56(8)	P(2)-Fe(1)-P(1)	91.78(3)
N(31)-Fe(1)-P(3)	89.66(8)	P(3)-Fe(1)-P(1)	92.95(3)
N(11)-Fe(1)-P(3)	92.67(8)		
P(1)-C(6)	1.810(3)	P(3)-C(10)	1.822(4)
P(1)-C(1)	1.822(3)	P(3)-C(9)	1.825(3)
P(1)-C(5)	1.829(3)	Si(1)-C(4)	1.862(3)
P(2)-C(7)	1.823(4)	Si(1)-C(1)	1.864(3)
P(2)-C(2)	1.827(4)	Si(1)-C(3)	1.869(4)
P(2)-C(8)	1.828(4)	Si(1)-C(2)	1.882(3)
P(3)-C(3)	1.821(4)		
C(6)-P(1)-C(1)	103.73(17)	C(4)-Si(1)-C(1)	112.08(18)
C(6)-P(1)-C(5)	100.23(19)	C(4)-Si(1)-C(3)	111.44(19)
C(1)-P(1)-C(5)	103.45(17)	C(1)-Si(1)-C(3)	107.33(14)
C(7)-P(2)-C(2)	104.63(18)	C(4)-Si(1)-C(2)	110.53(17)
C(7)-P(2)-C(8)	99.97(18)	C(1)-Si(1)-C(2)	106.76(16)
C(2)-P(2)-C(8)	102.03(19)	C(3)-Si(1)-C(2)	108.49(16)
C(3)-P(3)-C(10)	104.08(19)	P(1)-C(1)-Si(1)	112.56(16)
C(3)-P(3)-C(9)	103.19(17)	P(2)-C(2)-Si(1)	112.38(17)
C(10)-P(3)-C(9)	101.07(19)	P(3)-C(3)-Si(1)	113.59(17)
N(11)-C(11)	1.142(5)	C(21)-C(22)	1.472(5)
C(11)-C(12)	1.447(5)	N(31)-C(31)	1.116(4)
N(21)-C(21)	1.131(4)	C(31)-N(31)-Fe(1)	175.3(3)
B(1)-F(3)	1.378(5)	N(31)-C(31)-C(32)	178.9(4)
N(11)-C(11)-C(12)	178.5(5)	C(31)-C(32)	1.466(5)
N(21)-C(21)-C(22)	178.4(4)	B(11)-F(12)	1.368(5)
B(1)-F(1)	1.378(4)	B(11)-F(13)	1.375(6)
B(1)-F(2)	1.379(4)	B(11)-F(14)	1.383(6)
B(1)-F(4)	1.380(5)	B(11)-F(11)	1.393(6)
F(3)-B(1)-F(1)	108.0(3)	F(12)-B(11)-F(13)	110.5(4)
F(3)-B(1)-F(2)	108.6(3)	F(12)-B(11)-F(14)	108.2(4)
F(1)-B(1)-F(2)	109.8(3)	F(13)-B(11)-F(14)	108.5(4)
F(3)-B(1)-F(4)	112.8(4)	F(12)-B(11)-F(11)	109.0(4)
F(1)-B(1)-F(4)	108.5(3)	F(13)-B(11)-F(11)	111.6(4)
F(2)-B(1)-F(4)	109.1(3)	F(14)-B(11)-F(11)	108.9(4)

Tabelle A.3.: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	17(1)	18(1)	17(1)	2(1)	1(1)	0(1)
P(1)	17(1)	27(1)	20(1)	0(1)	0(1)	3(1)
P(2)	38(1)	16(1)	22(1)	5(1)	6(1)	4(1)
P(3)	17(1)	28(1)	25(1)	8(1)	1(1)	-2(1)
Si(1)	39(1)	26(1)	16(1)	2(1)	4(1)	6(1)
C(1)	25(2)	31(2)	24(2)	3(1)	-4(1)	1(1)
C(2)	57(2)	23(1)	25(2)	-2(1)	5(2)	1(2)
C(3)	26(2)	36(2)	26(2)	12(1)	7(1)	9(1)
C(4)	67(3)	49(2)	19(2)	2(1)	6(2)	7(2)
C(5)	26(2)	60(2)	31(2)	5(2)	-1(1)	-10(2)
C(6)	37(2)	46(2)	37(2)	0(2)	1(2)	20(2)
C(7)	68(2)	24(2)	35(2)	5(2)	9(2)	-6(2)
C(8)	54(2)	34(2)	45(3)	8(2)	11(2)	21(2)
C(9)	41(2)	32(2)	42(2)	11(2)	-1(2)	-11(2)
C(10)	23(2)	82(3)	46(3)	28(2)	-3(2)	-9(2)
N(11)	28(1)	33(1)	26(2)	8(1)	2(1)	2(1)
C(11)	31(2)	41(2)	34(2)	11(2)	-4(2)	1(2)
C(12)	58(3)	74(3)	43(3)	24(2)	-25(2)	-2(2)
N(21)	27(1)	29(1)	22(2)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(21)	30(2)	28(2)	27(2)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(22)	46(2)	52(2)	28(2)	12(2)	12(2)	0(2)
N(31)	28(1)	28(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(31)	38(2)	32(2)	33(2)	-3(1)	5(1)	-12(1)
C(32)	81(4)	51(3)	73(4)	-37(2)	28(3)	-19(2)
B(1)	36(2)	30(2)	32(2)	-5(1)	4(2)	3(2)
F(1)	49(1)	27(1)	59(1)	-8(1)	-8(1)	1(1)
F(2)	51(1)	46(1)	63(2)	-28(1)	28(1)	-17(1)
F(3)	114(3)	105(3)	53(2)	-11(2)	-23(2)	70(2)
F(4)	52(2)	48(1)	116(3)	11(2)	39(2)	-12(1)
B(11)	50(3)	42(2)	47(3)	7(2)	2(2)	3(2)
F(11)	64(2)	95(2)	68(2)	9(2)	4(2)	-26(2)
F(12)	64(2)	67(2)	85(2)	7(2)	1(2)	15(2)
F(13)	94(2)	95(2)	38(2)	7(1)	7(2)	-6(2)
F(14)	89(2)	60(2)	63(2)	-9(1)	9(2)	9(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6144	7525	5716	32
H(1B)	5115	6784	5628	32
H(2A)	6285	5148	6075	42
H(2B)	7817	4923	5860	42
H(3A)	9765	6427	5805	35
H(3B)	9192	7265	5503	35
H(4A)	6492	5848	4432	68
H(4B)	8112	5763	4426	68
H(4C)	7422	6624	4295	68
H(5A)	4598	5694	6895	59
H(5B)	3566	6382	6634	59
H(5C)	3938	6290	7486	59
H(6A)	4704	7933	7588	60
H(6B)	4010	7914	6792	60
H(6C)	5459	8336	6901	60
H(7A)	7097	4649	8058	64
H(7B)	7147	4114	7327	64
H(7C)	5883	4698	7475	64
H(8A)	9861	5072	7544	67
H(8B)	10035	5356	6708	67
H(8C)	9452	4477	6888	67
H(9A)	7786	8391	6483	57
H(9B)	9354	8485	6266	57
H(9C)	8893	8577	7105	57
H(10A)	10818	7395	7574	76
H(10B)	11290	7522	6740	76
H(10C)	11077	6631	7055	76
H(12A)	11161	6592	9452	87
H(12B)	10908	5642	9391	87
H(12C)	9896	6189	9865	87
H(22A)	5600	6027	9983	63
H(22B)	4564	5446	9560	63
H(22C)	4242	6388	9627	63
H(32A)	7515	9444	8569	102
H(32B)	7581	8936	9315	102
H(32C)	6147	9105	8930	102

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

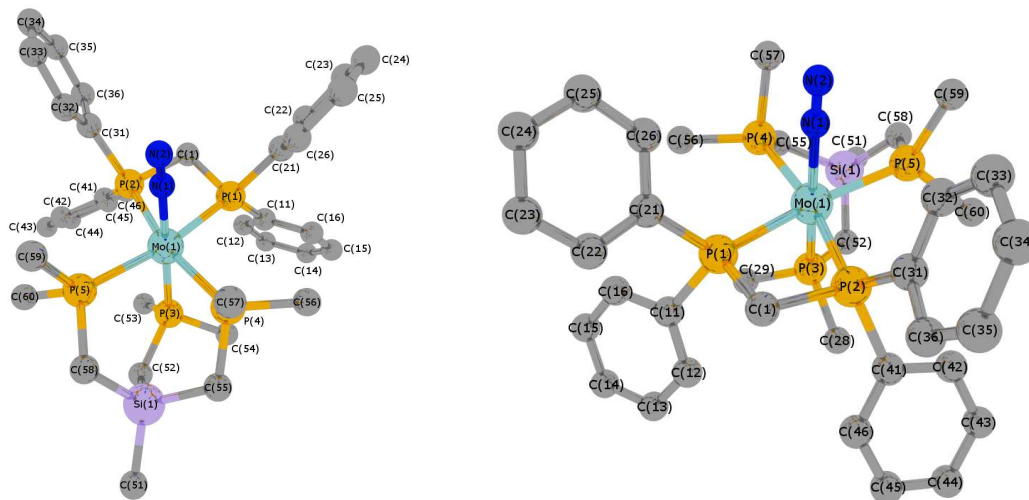
A.1.2. Struktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**)

Abbildung A.2.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**56**). Wasserstoffatome sind zur besseren Darstellbarkeit weggelassen.

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8823/0.9469).

Identification code	felix88
Empirical formula	$C_{35}H_{49}MoN_2P_5Si$
Formula weight	776.64
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 12.6764(8)$ Å, $\alpha = 90^\circ$. $b = 18.1037(10)$ Å, $\beta = 92.519(7)^\circ$. $c = 16.6070(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3807.5(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.355 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.613 mm ⁻¹
F(000)	1616
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	2.35 to 27.00°.
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-23 \leq k \leq 23$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	40294
Independent reflections	8037 [R(int) = 0.0626]
Completeness to theta = 27.00°	96.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8037 / 0 / 405
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0867
R indices (all data)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0920
Extinction coefficient	0.0063(5)
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.926 e.Å ⁻³

Tabelle A.6.: Crystal data and structure refinement for [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] **56**.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7190(2)	7908(2)	7427(2)	32(1)
N(2)	7545(3)	8215(2)	7073(2)	50(1)
P(1)	6017(1)	6330(1)	7243(1)	19(1)
C(1)	7284(2)	5825(1)	7370(1)	23(1)
P(2)	7787(1)	6340(1)	8276(1)	19(1)
C(11)	5012(2)	5594(1)	7281(2)	24(1)
C(12)	5155(3)	4975(2)	7768(2)	39(1)
C(13)	4351(3)	4456(2)	7822(2)	54(1)
C(14)	3414(3)	4542(2)	7396(2)	55(1)
C(15)	3255(2)	5153(2)	6907(2)	45(1)
C(16)	4044(2)	5675(2)	6853(2)	32(1)
C(21)	5942(2)	6476(1)	6143(1)	24(1)
C(22)	5944(2)	5876(2)	5617(2)	33(1)
C(23)	5948(3)	5979(2)	4791(2)	44(1)
C(24)	5953(3)	6682(2)	4479(2)	48(1)
C(25)	5945(3)	7285(2)	4988(2)	44(1)
C(26)	5947(2)	7184(2)	5820(2)	32(1)
C(31)	9169(2)	6493(1)	7995(2)	23(1)
C(32)	9548(2)	7192(2)	7830(2)	36(1)
C(33)	10560(2)	7280(2)	7545(2)	46(1)
C(34)	11197(2)	6679(2)	7429(2)	45(1)
C(35)	10835(2)	5983(2)	7605(2)	45(1)
C(36)	9833(2)	5893(2)	7881(2)	36(1)
C(41)	8072(2)	5622(1)	9046(2)	24(1)
C(42)	8534(3)	5853(2)	9780(2)	39(1)
C(43)	8752(3)	5346(2)	10393(2)	51(1)
C(44)	8518(3)	4608(2)	10286(2)	48(1)
C(45)	8083(2)	4373(2)	9562(2)	39(1)
C(46)	7866(2)	4876(1)	8945(2)	30(1)
Si(1)	4739(1)	8315(1)	9813(1)	34(1)
C(51)	3943(3)	8808(2)	10562(2)	55(1)
C(52)	4932(2)	7325(2)	10122(2)	36(1)
P(3)	5288(1)	6708(1)	9293(1)	26(1)
C(53)	5728(3)	5902(2)	9886(2)	43(1)
C(54)	3954(2)	6377(2)	8984(2)	42(1)
C(55)	4037(2)	8358(2)	8795(2)	35(1)
P(4)	4870(1)	8067(1)	7961(1)	24(1)
C(56)	3838(2)	7786(2)	7210(2)	39(1)
C(57)	5175(3)	8981(2)	7541(2)	41(1)
C(58)	6069(2)	8752(2)	9748(2)	36(1)
P(5)	7052(1)	8148(1)	9277(1)	25(1)
C(59)	7997(3)	8853(2)	8971(2)	47(1)
C(60)	7781(3)	7818(2)	10187(2)	45(1)

Tabelle A.7.: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Mo(1)-N(1)	2.099(3)	Mo(1)-P(5)	2.4443(6)
Mo(1)-P(4)	2.4236(6)	Mo(1)-P(2)	2.4596(6)
Mo(1)-P(1)	2.4293(6)	Mo(1)-P(3)	2.4741(7)
N(1)-N(2)	0.938(4)	P(4)-Mo(1)-P(2)	167.37(2)
N(1)-Mo(1)-P(4)	87.04(6)	P(1)-Mo(1)-P(2)	68.83(2)
N(1)-Mo(1)-P(1)	90.72(6)	P(5)-Mo(1)-P(2)	101.83(2)
P(4)-Mo(1)-P(1)	98.81(2)	N(1)-Mo(1)-P(3)	171.15(6)
N(1)-Mo(1)-P(5)	86.23(6)	P(4)-Mo(1)-P(3)	85.82(2)
P(4)-Mo(1)-P(5)	90.35(2)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.52(2)
P(1)-Mo(1)-P(5)	170.19(2)	P(5)-Mo(1)-P(3)	88.60(2)
N(1)-Mo(1)-P(2)	90.40(6)	P(2)-Mo(1)-P(3)	97.69(2)
N(2)-N(1)-Mo(1)	176.8(3)		
C(21)-P(1)-Mo(1)	125.82(8)	C(41)-P(2)-Mo(1)	127.74(8)
C(11)-P(1)-Mo(1)	126.40(8)	C(31)-P(2)-Mo(1)	126.00(8)
C(1)-P(1)-Mo(1)	97.61(7)	C(1)-P(2)-Mo(1)	96.43(7)
C(53)-P(3)-Mo(1)	122.49(10)	C(60)-P(5)-Mo(1)	120.51(10)
C(52)-P(3)-Mo(1)	115.49(10)	C(59)-P(5)-Mo(1)	118.07(11)
C(54)-P(3)-Mo(1)	118.31(11)	C(58)-P(5)-Mo(1)	116.89(9)
P(1)-C(21)	1.844(2)	C(1)-P(2)	1.858(2)
P(1)-C(11)	1.846(2)	P(2)-C(41)	1.847(2)
P(1)-C(1)	1.852(2)	P(2)-C(31)	1.853(2)
C(11)-C(12)	1.388(4)	C(31)-C(32)	1.385(4)
C(11)-C(16)	1.399(4)	C(31)-C(36)	1.393(3)
C(12)-C(13)	1.392(4)	C(32)-C(33)	1.397(4)
C(13)-C(14)	1.365(6)	C(33)-C(34)	1.374(5)
C(14)-C(15)	1.381(5)	C(34)-C(35)	1.377(5)
C(15)-C(16)	1.382(4)	C(35)-C(36)	1.378(4)
C(21)-C(26)	1.389(4)	C(41)-C(46)	1.384(3)
C(21)-C(22)	1.395(3)	C(41)-C(42)	1.393(4)
C(22)-C(23)	1.385(4)	C(42)-C(43)	1.389(4)
C(23)-C(24)	1.375(5)	C(43)-C(44)	1.378(5)
C(24)-C(25)	1.382(5)	C(44)-C(45)	1.369(5)
C(25)-C(26)	1.393(4)	C(45)-C(46)	1.390(4)
C(21)-P(1)-C(11)	97.62(11)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(3)
C(21)-P(1)-C(1)	100.95(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120.2(3)
C(11)-P(1)-C(1)	103.64(11)	C(21)-C(26)-C(25)	120.3(3)
P(1)-C(1)-P(2)	96.29(11)	C(32)-C(31)-C(36)	117.9(2)
C(41)-P(2)-C(31)	96.96(11)	C(32)-C(31)-P(2)	121.78(19)
C(41)-P(2)-C(1)	104.91(11)	C(36)-C(31)-P(2)	120.08(19)
C(31)-P(2)-C(1)	99.56(11)	C(31)-C(32)-C(33)	120.3(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.1(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.7(3)
C(12)-C(11)-P(1)	122.0(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.4(3)
C(16)-C(11)-P(1)	119.8(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(3)	C(35)-C(36)-C(31)	121.6(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.8(3)	C(46)-C(41)-C(42)	117.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)	C(46)-C(41)-P(2)	124.88(19)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(3)	C(42)-C(41)-P(2)	117.2(2)
C(15)-C(16)-C(11)	121.0(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(3)
C(26)-C(21)-C(22)	118.5(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.8(3)
C(26)-C(21)-P(1)	120.98(19)	C(45)-C(44)-C(43)	119.4(3)
C(22)-C(21)-P(1)	120.5(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.2(3)
C(23)-C(22)-C(21)	121.1(3)	C(41)-C(46)-C(45)	121.3(3)
C(24)-C(23)-C(22)	119.9(3)		
Si(1)-C(51)	1.864(3)	Si(1)-C(52)	1.876(3)
Si(1)-C(58)	1.871(3)	Si(1)-C(55)	1.877(3)
C(52)-P(3)	1.845(3)	P(4)-C(57)	1.844(3)
P(3)-C(53)	1.834(3)	C(58)-P(5)	1.856(3)
P(3)-C(54)	1.846(3)	P(5)-C(60)	1.835(3)
C(55)-P(4)	1.855(3)	P(5)-C(59)	1.838(3)
P(4)-C(56)	1.840(3)	P(4)-C(55)-Si(1)	113.44(14)
C(51)-Si(1)-C(58)	110.55(15)	C(56)-P(4)-C(57)	98.48(15)
C(51)-Si(1)-C(52)	110.05(17)	C(56)-P(4)-C(55)	100.00(14)
C(58)-Si(1)-C(52)	108.23(14)	C(57)-P(4)-C(55)	99.42(15)
C(51)-Si(1)-C(55)	109.43(15)	C(56)-P(4)-Mo(1)	120.31(10)
C(58)-Si(1)-C(55)	108.86(14)	C(57)-P(4)-Mo(1)	115.56(10)
C(52)-Si(1)-C(55)	109.70(13)	C(55)-P(4)-Mo(1)	119.10(9)
P(3)-C(52)-Si(1)	114.04(15)	P(5)-C(58)-Si(1)	113.47(13)
C(53)-P(3)-C(52)	99.19(14)	C(60)-P(5)-C(59)	98.20(17)
C(53)-P(3)-C(54)	98.25(16)	C(60)-P(5)-C(58)	99.70(15)
C(52)-P(3)-C(54)	98.79(14)	C(59)-P(5)-C(58)	99.47(14)

Tabelle A.8.: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo(1)	16(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	19(1)	40(1)	35(1)	-15(1)	-7(1)	6(1)
N(2)	51(2)	49(2)	48(2)	1(1)	-13(2)	7(1)
P(1)	20(1)	20(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	23(1)	26(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
P(2)	19(1)	20(1)	18(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(11)	25(1)	24(1)	23(1)	-8(1)	5(1)	-6(1)
C(12)	47(2)	35(1)	34(2)	1(1)	-1(1)	-14(1)
C(13)	72(2)	43(2)	47(2)	2(1)	12(2)	-27(2)
C(14)	52(2)	60(2)	54(2)	-18(2)	17(2)	-37(2)
C(15)	26(1)	61(2)	49(2)	-24(2)	9(1)	-13(1)
C(16)	23(1)	38(1)	35(2)	-13(1)	4(1)	-3(1)
C(21)	24(1)	32(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(22)	38(1)	36(1)	25(1)	-7(1)	2(1)	4(1)
C(23)	49(2)	59(2)	24(1)	-13(1)	3(1)	3(1)
C(24)	48(2)	78(2)	18(1)	3(1)	2(1)	1(2)
C(25)	51(2)	51(2)	31(2)	11(1)	-3(1)	-2(1)
C(26)	37(1)	31(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(31)	19(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(32)	32(1)	28(1)	48(2)	-5(1)	4(1)	-4(1)
C(33)	36(2)	39(2)	63(2)	-2(1)	10(2)	-15(1)
C(34)	25(1)	60(2)	51(2)	-5(2)	12(1)	-8(1)
C(35)	31(2)	47(2)	58(2)	0(1)	16(1)	10(1)
C(36)	31(1)	32(1)	47(2)	4(1)	13(1)	5(1)
C(41)	23(1)	28(1)	22(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(42)	48(2)	38(2)	29(1)	1(1)	-7(1)	1(1)
C(43)	68(2)	56(2)	28(2)	4(1)	-13(2)	3(2)
C(44)	58(2)	51(2)	34(2)	20(1)	-2(2)	4(2)
C(45)	43(2)	33(1)	40(2)	12(1)	3(1)	-1(1)
C(46)	33(1)	29(1)	26(1)	5(1)	1(1)	1(1)
Si(1)	33(1)	41(1)	28(1)	-13(1)	5(1)	8(1)
C(51)	50(2)	72(2)	43(2)	-27(2)	10(2)	16(2)
C(52)	40(2)	46(2)	24(1)	-6(1)	12(1)	0(1)
P(3)	27(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C(53)	54(2)	40(2)	37(2)	14(1)	21(1)	-1(1)
C(54)	30(1)	58(2)	40(2)	-10(1)	14(1)	-17(1)
C(55)	29(1)	44(2)	34(2)	-10(1)	6(1)	12(1)
P(4)	21(1)	26(1)	24(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(56)	27(1)	54(2)	35(2)	-12(1)	-7(1)	9(1)
C(57)	43(2)	32(1)	48(2)	7(1)	-2(1)	7(1)
C(58)	39(2)	32(1)	37(2)	-16(1)	1(1)	3(1)
P(5)	25(1)	23(1)	27(1)	-6(1)	-3(1)	-1(1)
C(59)	43(2)	35(2)	64(2)	-15(1)	6(2)	-17(1)
C(60)	52(2)	46(2)	37(2)	-11(1)	-19(2)	4(1)

Tabelle A.9.: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^* + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7736	5889	6905	28
H(1B)	7182	5292	7480	28
H(12)	5805	4906	8065	47
H(13)	4456	4037	8161	64
H(14)	2873	4182	7434	66
H(15)	2604	5214	6609	54
H(16)	3927	6096	6519	38
H(22)	5942	5388	5829	40
H(23)	5948	5564	4440	53
H(24)	5961	6753	3912	57
H(25)	5939	7770	4771	53
H(26)	5951	7601	6167	38
H(32)	9118	7613	7912	43
H(33)	10811	7762	7429	55
H(34)	11882	6743	7229	54
H(35)	11275	5565	7537	54
H(36)	9590	5409	7996	44
H(42)	8701	6359	9862	46
H(43)	9066	5510	10891	61
H(44)	8658	4266	10711	58
H(45)	7928	3864	9482	46
H(46)	7571	4705	8443	35
H(51A)	4297	8770	11098	82
H(51B)	3240	8584	10574	82
H(51C)	3875	9329	10410	82
H(52A)	5495	7301	10553	44
H(52B)	4272	7142	10350	44
H(53A)	6388	6020	10188	65
H(53B)	5845	5485	9523	65
H(53C)	5185	5769	10263	65
H(54A)	4010	5969	8600	64
H(54B)	3549	6781	8729	64
H(54C)	3594	6203	9459	64
H(55A)	3405	8037	8797	42
H(55B)	3793	8870	8694	42
H(56A)	3290	8167	7168	58
H(56B)	3523	7318	7377	58
H(56C)	4150	7721	6685	58
H(57A)	5558	8918	7046	62
H(57B)	5614	9260	7935	62
H(57C)	4517	9251	7420	62
H(58A)	5995	9214	9431	43
H(58B)	6337	8886	10298	43
H(59A)	8143	9196	9420	71
H(59B)	7697	9127	8506	71
H(59C)	8655	8614	8825	71
H(60A)	8497	7676	10050	68
H(60B)	7417	7390	10404	68
H(60C)	7818	8213	10591	68

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

A.2. ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Mo-N₂-Komplexe

	dmpm	dppm	PMe ₂ Ph
SiP ₃	siehe Abbildung 5.13	siehe Abbildung 5.14	nicht durchgeführt
SiP ₂ ^{Me} P ^{Ph}	siehe Abbildung A.3	siehe Abbildung A.4	siehe Abbildung A.5
SiP ^{Me} P ₂ ^{Ph}	siehe Abbildung A.6	siehe Abbildung A.7	siehe Abbildung A.8
SiP ₂ ^{Me} P ^{iPr}	siehe Abbildung A.9	siehe Abbildung A.10	siehe Abbildung A.11

A.3. Mehrkomponenten-Simulation des EPR-Spektrums von [MoCl₃(SiP₃)]

Zusätzlich zur Simulation des EPR-Spektrums von [MoCl₃(SiP₃)] unter Annahme einer [MoP₃]-Struktur wurde eine Mehrkomponenten-Simulation aufbauend auf einem Gemisch aus einer [MoP]- und einer [MoP₂]-Struktur durchgeführt (Abbildung A.12).

A.4. EPR-Spektroskopie an Mo(III)-Triflato-Komplexen

In Abbildung A.13 sind die EPR-Spektren verschiedener Mo(III)-Triflato-Komplexe gezeigt. Der Komplex [Mo(SiP₃)(dmpm)(OTf)](OTf)₂ wurde ausgehend von [MoCl₃(SiP₃)] (oben links) bzw. [MoI₃(SiP₃)] (mittig links) dargestellt. Die EPR-Spektren sind identisch und können mit demselben Fit beschrieben werden. Bei Verwendung des Coliganden dppm (oben rechts und mittig rechts) werden zwei unterschiedliche Spektren erhalten und in beiden Fällen konnte kein erkennbares Muster gefunden werden. Entsprechend sind für diese Spektren keine Fits angegeben. Außerdem sind mit dem linearen Triphos-Liganden dpepp bzw. dem tripodalen tdppme analoge Versuche durchgeführt und EPR-Spektren aufgenommen worden (unten links bzw. rechts). Während bei [Mo(dpepp)(dmpm)(OTf)](OTf)₂ kein Muster gefunden werden konnte, wurde für [Mo(tdppme)(dmpm)(OTf)](OTf)₂ ein gut passender Fit gefunden. Es wurde dabei von einem [MoP₂P'₂P]-System ausgegangen. Die beste Übereinstimmung wurde mit folgenden Parametern erreicht:

$g_{x y z}$	2.0120 2.0125 2.0123	Linienbreite / MHz	8.1
$A(\text{Mo})_{x y z} / \text{MHz}$	122.3 121.1 121.3	$A(\text{P}_2)_{x y z} / \text{MHz}$	80.6 81.0 80.1
$A(\text{P}'_2)_{x y z} / \text{MHz}$	80.5 80.7 80.5	$A(\text{P})_{x y z} / \text{MHz}$	73.9 73.9 73.3

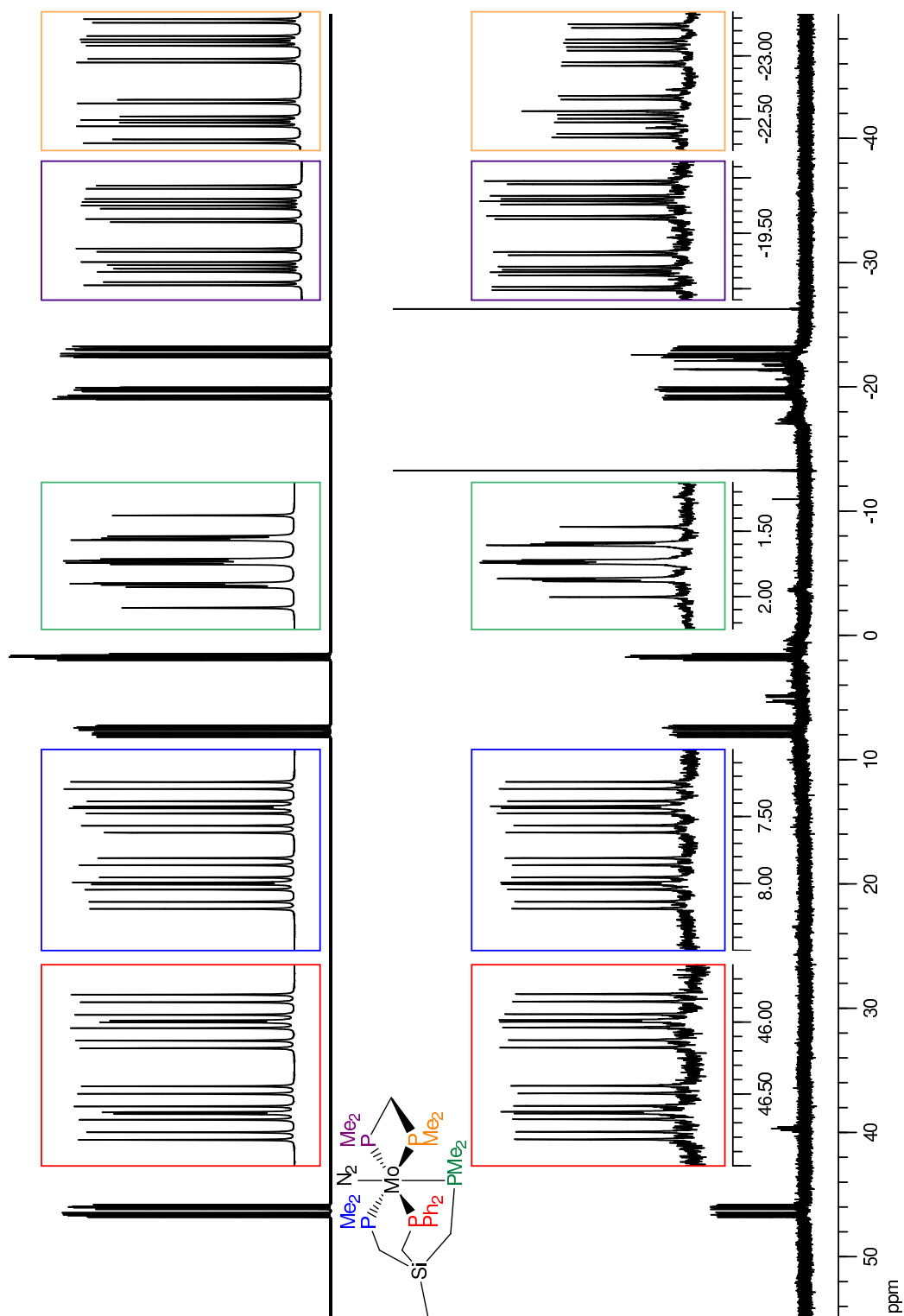


Abbildung A.3.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPD-NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{dmpm})]$ (**63**), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Zuordnungen (oben).

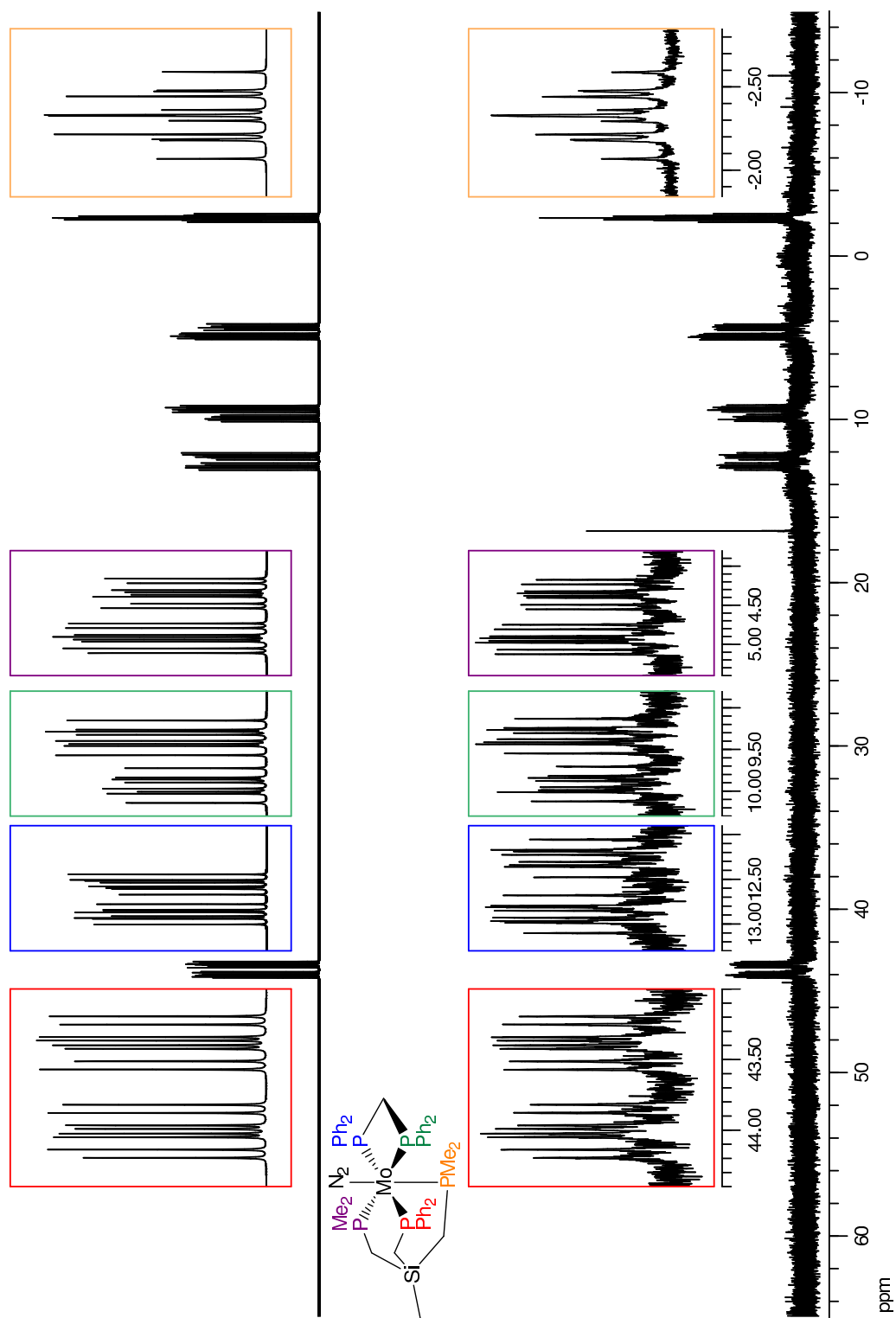


Abbildung A.4.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{dppm})]$ (**64**), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Zuordnungen (oben).

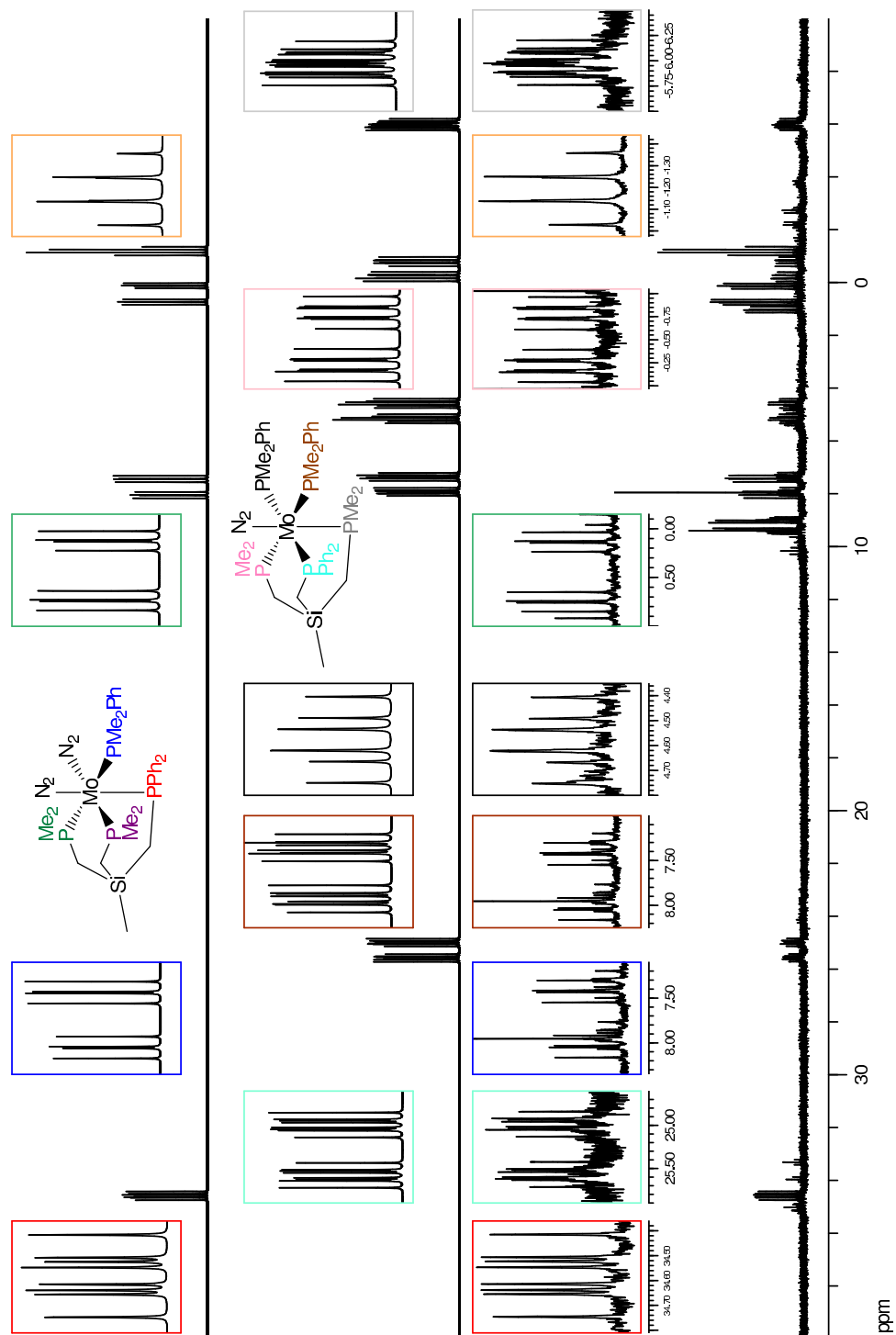


Abbildung A.5.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) nach der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})]$ (**60**) mit PMe_2Ph als Coligand, gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Zuordnungen (mittig und oben).

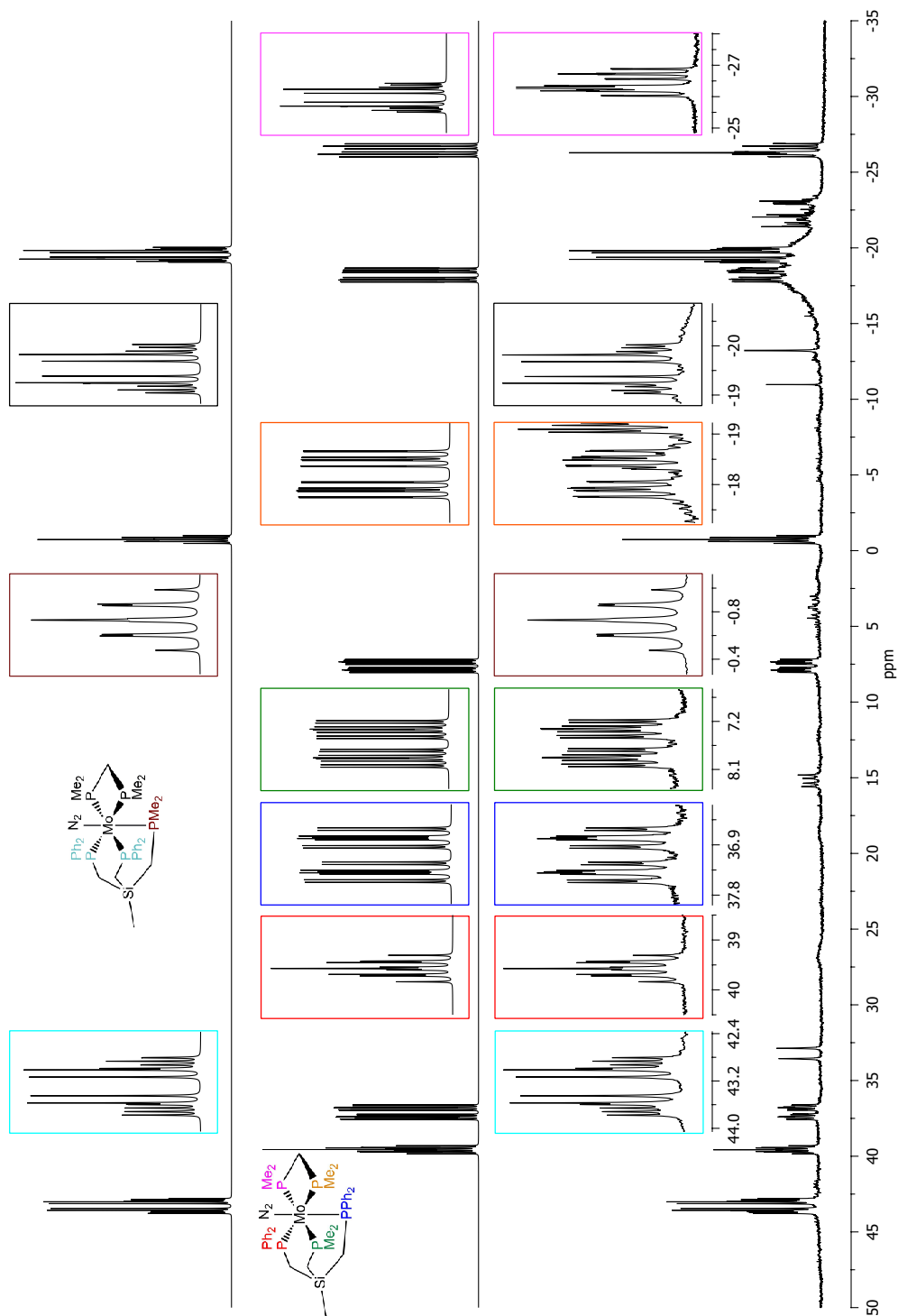


Abbildung A.6.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) nach der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ (**61**) mit dmpm als Coligand, gemessen (unten), Simulationen der beiden Isomere (mittig und oben) und Zuordnungen (Insets).

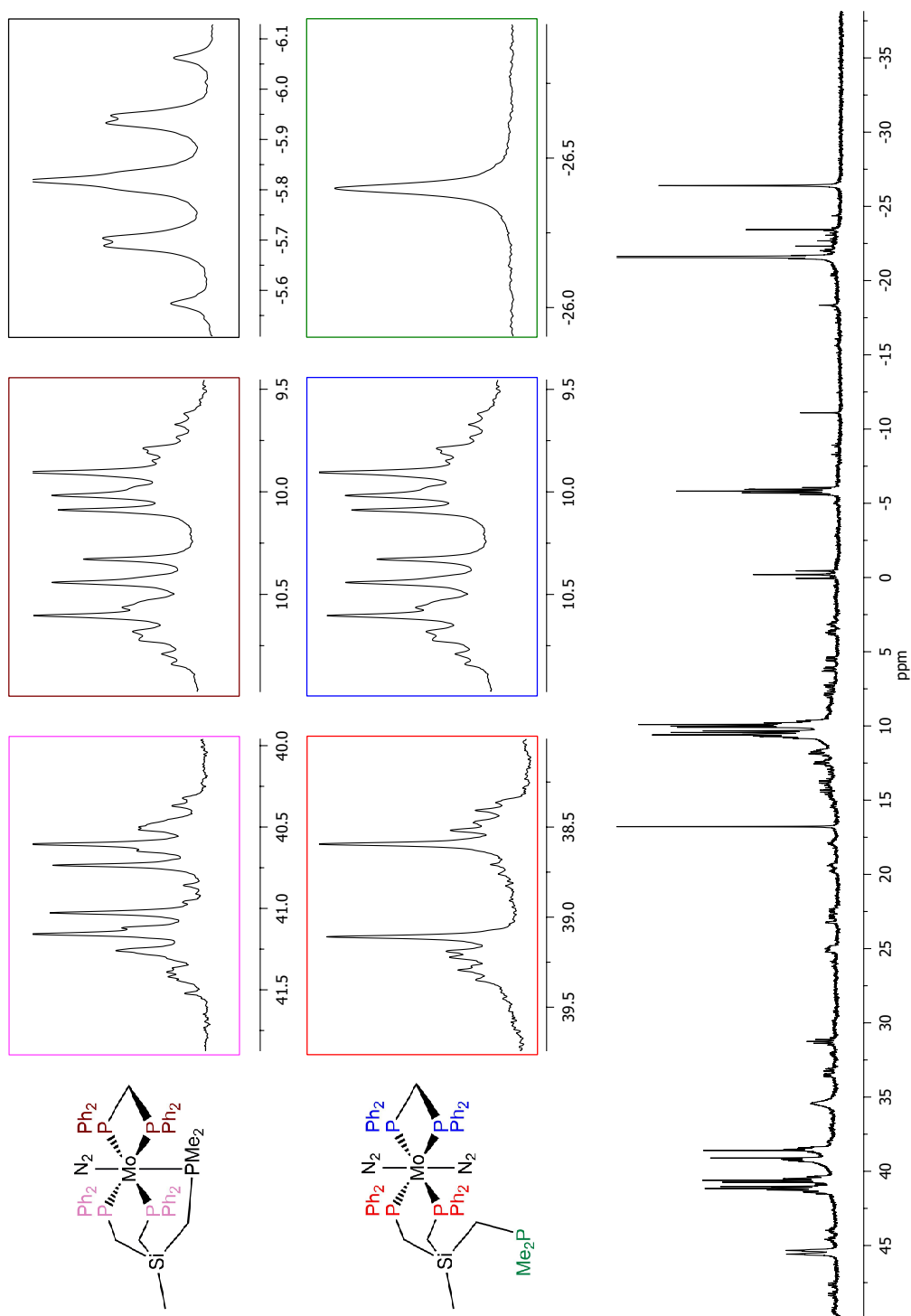


Abbildung A.7.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) nach der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})]$ (**61**) mit dppm als Coligand, gemessen (unten) und mögliche Zuordnungen der Resonanzen zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})(\text{dppm})]$ (**70**) (mittlere Insets) bzw. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{Ph}})(\text{dppm})]$ (**69**, obere Insets).

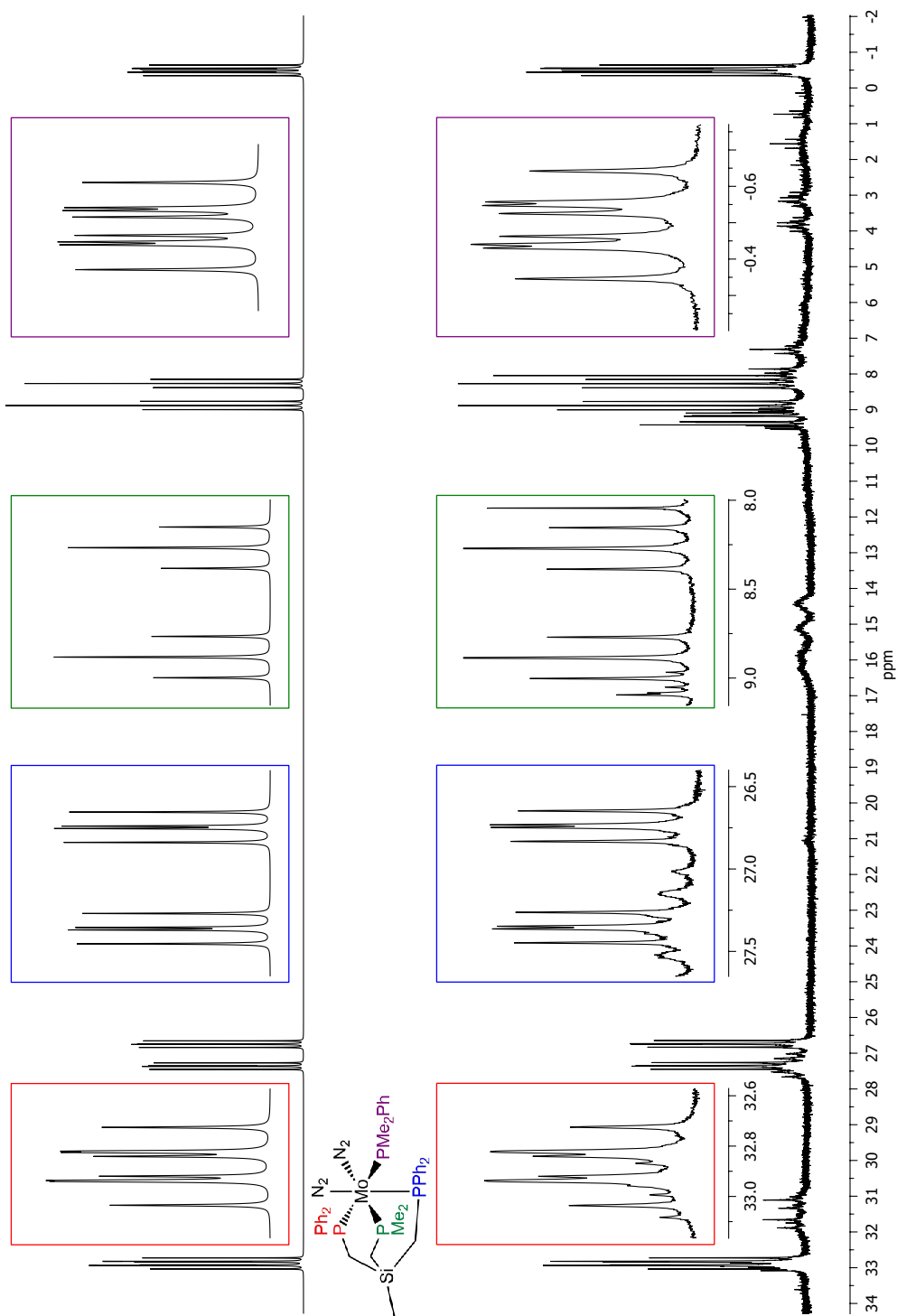


Abbildung A.8.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{SiP}^{\text{Me}}\text{P}^{\text{Ph}})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**71**), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Zuordnung (oben).

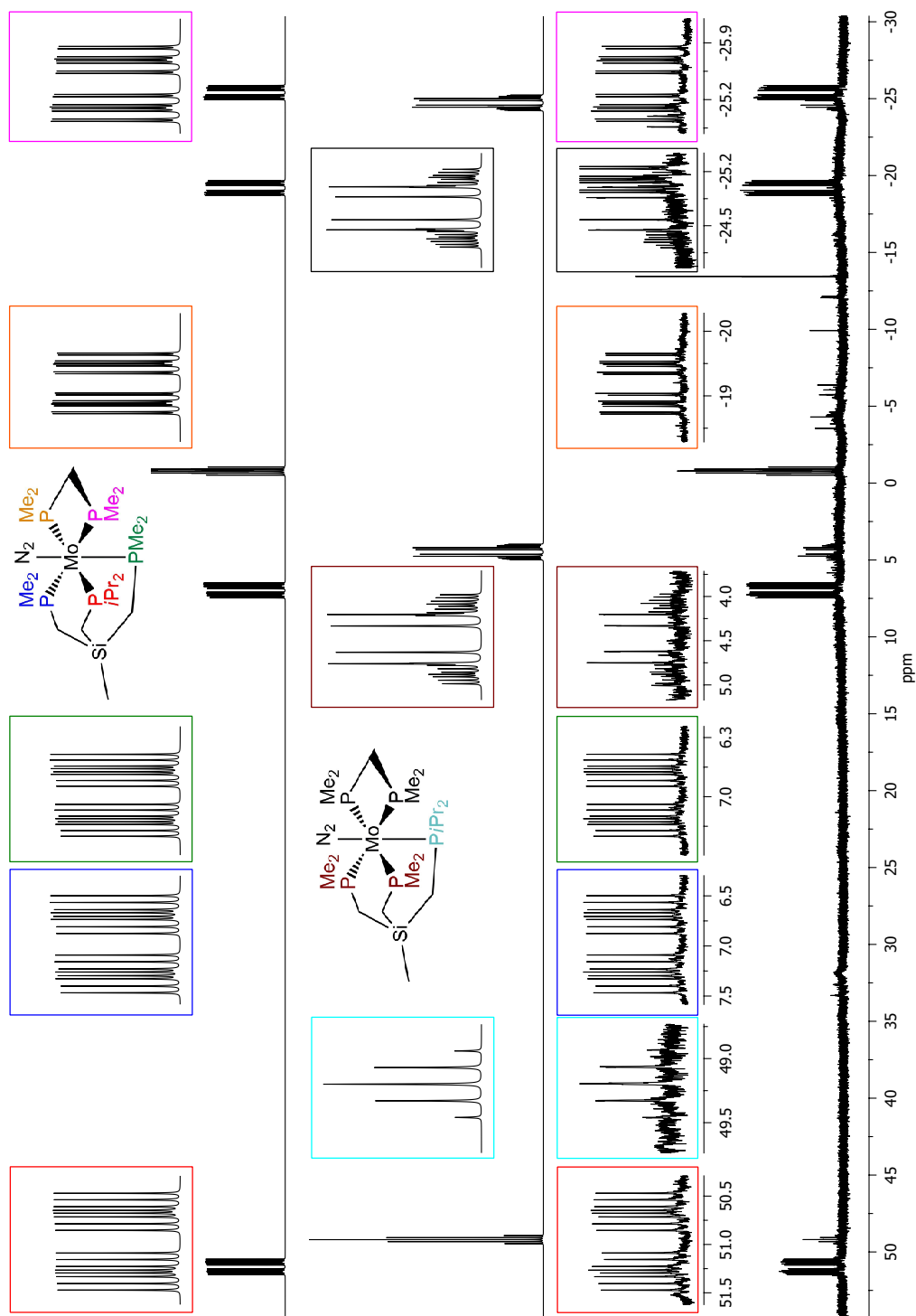


Abbildung A.9.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) nach der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}^{\text{iPr}})]$ (**62**) mit dmpm als Coligand, gemessen (unten), Simulationen der beiden Isomere (mittig und oben) und Zuordnungen (Insets).

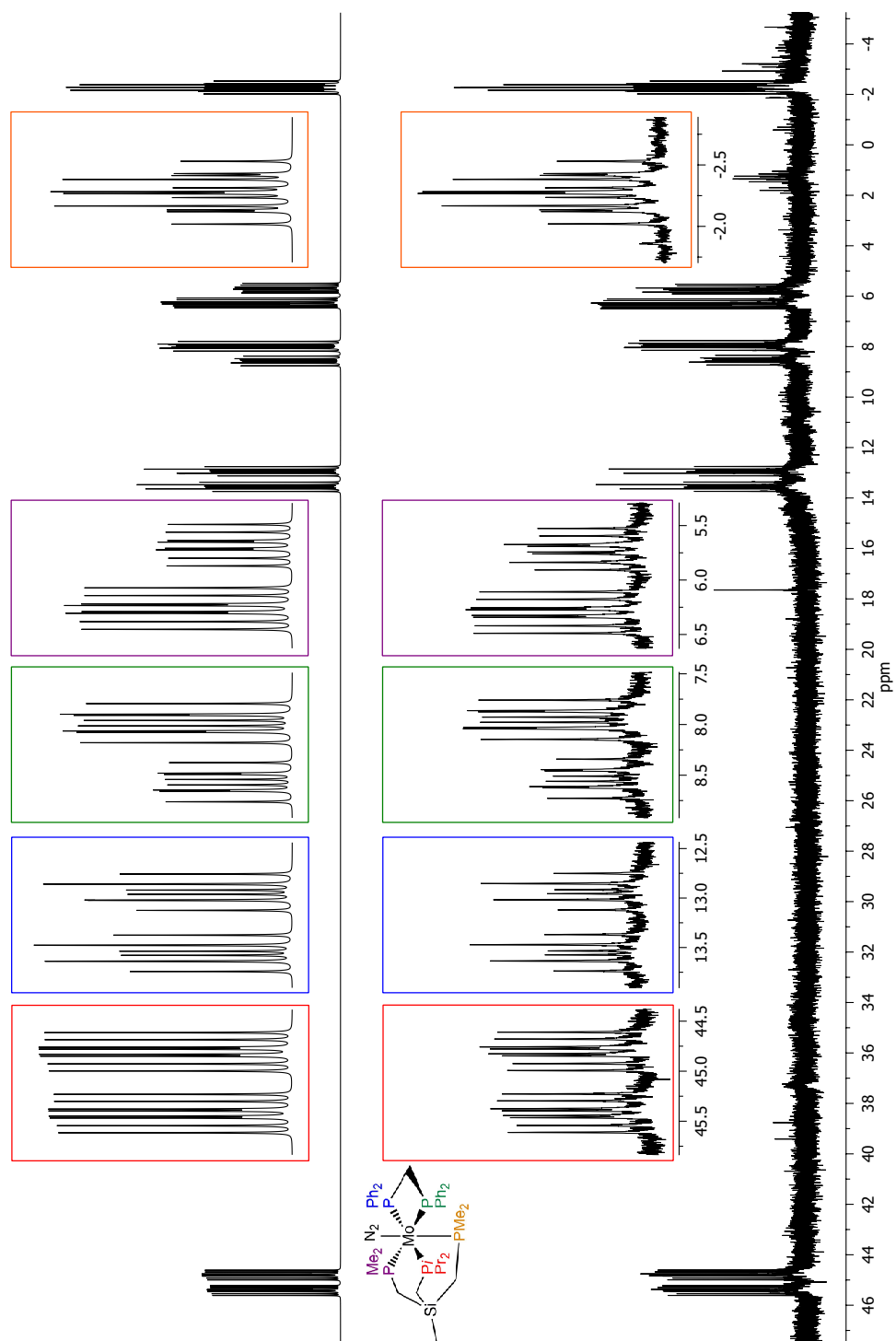


Abbildung A.10.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{P}_2^{\text{iPr}})(\text{dmpm})]$ (74), gemessen (unten), Vergrößerungen (Insets) und Zuordnung (oben).

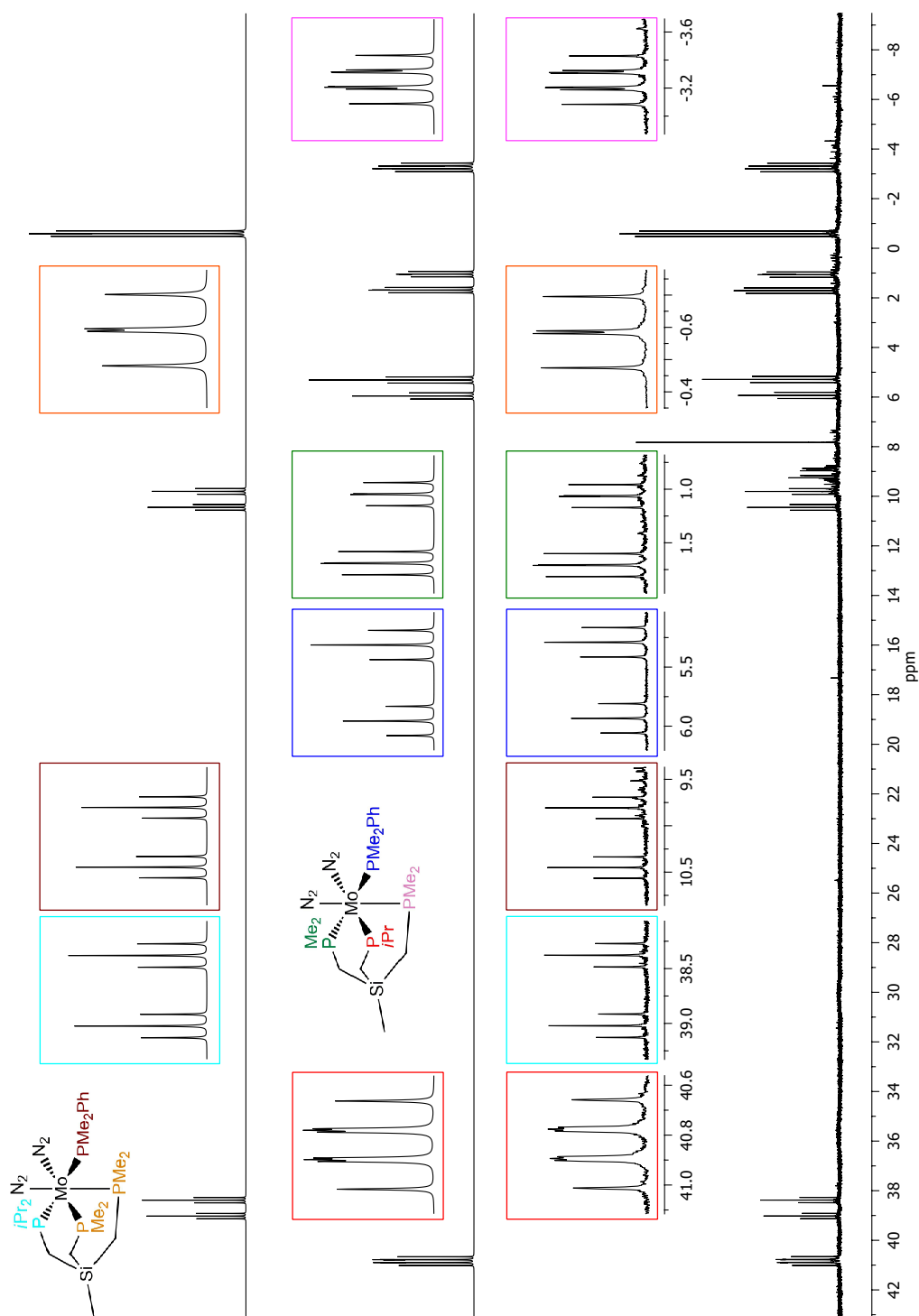
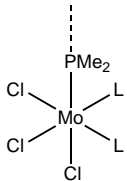
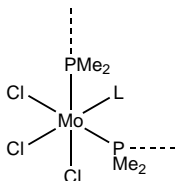


Abbildung A.11.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, C_6D_6 , 300 K) nach der Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}_2}\text{P}^{\text{iPr}})]$ (**62**) mit PMe_2Ph als Coligand, gemessen (unten), Simulationen der beiden Isomere (mittig und oben) und Zuordnungen (Insets).

"MoP]"		$g_{x y z}$	1.9653	1.9633	1.9469
		A(Mo) $_{x y z}$ / MHz	123.9	126.2	124.6
		A(P) $_{x y z}$ / MHz	69.6	70.3	70.0
		Linienbreite / MHz	12.0		
		Gewichtung	1.00		

"MoP ₂]"		$g_{x y z}$	1.9605	1.9554	1.9584
		A(Mo) $_{x y z}$ / MHz	125.3	128.3	128.1
		A(P) $_{x y z}$ / MHz	75.8	73.7	74.8
		Linienbreite / MHz	12.0		
		Gewichtung	0.45		

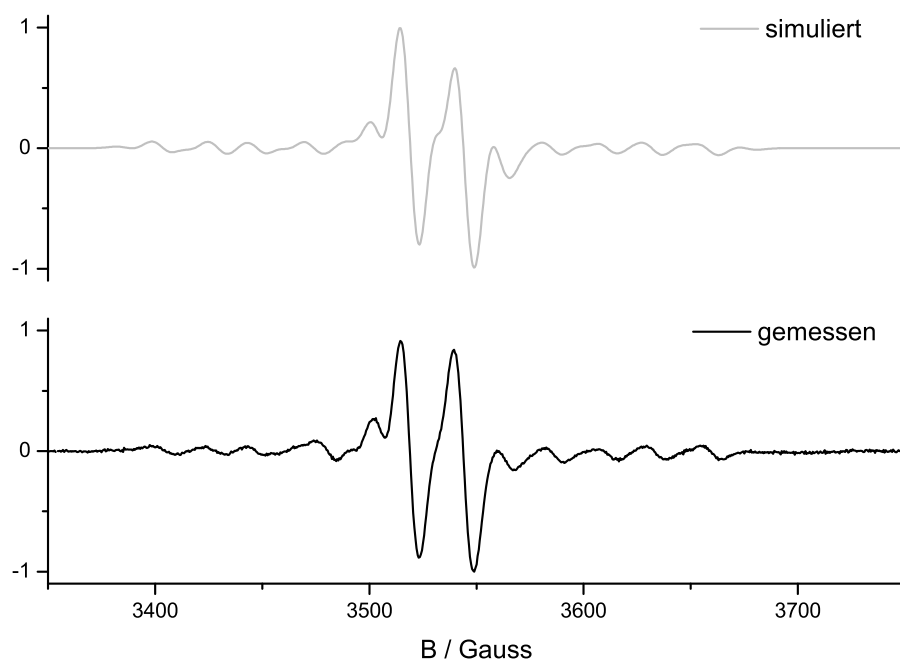


Abbildung A.12.: Simuliertes (grau) und gemessenes (schwarz) EPR-Spektrum des Reaktionsprodukts von SiP_3 und $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$. Die Simulation basiert auf einer 1:0.45 Mischung einer $[\text{MoP}]$ - und $[\text{MoP}_2]$ -Struktur. Es ist nicht auflösbar, ob der SiP_3 -Ligand in einem κ^1 , κ^2 oder κ^3 (verbrückenden) Modus koordiniert. Die freien Koordinationsstellen L in den hypothetischen Strukturvorschlägen (oben links, mitte links) könnten mit THF besetzt sein.

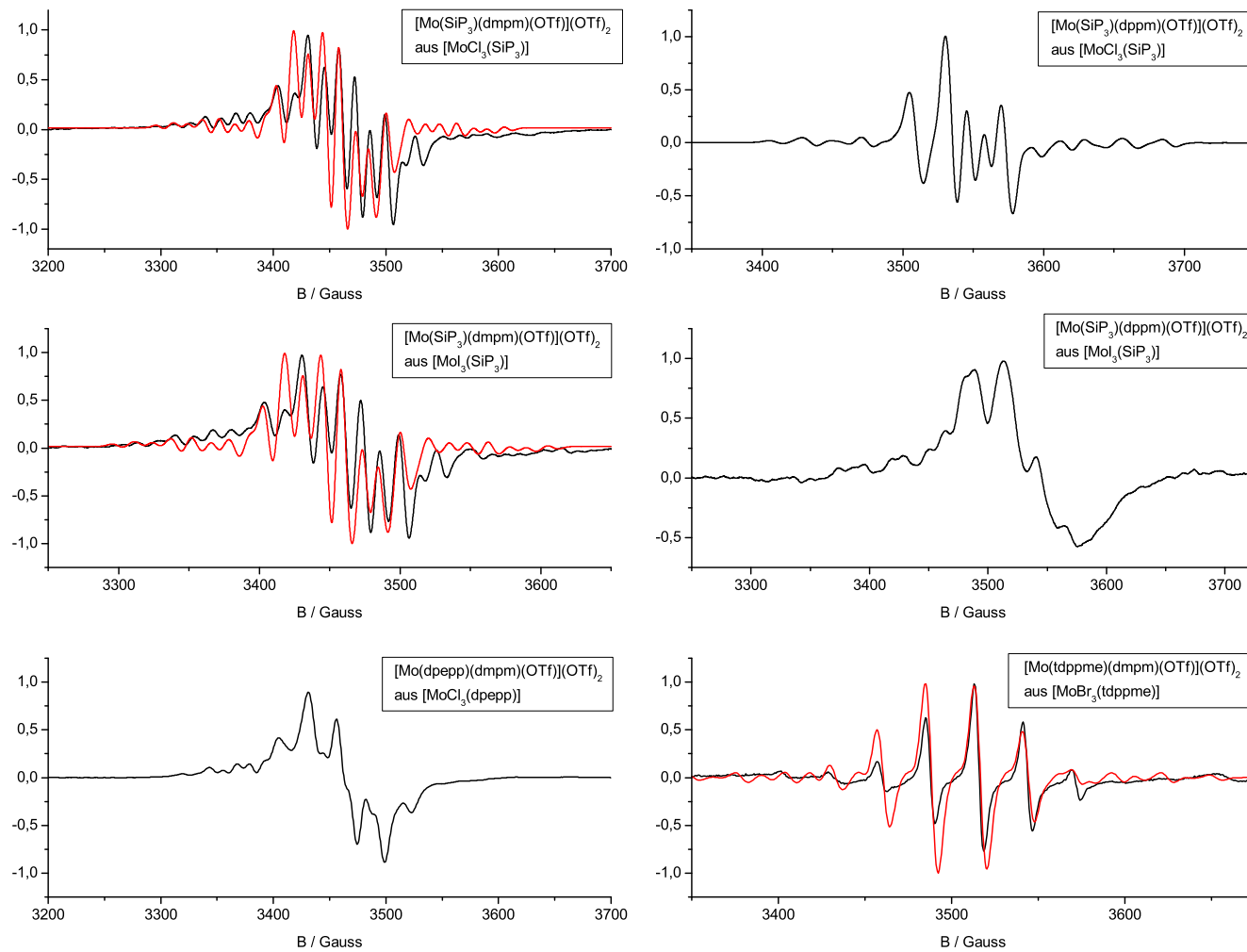


Abbildung A.13.: Normierte EPR-Spektren (schwarz) und wenn erhaltbar Simulationen (rot) von Mo(III)-Triflato-Komplexen.

B. Publikationen und Konferenzbeiträge

B.1. Publikationen

- Dreher, A.; Meyer, S.; Näther, C.; Westphal, A.; Broda, H.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Kurz, P.; Tuzcek, F.
“Reduction and Protonation of Mo(IV) Imido Complexes with depe Coligands. Generation and Reactivity of a $S = \frac{1}{2}$ Mo(III) Alkyl nitrene Intermediate“
Inorg. Chem. **2013**, 52(5), 2335–2352.
- Westphal, A.; Klinkebiel, A.; Berends, H.-M.; Broda, H.; Kurz, P.; Tuzcek, F.
“Electronic Structure and Spectroscopic Properties of Mononuclear Manganese(III) Schiff Base Complexes: A Systematic Study on [Mn(acen)X] Complexes by EPR, UV/Vis and MCD Spectroscopy (X = Hal, NCS)“
Inorg. Chem. **2013**, 52(5), 2372–2387.
- Broda, H.; Hinrichsen, S.; Tuzcek, F.
“Molybdenum(0) dinitrogen complexes with polydentate phosphine ligands for synthetic nitrogen fixation: Geometric and electronic structure contributions to reactivity“
Coord. Chem. Rev. **2013**, 257(2), 587–598.
- Hinrichsen, S.; Broda, H.; Gradert, C.; Söncksen, L.; Tuzcek, F.
“Recent Developments in Synthetic Nitrogen Fixation“
Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem. **2012**, 108(1), 17–47.
- Westphal, A.; Broda, H.; Kurz, P.; Neese, F.; Tuzcek, F.
“MCD Spectrum of the Mo(V) Complex [Mo(O)Cl₃(dppe)]: C-Term Signs and Intensities for Multi-Determinant Excited Doublet States“
Inorg. Chem. **2012**, 51(10), 5748–5763.

- Krahmer, J.; Broda, H.; Näther, C.; Peters, G.; Thimm, W.; Tuczek, F.
“Octahedral Molybdenum(0) Monodinitrogen Complexes Facially Coordinated by the Tripod Ligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethane: Influence of Diphosphine Coligands on the Activation of N₂“
Eur. J. Inorg. Chem. **2011**, (28), 4377–4386.
- Broda, H.; Hinrichsen, S.; Krahmer, J.; Näther, C.; Tuczek, F.
“Molybdenum dinitrogen complexes supported by a silicon-centred tripod ligand and dppm or dmpm: Tuning the activation of N₂“
Dalton. Trans. **2013**, *accepted*.

B.2. Konferenzbeiträge

Posterpräsentationen

- GDCh Wissenschaftsforum, Bremen, **2011**.

Vorträge

- 8. Koordinationschemiker-Treffen, Dortmund, **2012**.

C. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Henning Broda, gemäß der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, dass ich die vorliegende Arbeit unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. F. Tuzek selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Weiterhin habe ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die vorliegende Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Posterbeiträgen und Vorträgen auf verschiedenen Tagungen vorgestellt bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den 2. Oktober 2013

Ein großes Dankeschön...

...gilt zu allererst meinem Doktorvater **Prof. Dr. Felix Tuczek**: Für die Vergabe dieses spannenden und vielfältigen Themas, für das Interesse an meiner Forschung und die Unterstützung, Anregungen und Motivation im Laufe meiner Arbeit.

...geht an **Dr. Jan Kraemer**: Für großartige und freundschaftliche Unterstützung während eines halben Jahrzehnts in der Stickstofffixierung - von den ersten Gehversuchen über die Diplomarbeit bis heute...und für die Aufnahme von knapp 3000 MB feinsten NMR-Spektren.

...geht an **Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jess**: Für das Aufnehmen und Lösen der Kristallstrukturen.

...geht an **Ursula Cornelissen und Stephanie Pehlke**: Für das Messen unzähliger Elementar- und Halogenidanalysen, für das Aufnehmen von IR- und Ramanspektren und Hilfe bei spektroskopischen Fragen.

...geht an **Frau Ofterdinger**: Für das Aufnehmen diverser NMR-Spektren.

...geht an **Prof. Dr. Philipp Kurz**: Für fachlichen Rat auf so vielen Gebieten und vor allem das Großziehen unseres EPR-Pflänzchens.

...geht an **Anne und Hansi**: Für Unterstützung auf den Gebieten EPR-Spektroskopie und EPR-Simulationen.

...geht an **Maren Rasmussen, Henning Lüthmann und Klaus Kleinert**: Für das Anfertigen der Magnetmessungen und Unterstützung im Laboralltag.

...geht an meine Schreibtischnachbarn **Bettina, Christian, Friedi, Sven und Wulf**, an die N₂-Kollegen **Ann-Christin, Finn, Ludger, Svea und Thomas** und an die gesamte Arbeitsgruppe: Für die schöne Arbeitsatmosphäre, das Bewältigen des Laboralltags, das Lösen diverser synthetischer und spektroskopischer Probleme und die vielen Aktivitäten, nicht nur in der Uni.

...geht herzlichst an meine Familie
an **Jens**
an **Annika**. Für alles.