

N-Heterozyklische Carbene  
in der molybdänbasierten  
synthetischen Stickstofffixierung:  
Synthetische, spektroskopische und  
theoretische Untersuchungen

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

vorgelegt von

Christian Gradert

Kiel, 2014



Referent: Prof. Dr. F. Tuczek

Koreferent: Prof. Dr. C. Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.2014

Zum Druck genehmigt: 22.10.2014

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



*„An inconvenience is only an adventure  
wrongly considered.“*

G.K. Chesterton (1874 – 1936)



# Kurzdarstellung

Die Erforschung von unterschiedlichen Szenarien der biologischen und synthetischen Stickstofffixierung - die katalytische Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak unter milden Bedingungen - ist ein faszinierendes und herausforderndes Forschungsfeld der modernen Übergangsmetall- und bioanorganischen Chemie. Obgleich einige Komplexe bekannt sind, die die komplette Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak herbeiführen können, zeigen diese Systeme noch immer eine geringe oder substöchiometrische katalytische Aktivität. Motiviert durch den Erfolg der relativ neuen Ligandenklasse der NHCs (NHC = N-heterozyklische Carbene) im Bereich der katalytischen Koordinationschemie und dem biomimetischen Aspekt eines Kohlenstoffdonors wird in der vorliegenden Arbeit eine mögliche Anwendung dieser stark aktivierenden Ligandenklasse in der molybdänbasierten synthetischen Stickstofffixierung untersucht.

Da bislang von keinen Molybdänkomplexen mit gemischten NHC/Phosphin-Liganden berichtet wurde, wurden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit Molybdän-Carbonylkomplexe mit gemischten imidazol- und benzimidazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden dargestellt. Spektroskopische Untersuchungen und begleitende DFT-Rechnungen führten zu einer genauen Beschreibung der bisher wenig untersuchten Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde anhand von DFT-Rechnungen untersucht, ob eine katalytische Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> an einem Molybdänkomplex mit einem NHC-basierten P<sub>4</sub>C-Ligandensystem möglich ist. Im Rahmen der quantenchemischen Untersuchungen konnte ein Zyklus mit 14 Intermediaten formuliert und gezeigt werden, dass eine freiwillige katalytische Umsetzung unter Einsatz von Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und Lutidinium als Protonenquelle theoretisch durchführbar ist.

Die Synthese der ersten Molybdän-Distickstoffkomplexe mit einem Kohlenstoffdonorliganden konnte im letzten Teil dieser Arbeit durch Einsatz des literaturbekannten Liganden PCP (1,3-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)-imidazol-2-yliden) verwirklicht werden. Die N<sub>2</sub>-Komplexe *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] und *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP)(dmpm)] stellen die bislang am stärksten aktivierten Molybdän-Distickstoffkomplexe dar, weisen jedoch eine hohe thermische Instabilität auf. Nachfolgend konnte durch den Einsatz von Trimethylphosphit-Coliganden die Synthese des bei Raumtemperatur stabilen Distickstoffkomplexes [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] verwirklicht werden.

Die Auswirkungen der NHC-Liganden in den untersuchten Systemen werden diskutiert und Rückschlüsse auf den Gesamtkontext der synthetischen und biologischen Stickstofffixierung gezogen.



# Abstract

The exploration of different scenarios of synthetic nitrogen fixation - the conversion of dinitrogen to ammonia under ambient conditions - is a fascinating and challenging research area of modern transition metal and bioinorganic chemistry. But even though there are a few known complexes which mediate the full conversion of dinitrogen to ammonia, these systems are still of low or substoichiometric catalytic activity. Motivated by the success of the relatively new ligand class of NHCs (NHCs = N-heterocyclic carbenes) in the area of catalytic coordination chemistry and by the biomimetic aspect of a carbondonor, in this thesis a possible implementation of this strongly activating class of ligands in molybdenum-based synthetic nitrogen fixation is investigated.

Due to the fact, that no molybdenum complexes carrying mixed NHC/phosphine ligands have been reported to date, molybdenum carbonyl complexes with mixed imidazole- and benzimidazole-based NHC/phosphine ligands have been synthesized in the first part of this thesis. Spectroscopic investigations and associated DFT-calculations led to an exact description of the so far insufficient analyzed Mo-C<sub>NHC</sub>-bond.

In the second part of this thesis it has been investigated on the basis of DFT-calculations, whether a catalytic conversion of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> at a molybdenum complex with a NHC based P<sub>4</sub>C ligandsystem is feasible. In the context of the quantumchemical investigations a cycle with 14 intermediates could be formulated and it could be shown, that a voluntarily catalytic conversion by using decamethylchromocene as a reduction agent and lutidinium as a proton source is theoretically possible.

In the last part of this thesis the synthesis of the first molybdenum dinitrogen complexes with a carbondonor ligand could be achieved by the use of the literature known PCP-ligand (1,3-bis(2-diphenylphosphinoethyl)-imidazol-2-ylidene). The N<sub>2</sub>-complexes *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] and *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP)(dmpm)] illustrate the strongest activated molybdenum-dinitrogencomplexes to date, however they exhibit a strong thermal instability. Subsequently synthesis of the N<sub>2</sub>-complex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], which is stable at roomtemperature, could be achieved by the use of trimethylphosphite.

The effects of the NHC ligands in the investigated systems are discussed and conclusions to the overall context of synthetic und biological nitrogen fixation are drawn.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Biologische Stickstofffixierung . . . . .	2
1.1.1. Die Nitrogenase . . . . .	2
1.1.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor . . . . .	3
1.1.3. Der Mechanismus der Nitrogenase . . . . .	5
1.2. Industrielle Stickstofffixierung . . . . .	7
1.2.1. Das Haber-Bosch-Verfahren . . . . .	7
<b>2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Motivation</b>	<b>11</b>
2.1. Die synthetische Stickstofffixierung . . . . .	11
2.1.1. N <sub>2</sub> in der Koordinationschemie . . . . .	11
2.1.2. Der Chatt-Zyklus . . . . .	13
2.1.3. Der Schrock Zyklus . . . . .	15
2.1.4. Das Nishibayashi-System . . . . .	17
2.1.5. Eisenhaltige Systeme . . . . .	18
2.1.6. Die Entwicklung neuer katalytischer Systeme im Arbeitskreis Tuczek	20
2.2. <i>N</i> -Heterocyclische Carbene (NHC) . . . . .	24
2.3. Motivation . . . . .	27
<b>3. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit NHC/Phosphin-Liganden</b>	<b>29</b>
3.1. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit Phosphin- und Phosphit-Liganden .	30
3.2. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit imidazolbasierten NHC/Phosphin-	
Liganden . . . . .	32
3.2.1. Ligandensynthesen . . . . .	32
3.2.2. Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe . . . . .	34
3.2.3. Schwingungsspektroskopie . . . . .	35
3.2.4. Kristallstruktur von <i>fac</i> -[Mo(CO) <sub>3</sub> (PCP)] . . . . .	40
3.2.5. Kristallstruktur von [Mo(CO) <sub>4</sub> (CC)] . . . . .	43

3.2.6.	DFT-Rechnungen . . . . .	46
3.2.7.	NMR-Spektroskopie . . . . .	52
3.3.	Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit benzimidazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden . . . . .	63
3.3.1.	Ligandensynthesen . . . . .	63
3.3.2.	Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe . . . . .	66
3.3.3.	Schwingungsspektroskopie . . . . .	67
3.3.4.	Kristallstruktur von <i>fac</i> -[Mo(CO) <sub>3</sub> (DMBenzPCP)] . . . . .	70
3.3.5.	Kristallstruktur von [Mo(CO) <sub>4</sub> (BenzCC)] . . . . .	74
3.3.6.	DFT-Rechnungen . . . . .	77
3.3.7.	NMR Spektroskopie . . . . .	80
3.4.	Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit triazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden . . . . .	83
3.4.1.	Ligandensynthesen . . . . .	83
3.4.2.	Synthese der Carbonylkomplexe . . . . .	86
3.4.3.	Schwingungsspektroskopie . . . . .	87
3.4.4.	DFT-Rechnungen . . . . .	89
3.4.5.	NMR-Spektroskopie . . . . .	91
3.5.	4,5-Dichlorimidazolbasierte NHC/Phosphin-Liganden . . . . .	93
3.5.1.	Ligandensynthesen . . . . .	93
3.6.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	99
<b>4.</b>	<b>Quantenchemische Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub></b>	<b>103</b>
4.0.1.	Ligandendesign . . . . .	104
4.0.2.	Allgemeiner Katalysezyklus . . . . .	105
4.1.	P <sub>4</sub> C-System mit Arylphosphinen (Zyklus A) . . . . .	108
4.2.	P <sub>4</sub> C-System mit Phosphiten (Zyklus B) . . . . .	114
4.3.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	120
<b>5.</b>	<b>Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe mit NHC-Liganden</b>	<b>123</b>
5.1.	Syntheseroute über Mo(III)-Vorstufen mit Phosphincoliganden . . . . .	125
5.1.1.	Synthese der [Mo(III)X <sub>3</sub> (PCP)]-Verbindungen . . . . .	125
5.1.2.	Messung der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	126
5.1.3.	Kristallstruktur von <i>mer</i> -[MoCl <sub>3</sub> (PCP)] . . . . .	127
5.1.4.	Schwingungsspektroskopie der [Mo(III)X <sub>3</sub> (PCP)]-Verbindungen .	132

5.1.5.	Reduktion der $[\text{MoX}_3(\text{PCP})]$ -Verbindungen unter Zugabe von Phosphinen . . . . .	133
5.2.	Syntheseroute über Mo(0)-Bisdistickstoffvorstufen mit Phosphincoliganden	135
5.2.1.	Synthese der Bisdistickstoffvorstufen . . . . .	135
5.2.2.	Schwingungsspektroskopie der Bisdistickstoffvorstufen . . . . .	136
5.2.3.	NMR-Spektroskopie der Bisdistickstoffvorstufen . . . . .	138
5.2.4.	Umsetzungen der Bisdistickstoffvorstufen mit CP . . . . .	138
5.2.5.	Umsetzungen der Bisdistickstoffvorstufen mit PCP . . . . .	140
5.3.	Syntheseroute über Mo(0)-Bisdistickstoffvorstufen mit Phosphitcoliganden	149
5.3.1.	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ mit Trimethylphosphit . . .	149
5.3.2.	Kristallstruktur von <i>trans,trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ .	150
5.3.3.	Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ .	153
5.3.4.	NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ . . . .	154
5.3.5.	Reaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ mit PCP . . . . .	158
5.4.	Syntheseroute über Mo(III)-Vorstufen mit Phosphitcoliganden . . . . .	160
5.4.1.	Natriumamalgamreduktion unter Zugabe eines Überschusses an Trimethylphosphit . . . . .	161
5.4.2.	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$ . . . . .	161
5.4.3.	DFT-Berechnungen zu $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$ . . . . .	166
5.4.4.	Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$ .	169
5.4.5.	NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$ . . . .	170
5.4.6.	Natriumamalgamreduktion mit einem Mangel an Trimethylphosphit	172
5.4.7.	Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ . . . . .	173
5.4.8.	NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ . . . . .	174
5.4.9.	DFT-Rechnungen zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ . . . . .	176
5.4.10.	Natriumamalgamreduktion unter Zugabe sonstiger Phosphitliganden . . . . .	178
5.4.11.	Derivatisierungsversuche von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ . . . . .	179
5.4.12.	Umsetzung von $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ mit Trimethylphosphit . . . . .	185
5.5.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	190
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>195</b>
6.1.	Zusammenfassung . . . . .	195
6.1.1.	Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit NHC/Phosphin-Liganden . . .	195

6.1.2.	Quantenmechanische Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von N <sub>2</sub> zu NH <sub>3</sub> . . . . .	196
6.1.3.	Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe mit NHC-Liganden . . . . .	197
6.1.4.	Schlussfolgerung . . . . .	198
6.2.	Ausblick . . . . .	199
6.2.1.	Pentapodale Liganden mit P <sub>4</sub> C-Design . . . . .	199
6.2.2.	Eisenbasierte Stickstofffixierung . . . . .	200
<b>7.</b>	<b>Synthesen</b>	<b>201</b>
7.1.	Allgemein . . . . .	201
7.2.	Liganden basierend auf Imidazol . . . . .	202
7.2.1.	1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-iodid . . . . .	202
7.2.2.	CP*HI . . . . .	203
7.2.3.	EtImEtCl*HCl . . . . .	204
7.2.4.	CP*HCl . . . . .	204
7.2.5.	ImEtCl . . . . .	205
7.2.6.	Im(EtCl) <sub>2</sub> *HCl . . . . .	206
7.2.7.	PCP*HCl . . . . .	207
7.2.8.	CC*2HI . . . . .	208
7.3.	Liganden basierend auf Benzimidazol und 5,6-Dimethylbenzimidazol . . .	209
7.3.1.	AAV 1: 1-Chlorethylierung von Benzimidazol-Derivaten . . . . .	209
7.3.2.	AAV 2: 1-Ethylierung von Benzimidazol-Derivaten . . . . .	211
7.3.3.	AAV 3: N-Quarternisierung von Benzimidazol-Derivaten . . . . .	213
7.3.4.	AAV 4: Phosphonierung der Benzimidazolium-Salze . . . . .	215
7.3.5.	AAV 5: Synthese der Bisbenzimidazoliums Salze . . . . .	218
7.4.	Liganden basierend auf 4,5-Dichlorimidazol und 1,2,4-Triazol . . . . .	220
7.4.1.	AAV 6: 1-Alkylierung von 4,5-Dichlorimidazol . . . . .	220
7.4.2.	TriMeTri . . . . .	221
7.4.3.	TriazolCC*2HBr Typ A . . . . .	222
7.4.4.	TriEt . . . . .	223
7.4.5.	TriazolCC*2HI Typ B . . . . .	224
7.4.6.	TriEtCl . . . . .	224
7.5.	Synthese der Molybdän-Carbonyl-Komplexe . . . . .	225
7.5.1.	AAV 7: [Mo(CO) <sub>4</sub> (dppp)], [Mo(CO) <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] & [Mo(CO) <sub>4</sub> (P(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . . . .	225

7.5.2.	AAV 8: $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$ & $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$ . . . . .	227
7.5.3.	AAV 9: $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$ & $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ . . . . .	229
7.5.4.	AAV 10: $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$ TypA & $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$ TypB . . . . .	230
7.5.5.	AAV 11: $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$ & $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$ . . . . .	232
7.5.6.	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$ . . . . .	234
7.5.7.	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dpepp})]$ . . . . .	236
7.6.	Synthese der Molybdän-(III)-Komplexe . . . . .	237
7.6.1.	AAV 12: $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$ , $[\text{MoBr}_3(\text{PCP})]$ , $[\text{MoI}_3(\text{PCP})]$ & $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$ . . . . .	237
7.6.2.	$[\text{Mo}(\text{Cl})_3(\text{dpepp})]$ . . . . .	239
7.7.	Synthese der Molybdän-Distickstoff-Komplexe . . . . .	240
7.7.1.	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ . . . . .	240
7.7.2.	AAV 13: $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ & $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ . . . . .	241
7.7.3.	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ . . . . .	243
7.7.4.	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ . . . . .	244
7.7.5.	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{dmpm})]$ . . . . .	245
7.7.6.	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ . . . . .	246
7.8.	Sonstige Komplex-Synthesen . . . . .	247
7.8.1.	$[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$ . . . . .	247
7.8.2.	$[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ . . . . .	248
7.8.3.	$[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]-\text{AlMe}_3$ . . . . .	249

## 8. Geräte und Methoden 251

8.1.	Spektroskopische Methoden . . . . .	251
8.1.1.	NMR-Spektroskopie . . . . .	251
8.1.2.	Schwingungsspektroskopie . . . . .	251
8.1.3.	Elementaranalysen . . . . .	252
8.2.	Kristallstrukturbestimmungen . . . . .	252
8.3.	Magnetische Messungen . . . . .	252
8.4.	DFT . . . . .	252

## Literaturverzeichnis 252

<b>A. Kristallographischer Anhang</b>	<b>263</b>
A.1. <i>Fac</i> -[Mo(CO) <sub>3</sub> (PCP)] . . . . .	263
A.2. <i>Fac</i> -[Mo(CO) <sub>3</sub> (DMBenzPCP)] . . . . .	269
A.3. [Mo(CO) <sub>4</sub> (CC)] . . . . .	275
A.4. [Mo(CO) <sub>4</sub> (BenzCC)] . . . . .	278
A.5. <i>Mer</i> -[MoCl <sub>3</sub> (PCP)] . . . . .	283
A.6. <i>Trans,trans</i> -[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] . . . . .	296
A.7. <i>Mer</i> -[Mo(PCP)(POMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PO(OMe)))] . . . . .	302
<b>B. Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf</b>	<b>311</b>
B.1. Publikationsliste . . . . .	311
B.2. Tagungsbeiträge . . . . .	313
B.3. Lebenslauf . . . . .	314

# Kapitel 1.

## Einleitung

Mit einem Anteil von 78% ist Stickstoff nicht nur Hauptbestandteil der Atmosphäre, sondern auch Baustein von Aminosäuren, Proteinen und Nucleinsäuren und somit unabdingbar für jedes uns bekannte Leben. Aufgrund der hohen Stabilität der Dreifachbindung (siehe unten) ist Stickstoff allerdings inert für fast alle biochemischen und technischen Prozesse. Nur wenige Organismen sind in der Lage den Stickstoff zu fixieren und für die Umwelt nutzbar zu machen.

Im Stickstoffkreislauf, in welchem der Stickstoff biochemisch umgewandelt und auf die verschiedenen Bereiche des Ökosystems verteilt wird, wandeln diese Mikroorganismen Stickstoff in Ammoniumionen um. Nach der Fixierung erfolgt die Nitrifizierung, bei welcher Ammoniumionen bzw. Ammoniak in Nitrate und Nitrite umgewandelt und somit für Pflanzen zugänglich gemacht werden. Die somit entstandene stickstoffhaltige Biomasse kann nun durch Primär- und Sekundärkonsumenten aufgenommen und schließlich wieder in reduzierter Form als Ammoniumverbindungen oder Harnstoff ausgeschieden werden. Neben der Umsetzung durch Pflanzen und Tiere können auch einige Bakterien unter anoxischen Bedingungen Nitrat und Nitrit als Oxidationsmittel für organische Stoffe oder Wasserstoff nutzen und auf diese Weise Energie gewinnen.

Das Distickstoffmolekül ist aufgrund seiner Dreifachbindung und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie (225 kcal/mol) besonders inert. Grund für die besondere Reaktionsträgheit des Stickstoffs ist dabei vor allem die hohe Energie, die aufgewandt werden muss um die erste Bindung zu brechen; dies stellt den Unterschied zu isoelektronischen Molekülen wie z.B. Acetylen dar. Der entscheidende Schritt bei der Aktivierung ist somit das Polarisieren, Schwächen oder gar Brechen der ersten Bindung. Bei allen bekannten Fixierungsmethoden (außer der Spaltung durch Strahlung) ist ein Katalysator nötig, der diese Aufgabe übernimmt.

Die Stickstofffixierung kann auf atmosphärischem, enzymatischem, technischem als

auch synthetischem Wege geschehen. In der atmosphärische Fixierung können sich Stickstoff und Sauerstoff miteinander zu Nitraten verbinden und mit Niederschlägen auf die Erdoberfläche gelangen, dies geschieht durch den Einfluss hoher Energie, wie z.B. durch Blitze und kosmische Strahlung. Die atmosphärische Stickstofffixierung stellt dabei den geringsten Beitrag des auf der Erde fixierten Stickstoffs dar. Die biologische und technische Stickstofffixierung sind von weitaus höherer Bedeutung und werden in den nachfolgenden Unterkapiteln erläutert. <sup>[1]</sup>

## 1.1. Biologische Stickstofffixierung

Die biologische Stickstofffixierung findet durch Bakterien statt, die den Enzymkomplex Nitrogenase enthalten. Das Enzym Nitrogenase katalysiert die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak nach folgender Reaktionsgleichung: <sup>[2]</sup>



Man unterscheidet bei den nitrogenasehaltigen Bakterien zwischen den in Symbiose und den frei lebenden Bakterien, bekannte frei lebende Vertreter sind u.a. die Bakterien *Azotobacter vinelandii* (aerob lebend) und *Clostridium pasteurianum* (strikt anaerob). Die in den gemäßigten Breiten am meisten verbreiteten stickstofffixierenden Bakterien sind die Knöllchenbakterien (Rhizobien) der Leguminosen (Bohnen, Klee und Lupinen). Die Bakterien leben in Symbiose mit Pflanzen, welche eine besonders hohe Photosyntheseaktivität besitzen und somit überschüssige Energie (in Form von ATP) an die Bakterien weitergeben können. Die Energiezufuhr und der Abtransport der Reaktionsprodukte geschehen dabei durch ein spezielles Gefäßsystem des Wirts.

### 1.1.1. Die Nitrogenase

Die Nitrogenase arbeitet nur bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen und hat an der Luft eine Halbwertszeit von circa zehn Minuten. Aufgrund dessen haben die Bakterien Schutzmechanismen, wie zum Beispiel dicke Schleimkapseln oder besonders dickwandige Zellen, die das empfindliche Zentrum vor Sauerstoffeindringen schützen. Bakterien, die überdies oxygene Photosynthese betreiben, trennen die stickstofffixierenden Zellen zusätzlich räumlich von Sauerstoff freisetzenden Zellen ab oder sie assimilieren Stickstoff nur nachts, wenn die Lichtreaktion der Photosynthese ruht.

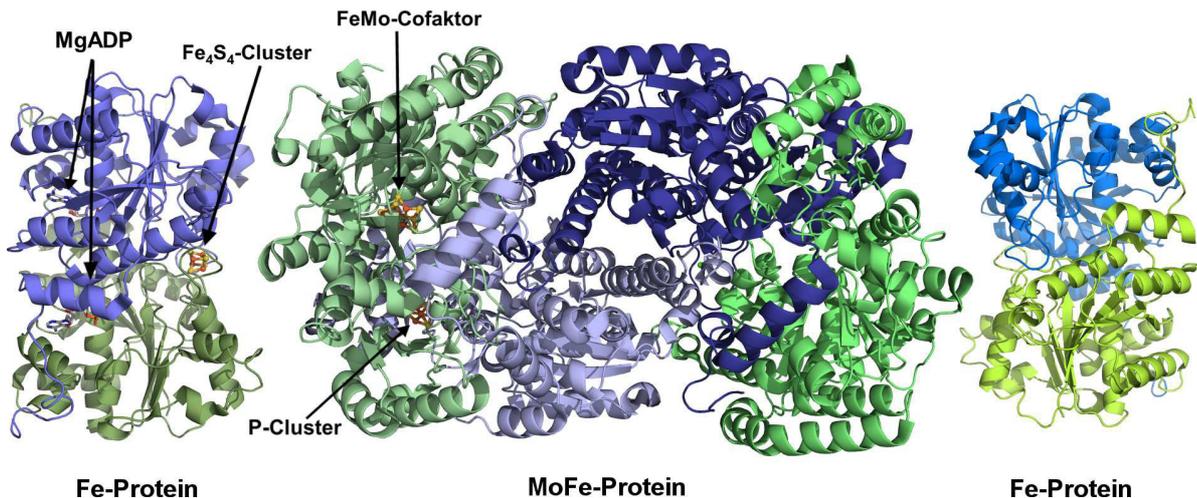


Abbildung 1.1.: Bändermodell des Nitrogenase-ATP-Komplexes aus dem Bakterium *Azotobacter Vinelandii* mit dem Mo-Fe-Protein (mitte) und dem Fe-Protein (außen). [8-11]

Die Erkenntnisse über die Struktur der Nitrogenase sind durch molekularbiologische Methoden und die Röntgenstrukturanalyse des Nitrogenase-ATP-Komplexes weit vorangetrieben worden. [3,4]

Das Enzym Nitrogenase (s. Abb. 1.1) besteht aus zwei Untereinheiten: einem eisenhaltigen Protein aus der Klasse der Ferredoxine und einem MoFe-Protein. Das Fe-Protein weist eine  $\alpha_2$ -Struktur auf und besteht aus zwei, durch je vier Cystein koordinierte, [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] Untereinheiten. Es besitzt eine MgATP Bindestelle und dient in der Nitrogenase als Elektronentransferprotein, welches in seinem Elektron-Redoxzyklus die Oxidationsstufen 0, +I und +II durchläuft. Das MoFe-Protein besitzt eine  $[\alpha\beta]_2$ -Struktur mit zwei identischen  $\alpha\beta$ -Metallclustern, welche wiederum je zwei unterschiedliche Metallcluster tragen: den P-Cluster und den FeMo-Cofaktor, diese haben einen Abstand von ca. 190 pm. Der P-Cluster besteht aus sieben Schwefel- und acht Eisenatomen und ist über jeweils drei Cysteinreste an die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten gebunden. Die Funktion des P-Clusters ist noch nicht vollständig geklärt, jedoch wird davon ausgegangen, dass er im Elektronentransfer zwischen dem Fe-Protein und dem FeMo-Cofaktor eine wichtige Rolle spielt. [2,5-8]

### 1.1.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor

Der Eisen-Molybdän-Cofaktor (s. Abb. 1.2) stellt das reaktive Zentrum des Enzyms Nitrogenase dar. Der FeMoco besteht aus sieben vierfach koordinierten Eisenatomen und

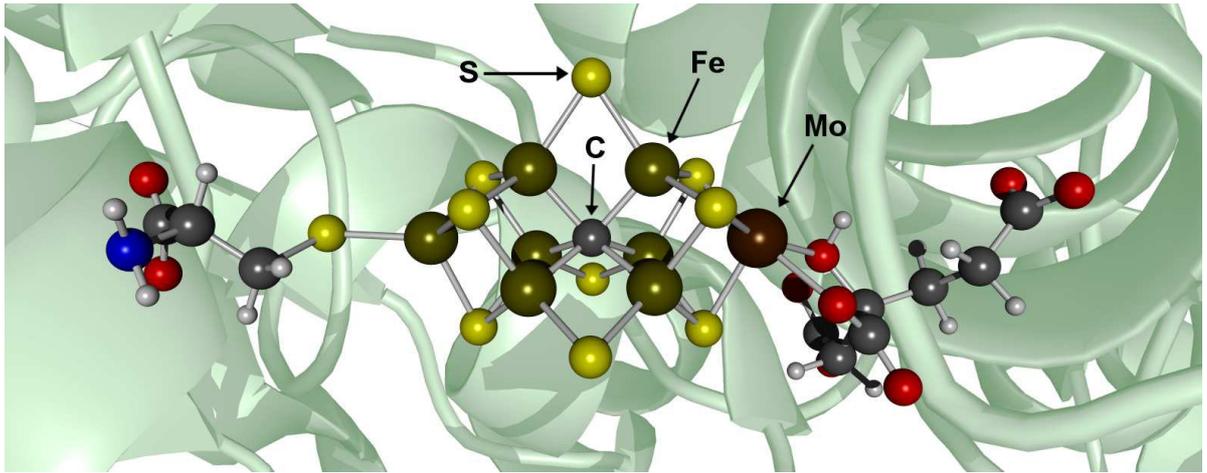


Abbildung 1.2.: Kristallstruktur von Spatzal *et al.* des FeMo-Cofaktors mit zentralem Carbid-Kohlenstoffatom, Cystein, Histidin und Homocitrat. <sup>[9]</sup>

einem sechsfach koordinierten Molybdänatom. Vier dieser Eisenatome spannen zusammen mit drei  $\mu^3$ -S-Brücken und einem Kohlenstoffatom einen Kubus mit der Summenformel  $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}$  auf, das Kohlenstoffatom stellt überdies eine Brücke zu einem weiteren molybdänhaltigen Kubus mit der Summenformel  $\text{Fe}_3\text{MoS}_3\text{C}$  dar. Beide Kuben sind neben dem Kohlenstoffatom über drei  $\mu$ -Schwefelbrücken an den Eisenatomen verknüpft. An das endständige Molybdänatom ist ein Histidin 422 und Homocitrat gebunden, am endständigen Eisen des  $\text{Fe}_4\text{S}_3\text{C}$ -Kubus befindet sich ein Cystein 275. <sup>[9,11]</sup>

Dass es sich bei dem zentralen Atom um einen in biologischen Systemen äußerst seltenen Carbidkohlenstoff handelt, konnte erst im Jahre 2011 durch eine hoch aufgelöste Kristallstruktur, Röntgenemissionsspektroskopie und ENDOR/ESEEM-Messungen eindeutig aufgeklärt werden. <sup>[9,11]</sup> Obgleich die Rolle dieses zentralen Kohlenstoffatoms im Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung noch immer ungeklärt ist, konnte mittlerweile erforscht werden, wie der Kohlenstoff in den FeMoco gelangt. Durch radioisotopische Markierungsexperimente gelang es Wiig *et al.* nachzuweisen, dass der Carbidkohlenstoff aus der Methylgruppe des S-Adenosylmethionin (SAM) stammt und durch das Protein NifB in den Metallverbund eingebracht wird. <sup>[12,13]</sup>

Bei einem Mangel an Molybdän in einem Ökosystem kann es dazu kommen, dass alternative Nitrogenasen gebildet werden. In diesen kann sich Vanadium oder Eisen an der Stelle von Molybdän befinden. Obgleich sich das Verhältnis von Ammoniak- zu Wasserstoffbildung auf Kosten der Ammoniakausbeute (bezogen auf die verbrauchten Reduktionsäquivalente) verschiebt, zeigt die Existenz von alternativen Nitrogenasen, dass eine biologische Stickstofffixierung generell auch ohne Molybdän möglich ist. <sup>[2,14,15]</sup>

### 1.1.3. Der Mechanismus der Nitrogenase

Der Mechanismus der Nitrogenase kann in zwei Zyklen unterteilt werden: (i) dem dreistufigen Eisen-Protein-Zyklus, welcher die benötigten Elektronen vom Fe-Protein an das MoFe-Protein abgibt, und (ii) dem Zyklus in welchem die Reaktion von Stickstoff zu Ammoniak am aktiven Zentrum stattfindet (MoFe-Protein-Zyklus). [2]

Für die Gesamtreaktion, der Umwandlung von  $N_2$  zu  $NH_3$ , werden laut Gleichung 1.1 acht Elektronen benötigt, diese werden in der Nitrogenase durch den Fe-Protein-Zyklus zur Verfügung gestellt. Das Fe-Protein hydrolysiert in diesem Zyklus  $MgATP$  und überträgt Elektronen auf das MoFe-Protein, der Elektronenfluss besteht dabei aus mehreren Einzelschritten: In einem ersten Schritt wird das Fe-Protein durch ein Ferredoxin oder ein Flavodoxinmolekül reduziert. Die Reduktion geht mit einem Austausch von zwei  $MgADP$  durch zwei  $MgATP$  einher, was zu einer Konformationsänderung des Proteins führt. Anschließend kommt es zu einer Assoziation des Fe-Proteins an das MoFe-Protein unter Einbindung der zwei  $MgATP$ -Äquivalente. Im erhaltenen Verbund  $Fe_{Red}(MgATP)_2MoFe_{Ox}$  findet die Hydrolyse der beiden ATP-Moleküle und die Übertragung eines Elektrons vom  $Fe_4S_4$ -Cluster des Fe-Proteins auf den P-Cluster des MoFe-Proteins statt. Abschließend dissoziiert das nun reduzierte MoFe-Protein, so dass nun  $Fe_{Ox}(MgADP)_2$  und  $MoFe_{Red}$  vorliegen. Die Komplexdissoziation stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Fe-Protein-Zyklus dar und ist Ursache für die relativ langsame Umsatzrate der Nitrogenase (5/s). [16,17]

Die eigentliche Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak am FeMoco findet im MoFe-Protein-Zyklus statt. Thorneley und Lowe entwickelten hierzu ein Modell, welches die einzelnen Intermediate  $E_n$  anhand der Reduktionsstufen des MoFe-Proteins ( $n = 0 - 8$ ) einteilt. [18,19]. Durch drei bis vierfaches Durchlaufen des oben beschriebenen Fe-Zyklus wird der  $E_3$ - bzw.  $E_4$ -Zustand erreicht, die hierzu benötigten Protonen werden durch entsprechende Kanäle in der Proteinstruktur zur Verfügung gestellt. [18,20] Obgleich der genaue Ablauf der Reaktion und die Lokalisierung der Elektronen und Protonen am FeMoco noch immer Gegenstand aktueller Forschung sind, wird davon ausgegangen, dass das erhaltene  $E_3H_3$  bzw.  $E_4H_4$ -Intermediat anschließend  $N_2$  in einer reduktiven Substitution unter Abspaltung eines Äquivalents  $H_2$  bindet. Die Bildung des  $H_2$ -Moleküls verbraucht folglich zwar vier Äquivalente ATP und zwei Reduktionsäquivalente, jedoch wird mittlerweile angenommen, dass die reduktive Eliminierung von zwei  $[e^-/H^+]$  in Form von  $H_2$  den FeMoco für die Hydrogenierung von  $N_2$  zu  $N_2H_2$  aktiviert. Durch Quenchen des  $E_4H_2N_2$ -Zustandes konnte Hydrazin bereits erfolgreich nachgewiesen werden, in Verbindung mit quantenmechanischen Rechnungen deutet dies auf einen alter-

nierenden Protonierungs/Reduktionsmechanismus am FeMoCo hin. In anschließenden Reaktionsschritten findet die Spaltung der NN-Bindung und die Abspaltung des ersten Äquivalents  $\text{NH}_3$  vermutlich auf der  $E_5$ -Stufe statt.<sup>[21–23]</sup> Der Reaktionsablauf nach der Entstehung des  $E_4\text{H}_2\text{N}_2$ -Intermediats ist allerdings noch immer Gegenstand aktueller Forschung.

Neben dem genauen Reaktionsmodus ist auch der Bindungsmodus des Distickstoffmoleküls noch weitestgehend ungeklärt. Da auch alternative Nitrogenasen ohne eingelagertes Molybdän in der Lage sind  $\text{N}_2$  katalytisch zu  $\text{NH}_3$  umzuwandeln, wird davon ausgegangen, dass das  $\text{N}_2$ -Molekül zu Beginn des Reaktionszyklus an eines der exponierten Eisenatome gebunden ist. Da die Bindungsstelle des  $\text{N}_2$  mit spektroskopischen Methoden schwer zu identifizieren ist, beruhen viele Informationen über den Bindungsmodus des  $\text{N}_2$ -Moleküls auf DFT-Rechnungen.<sup>[21, 24–29]</sup>

Die Rolle des zentralen Carbid-Kohlenstoffatoms im katalytischen Zyklus am FeMoco stellt eine weitere aktuelle Fragestellung dar. Untersuchungen von Ribbe *et al.* zeigten, dass das zentrale Kohlenstoffatom auch bei einer hohen Anzahl von durchlaufenen Zyklen nicht ausgetauscht wird oder durch Substrat in entstehende Produkte eingebaut werden kann. Es wird die Vermutung aufgestellt, dass das Kohlenstoffatom keine direkte Rolle im Mechanismus der Nitrogenase spielt und eher für eine nötige Starrheit des zentralen FeMoco verantwortlich ist.<sup>[30]</sup> DFT-Rechnungen am FeMoco und experimentelle Untersuchungen an einem Eisenkomplex mit einem Kohlenstoffatom in *trans*-Position zu end-on gebundenem Distickstoff lassen hingegen eher auf eine höhere strukturelle Flexibilität durch das Kohlenstoffatom schließen und lassen somit die Möglichkeit eines sterischen oder elektronischen Einflusses auf den Ablauf der Katalysereaktion zu.<sup>[31–34]</sup> Die Fragestellung über die Bedeutung des zentralen Carbid-Kohlenstoffatoms im FeMoco ist eine grundlegende Motivation der synthetischen Stickstofffixierung (s. Kap. 2.3).

## 1.2. Industrielle Stickstofffixierung

Aufgrund der hohen Bedeutung von Stickstoffdüngern aus synthetischem Ammoniak und dem hohen Stellenwert als Grundchemikalie stellt die technische Fixierung von Distickstoff einen der wichtigsten industriellen Prozesse dar. Historisch gesehen gibt es dabei mehrere Verfahren von Bedeutung:

Im Lichtbogenprozess, welcher Anfang des 20.ten Jahrhunderts entwickelt wurde, wird molekularer Stickstoff durch Oxidation mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid umgewandelt (s. Gl. 1.2), dieser kann anschließend zu Salpetersäure derivatisiert werden. <sup>[16]</sup>



Neben dem Lichtbogenprozess ist auch das Cyanamid-Verfahren von historischer Bedeutung. In diesem Verfahren wird atmosphärischer Stickstoff mit Calciumcarbid umgesetzt. Durch diese Reaktion bildet sich Cyanamid, welches mit Wasser weiter zu Ammoniak und Calciumcarbonat umgesetzt werden kann: <sup>[16]</sup>



Heutzutage findet die industrielle Stickstofffixierung ausschließlich über das Haber-Bosch-Verfahren statt, dieses stellt mit einer Produktionsmenge von bis zu 120 Mio. Tonnen pro Jahr einen der wichtigsten, aber auch energieintensivsten industriellen Prozesse dar. <sup>[35]</sup>

### 1.2.1. Das Haber-Bosch-Verfahren

Bereits in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts beschäftigten sich Fritz Haber (Nobelpreis für Chemie 1918) und sein Mitarbeiter G. van Oordt mit der Bildung von Ammoniak aus den Elementen. Im Mittelpunkt ihrer Untersuchungen stand die Gleichgewichtsreaktion, bei der zwei äquivalente Ammoniak aus einem Mol Stickstoff und drei Mol Wasserstoff entstehen:



Die Reaktion ist exotherm und verläuft unter einer Volumenverminderung. Nach dem

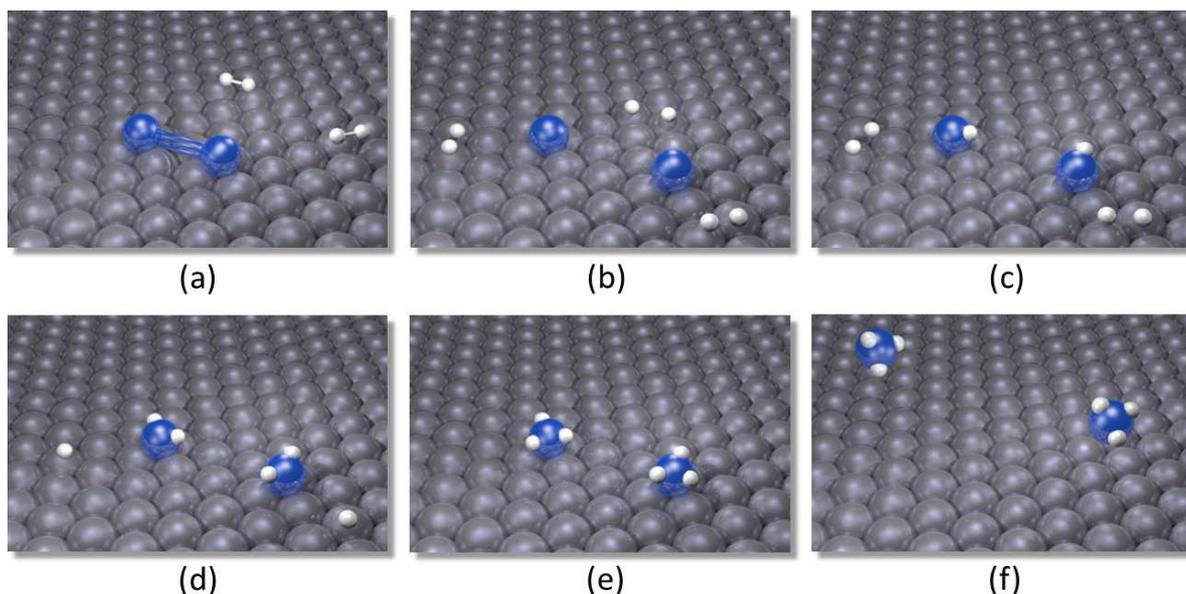


Abbildung 1.3.: Mechanistischer Ablauf der Ammoniaksynthese (a-f) im Haber-Bosch Prozess. <sup>[38,39]</sup>

Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) sollte eine Druckerhöhung und Temperaturniedrigung zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zum gewünschten Produkt führen. Aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere ist bei Raumtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings so gering, dass kein Ammoniak gewonnen werden konnte. <sup>[36]</sup>

Im Jahre 1908 gelang es Haber schließlich unter Verwendung einer Hochdruckanlage, in welcher er die Gase über eine heiße Osmiumoberfläche leitete, die quantitative Darstellung von Ammoniak. Bereits fünf Jahre später (1908) übertrug die BASF unter Leitung von Carl Bosch (Chemienobelpreis 1931) die Synthese in den industriellen Maßstab. Der Katalysator basierte damals wie heute auf Magnetit, welches mit Aluminium-, Calciumoxid und weiteren Promotoren verschmolzen wurde. Da der Katalysator allerdings erst bei rund 400°C aktiviert wird, findet die Reaktion in modernen Anlagen bei 500 °C und 200-300 bar statt. Die hieraus resultierende verminderte Ausbeute (18 %) kann durch Energierückgewinnung und das Wiedereinleiten von nicht umgesetzten Edukten deutlich erhöht werden. <sup>[16,37]</sup>

Zur Klärung des Mechanismus sind die Arbeiten von G. Ertl (Chemienobelpreis 2007) von besonderer Bedeutung. Durch diese Arbeiten konnte die Existenz von unterschiedlichen Stickstoffspezies an Eiseneinkristallen bzw. kaliumverunreinigten Eisenkristallen und dadurch die elementaren Schritte der Ammoniaksynthese mittels unterschiedlicher Methoden (u.a. UPS, TEM, XPS) nachgewiesen werden. <sup>[38,39]</sup>

Dank der Untersuchungen von Ertl *et al.* kann davon ausgegangen werden, dass der

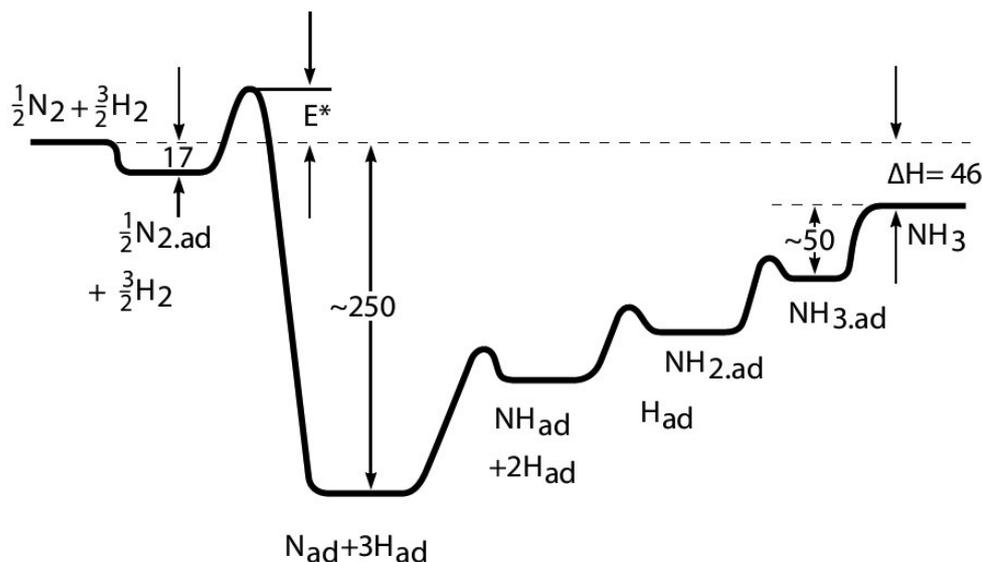


Abbildung 1.4.: Energieschema (kJ/mol) der Synthese im Haber-Bosch-Verfahren nach Ertl. <sup>[38-40]</sup>

Mechanismus der Ammoniaksynthese mit einer dissoziativen Chemisorption von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  an der Katalysatoroberfläche beginnt. Das Distickstoffmolekül kann zuerst terminal an die Katalysatoroberfläche binden, bevor sich beide N-Atome an die Eisenoberfläche anlagern (s. Abb. 1.3 (a)). Durch die Anlagerung an die Katalysatoroberfläche wird die sonst überaus stabile NN-Dreifachbindung geschwächt, so dass es zur Dissoziation des molekularen Ausgangstoffes kommen kann und somit adsorbierter atomarer Stickstoff und Wasserstoff ( $\text{N}_{ad}$  und  $\text{H}_{ad}$ ) auf der Oberfläche vorliegen (s. Abb. 1.3 (b)). Die stark exotherme dissoziative Chemisorption der Ausgangsstoffe  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  führt zum energetisch niedrigsten Zustand der Gesamtreaktion und stellt den Schlüsselschritt des Mechanismus dar (s. Abb. 1.4). Anschließend findet eine schrittweise Anlagerung von  $\text{H}_{ad}$  an  $\text{N}_{ad}$  statt, wodurch es zur stufenweisen Bildung von Oberflächen-Imid, -Amid und schließlich adsorbiertem Ammoniak kommt (s. Abb. 1.3 (c))-(e). Die endotherme Desorption (s. Abb. 1.3 (f)) von Ammoniak schließt die mit 46 kJ/mol (pro entstehendem  $\text{NH}_3$ ) exotherme Gesamtreaktion ab. <sup>[38,39]</sup>



# Kapitel 2.

## Wissenschaftlicher Hintergrund und Motivation

### 2.1. Die synthetische Stickstofffixierung

#### 2.1.1. N<sub>2</sub> in der Koordinationschemie

Das Distickstoffmolekül ist aufgrund seiner starken Dreifachbindung und der hohen Ionisierungsenergie besonders inert.<sup>[16]</sup> Dies führte dazu, dass im Gegensatz zum isoelektronischen CO-Molekül der erste Komplex mit koordiniertem N<sub>2</sub> erst im Jahre 1965 von Allen und Senoff berichtet werden konnte. Der Rutheniumkomplex [Ru(NH<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> mit end-on koordiniertem Distickstoff gab den Impuls für eine Vielzahl von folgenden Distickstoffkomplexen, obgleich die Menge der bekannten N<sub>2</sub>-Komplexe deutlich geringer ist, als die der verwandten CO-Komplexe.<sup>[41]</sup>

Die Entdeckung der neuen N<sub>2</sub>-Verbindungen zeigte, dass die Koordination von Distickstoff in Übergangsmetallkomplexen generell auf verschiedene Arten erfolgen kann. Der Koordinationsmodus ist dabei stark abhängig von der Art des Metallzentrums, der Oxidationsstufe und der Art als auch Anzahl der Coliganden. Neben der end-on Koordination ist in Übergangsmetallkomplexen mit nur einem Zentralatom auch eine side-on Koordination des N<sub>2</sub>-Liganden möglich, für zweikernige Komplexe ergeben sich entsprechend der end-on verbrückende, der side-on verbrückende und seltenere side-on/end-on verbrückene Bindungsmodus (s. Abb. 2.1).<sup>[42]</sup>

Durch die Koordination des N<sub>2</sub>-Liganden kommt es sowohl zu einer  $\sigma$ -Hinbindung aus bindenden Orbitalen des N<sub>2</sub>-Liganden in leere d-Orbitale geeigneter Symmetrie als auch zu einer  $\pi$ -Rückbindung aus besetzten d-Orbitalen in die antibindenden Orbitale des Distickstoffliganden (s. Abb. 2.1). Beide Bindungsbeiträge führen zu einer Umverteilung

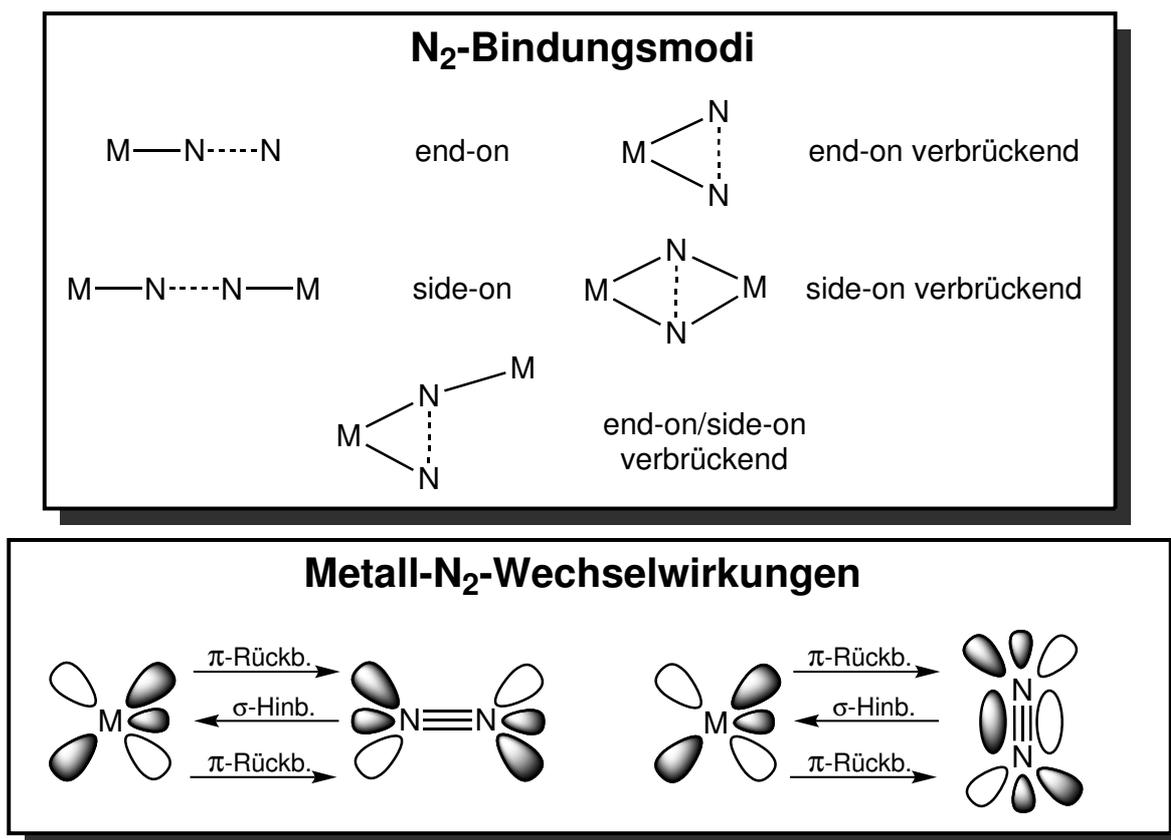


Abbildung 2.1.: Mögliche Bindungsmodi von koordiniertem Distickstoff und die Metall-N<sub>2</sub>-Wechselwirkungen bei end-on und side-on Koordination

der Elektronendichten, was eine Schwächung bzw. Aktivierung der sonst sehr inerten NN-Dreifachbindung bewirkt.

Das Maß der Aktivierung ist neben dem Bindungsmodus stark abhängig von der Art des Übergangsmetalls, so erhöht sich die Aktivierung mit steigender Energie der d-Orbitale (im Periodensystem von rechts nach links) und mit sinkender Oxidationszahl des Zentralatoms. Im Periodensystem steigt die Aktivierung innerhalb einer Gruppe nach unten hin an, da die Elektronendichte in den diffuseren d-Orbitalen leichter verschoben werden kann. Eine entscheidende Rolle spielen auch die Anzahl und die elektronischen Eigenschaften der übrigen Donorliganden, welche durch Donierung von Elektronendichte in die d-Orbitale des Metalls die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden beeinflussen. <sup>[42]</sup>

Eine Einordnung über das Maß der Aktivierung lässt sich anhand der NN-Streckschwingungsfrequenz in den entsprechenden IR- und Raman-Spektren ablesen. Die Lage der NN-Streckschwingung ist bei koordiniertem Distickstoff im Vergleich zu freiem N<sub>2</sub> (2331 cm<sup>-1</sup>) zu geringeren Werten verschoben. Ein weiterer Indikator ist der

NN-Bindungsabstand, welcher durch Verringerung der Bindungsordnung mit steigender Aktivierung anwächst, obgleich für diesen Trend einige Ausnahmen beobachtet wurden. <sup>[43,44]</sup>

Durch die Aktivierung des ansonsten sehr inerten Distickstoffmoleküls kann dieses für unterschiedliche Derivatisierungsreaktionen zugänglich sein, so kann durch schrittweise Protonierung beispielsweise der entsprechende Hydrazido-Komplex erhalten werden. Durch zusätzliche Reduktionsschritte ist somit die Darstellung von zwei Äquivalenten Ammoniak aus einem koordiniertem Distickstoffmolekül denkbar. Hauptziel der synthetischen Stickstofffixierung ist es nach diesem Prinzip ein Übergangsmetall-System zu entwickeln, mit welchem es möglich ist unter milden Bedingungen (Raumtemperatur & Normaldruck) Distickstoff katalytisch zu Ammoniak umzusetzen. Aufbauend auf dieser Motivation konnten bereits katalytische Systeme entwickelt werden, von welchen ausgewählte nachfolgend diskutiert werden. <sup>[42]</sup>

### 2.1.2. Der Chatt-Zyklus

Das Chatt-System beruht auf einem Molybdän(0)-Komplex mit zwei Distickstoffliganden und einer Tetraphosphinumgebung. <sup>[45–47]</sup> Bereits im Jahr 1975 konnten Chatt *et al.* durch die Umsetzung des Bisdistickstoffkomplexes *cis*-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] mit anorganischen Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) unter milden Bedingungen Ammoniak erzeugen. Zwar konnte Ammoniak in stöchiometrischen Mengen erhalten werden jedoch wurde eine Zersetzung des Ausgangskomplexes beobachtet. <sup>[45]</sup>

Die zyklische Umsetzung eines Chatt-Komplexes konnte durch Picket und Talarmin eingeleitet werden, diese setzten einen Wolfram-Bisdistickstoffkomplex mit dem zweizähnigen dppe-Liganden mit *p*-Toluolsulfonsäure zum entsprechenden Hydrazido-komplex [W(OTs)(NNH<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> um. Durch den zusätzlichen Einsatz einer Quecksilber-elektrode konnten die Autoren in drei Zyklen insgesamt 0.73 Äquivalente Ammoniak erzeugen. <sup>[48]</sup>

Mittlerweile konnten zahlreiche Intermediate der Reaktion isoliert werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der katalytische Zyklus wie in Abbildung 2.2 dargestellt abläuft. <sup>[47,49]</sup> Ausgehend vom Bisdistickstoffkomplex kann durch Protonierung der Diazenido(II)-Komplex erhalten werden in welchem das Säureanion in *trans*-Position zur Stickstoffgruppe koordiniert ist. Durch einen weiteren Protonierungsschritt wird erst der Hydrazido(IV)-Komplex und durch Zweielektronenreduktion die Hydrazido(II)-Verbindung erhalten. In einem Schlüsselschritt kann durch weitere Protonierung der NN-Bindungsbruch und die Entstehung des ersten Äquivalents Ammoniak erfolgen. Der

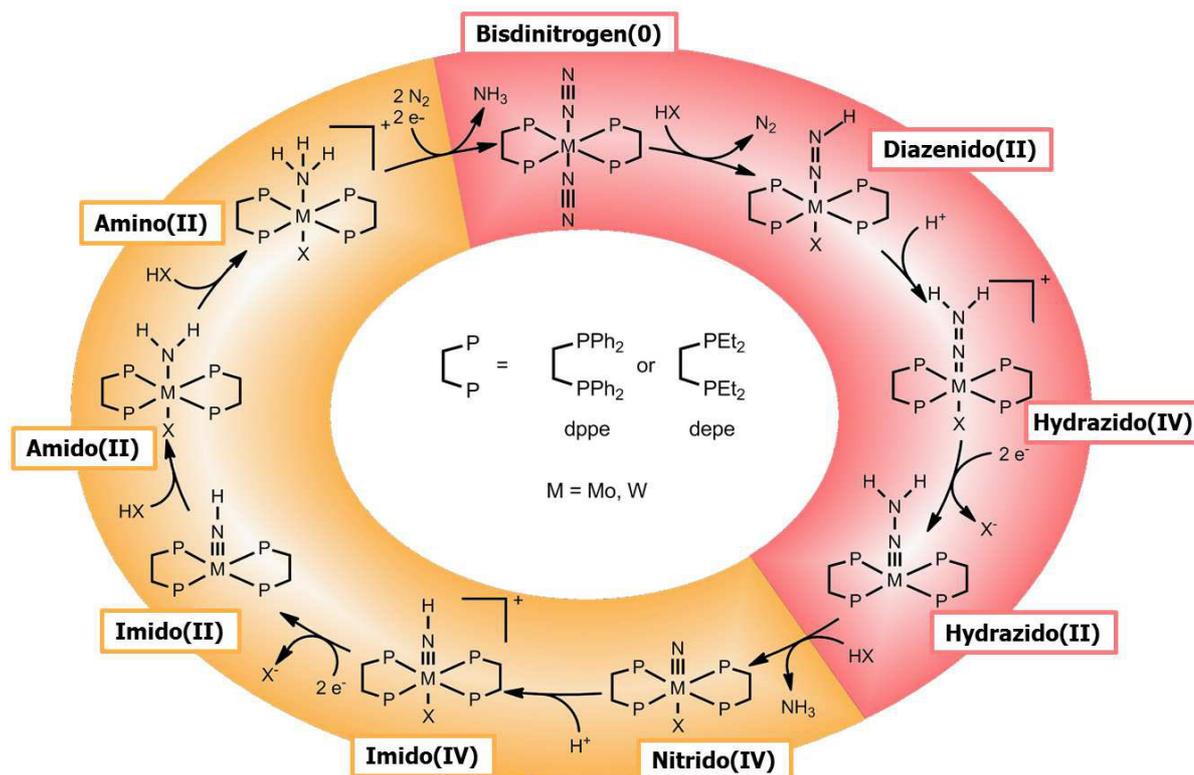
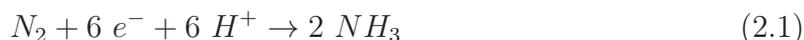
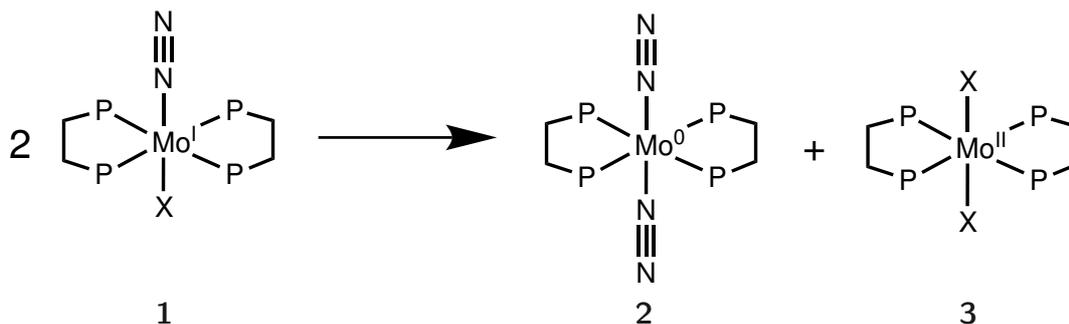


Abbildung 2.2.: Schrittweise Reduktion und Protonierung des Distickstoffliganden im Chatt-Zyklus.

gebildete Nitrido(IV)-Komplex kann durch anschließende Protonierungs- und Reduktionsschritte zum Amino(II)-Komplex umgesetzt werden. Eine anschließende Reduktion und ein Ligandenaustausch durch Distickstoff führt dann wieder zum Ausgangskomplex. Im Katalysezyklus durchläuft das Molybdän folglich die Oxidationsstufen 0-IV und es werden pro Katalysezyklus zwei Äquivalente Ammoniak aus einem Distickstoffmolekül gebildet, so dass sich eine allgemeine Reaktionsgleichung formulieren lässt:



Der Reaktionsablauf des Chatt-Zyklus konnte in den Arbeiten von G. Stephan mittels quantenmechanischer Rechnungen bestätigt werden. Die DFT Rechnungen zeigten allerdings auch, dass die geringe Effizienz des Chatt-Systems auf mögliche Kreuzreaktionen zurückzuführen ist. Eine entscheidende Rolle spielt dabei das Molybdän(I)-Intermediat  $[Mo(N_2)X(dppe)_2]$  (**1**), welches, um den Zyklus abzuschließen, zur Molybdän(0)-Stufe reduziert werden muss. Da eine Reduktion zu Molybdän(0) allerdings zu endergonisch und somit thermisch nicht erlaubt ist, wird stattdessen eine Disproportionierung des labi-

Abbildung 2.3.: Disproportionierungsreaktion des Molybdän(I)-N<sub>2</sub>/F-Komplexes.

len Molybdän(I)-Komplexes bevorzugt, weshalb zwei Mo(I)-Komplexe **1** bevorzugt zum Mo(0)-Bisdickstoffkomplex **2** und zum Mo(II)-Difluoridokomplex **3** disproportionieren (s. Abb. 2.3). Der Mo(II)-Difluorokomplex **3** kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zum Molybdän(0)-Komplex **2** reduziert werden und es kann daher zu einem Verlust von 50 % des Katalysators führen.<sup>[50]</sup>

Mögliche Strategien zur Entwicklung eines effizienteren Zyklus sind Gegenstand aktueller Forschung und werden in Kapitel 2.1.6 diskutiert.

### 2.1.3. Der Schrock Zyklus

Im Jahre 2003 konnte durch Yandulov und Schrock das erste überstöchiometrische System im Rahmen der synthetischen Stickstofffixierung entwickelt werden.<sup>[51–53]</sup> Das Schrock-System basiert auf einem Molybdän(III)-Distickstoffkomplex **4** mit dem sterisch anspruchsvollen Trisamidoaminliganden [HIPTN<sub>3</sub>N]<sup>3-</sup>. Die wesentlichen Unterschiede zum Chatt-System finden sich in der trigonal-bipyramidalen Koordination (Chatt: oktaedrisch) des Molybdänzentrums und in den  $\pi$ -donierenden Amidgruppen im Gegensatz zu  $\pi$ -akzeptierenden Phosphinen. Der [HIPTN<sub>3</sub>N]<sup>3-</sup>-Ligand trägt an den Amidgruppen sterisch anspruchsvolle Hexaisopropylterphenyl-Gruppen, welche eine Abschirmung des end-on koordinierten N<sub>2</sub>-Liganden schaffen und somit die Bildung eines zweikernigen verbrückten N<sub>2</sub>-Komplexes verhindern.

Mit dem Distickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(HIPTN<sub>3</sub>N)] (**4**, s. Abb. 2.4) gelang es Schrock und Yandulov unter Einsatz von Decamethylchromocen (Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Cr) und Lutidinium-tetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat ((LutH)BAr<sub>4</sub><sup>F</sup>) acht Äquivalente Ammoniak mit einer Ausbeute von 66 % (bezogen auf Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Cr) unter milden Bedingungen zu erzeugen. Dies entspricht formal vier vollständigen katalytischen Zyklen. Mittlerweile konnten zahlreiche Intermediate der katalytischen Umsetzung isoliert werden, so dass von

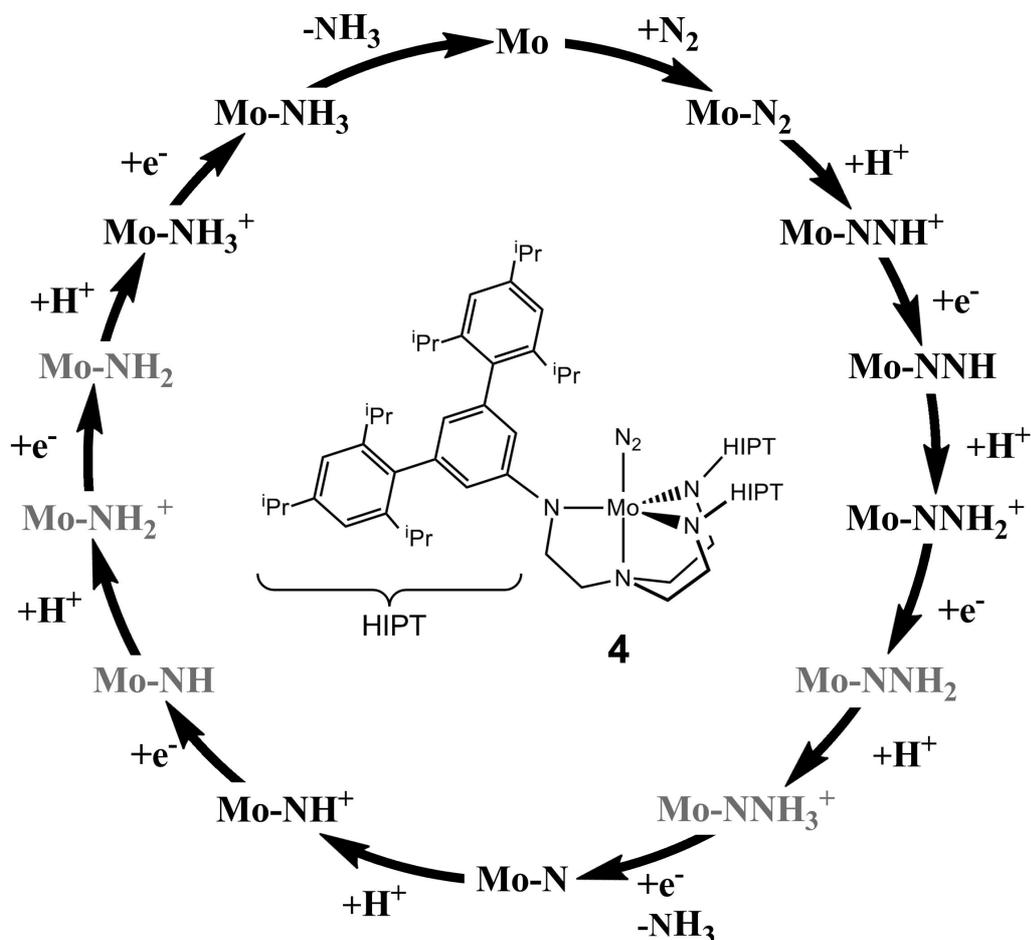


Abbildung 2.4.: Katalytischen Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak mit alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten nach Schrock und Yandulof. <sup>[51]</sup> Die schwarz gefärbten Intermediate konnten isoliert und charakterisiert werden. <sup>[54]</sup>

einem Katalysezyklus, wie er in Abbildung 2.4 gezeigt ist, ausgegangen werden kann. <sup>[54]</sup> Zahlreiche DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppen Tucek und Reiher bestätigen generell diesen Zyklus, obgleich einige Teilschritte noch immer Gegenstand von Diskussion sind. <sup>[55–57]</sup>

Der zyklische Ablauf besteht aus alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten, so dass es ausgehend vom Bisdistickstoffkomplex nach sechs Schritten zum NN-Bindungsbruch und der Entstehung des ersten Äquivalents Ammoniak kommt. Aus dem

entstandenen Nitrido-Intermediat kann in erneuten sechs Reaktionsschritten das zweite Äquivalent Ammoniak erzeugt werden. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Dekoordination des zweiten  $\text{NH}_3$ -Moleküls und Wiederherstellung des  $\text{N}_2$ -Komplexes **4** über einen assoziativen Mechanismus mit einem sechsfachkoordinierten Intermediat abläuft. [58]

In Analogie zum Chatt-System werden also unter Einsatz von einem Distickstoffmolekül als auch sechs Protonen und sechs Elektronen bei jedem Umlauf zwei Äquivalente Ammoniak dargestellt, jedoch werden im Schrock System dabei die Oxidationsstufen +III bis +VI durchlaufen. Obgleich im Schrock-System mögliche Kreuzreaktionen, wie sie beim Chatt-System auftreten können, unterbunden werden, wird der Katalysator nach vier Zyklen unwirksam. Der Grund hierfür ist in der Protonierung der Amidgruppen zu finden, welche zu einer irreversiblen Zerstörung des Katalysators führt. Die Säurelabilität der Amidgruppen verkörpert eine grundlegende Problemstellung des Schrock-Systems, welche auch durch Modifikation der Amidreste nicht beseitigt werden konnte. [57,59–61]

#### 2.1.4. Das Nishibayashi-System

Die Gruppe um Nishibayashi konnte im Jahr 2011 zeigen, dass auch zweikernige Molybdänsysteme für die synthetische Stickstofffixierung geeignet sind. Der Zweikernige Molybdänkomplex **5** (s. Abb. 2.5) trägt an jedem Mo-Atom einen PNP-Pinzetten-Liganden mit *tert*-Butylphosphinen und einem, zu diesen methylverbrücktem, Pyridindonor. Außerdem tragen die Molybdänzentren jeweils zwei end-on koordinierte Distickstoffliganden als auch einen end-on verbrückenden  $\text{N}_2$ -Liganden zwischen den Mo-Atomen. Unter Einsatz von Kobaltocen und Lutidiniumtriflat gelang es Nishibayashi *et al.* mittels des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)$  (**5**) insgesamt 23.2 Äquivalente Ammoniak zu erzeugen, dies entspricht 11.6 Äquivalenten pro Mo-Atom bzw. 4.6 Äquivalenten pro Distickstoffligand. [62]

Neben dem  $\text{N}_2$ -Komplex **5** konnten durch Umsetzung mit LutH jedoch keine weiteren Intermediate eines mögliche Zyklus isoliert werden. Durch Umsetzung mit  $\text{HBF}_4$  in einem Überschuss Pyridin konnte allerdings ein einkerniger Hydrazido-Komplex mit einem zusätzlich koordiniertem Pyridin und Fluoridoliganden isoliert werden. Der Mangel an isolierten Intermediaten macht die eindeutige Formulierung eines möglichen Katalysezyklus sehr schwierig, Nishibayashi postulierte dennoch einen Katalysezyklus, in welchem der einkernige Trisdickstoffkomplex (**6**, s. Abb. 2.5) als reaktive Spezies fungiert. [62,63]

Aufgrund des Mangels an experimentellen Daten wurden von Bautista *et al.* umfang-

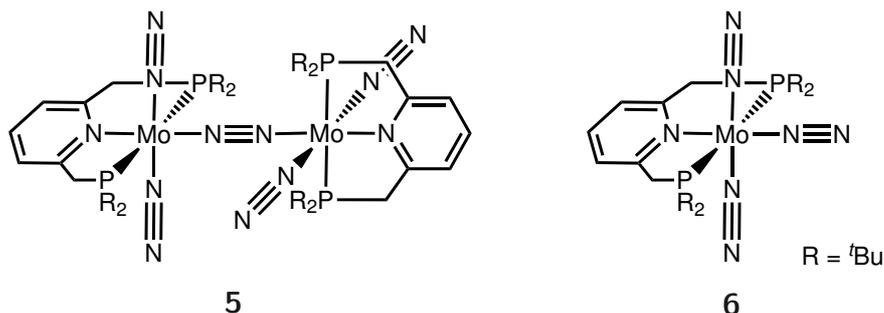
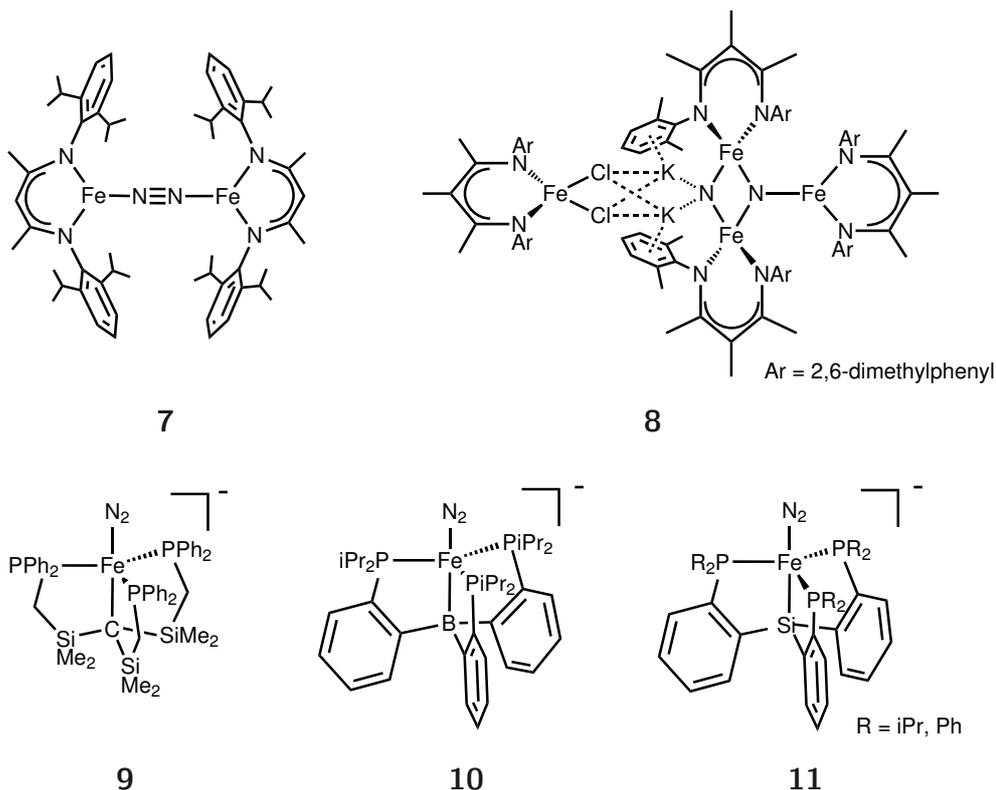


Abbildung 2.5.: Nishibayashis zweikerniger Molybdänkomplex (links) und die postulierte reaktive einkernige Spezies (rechts).<sup>[62]</sup>

reiche DFT-Rechnungen unternommen, um den mechanistischen Ablauf der Reaktion zu klären. Die Ergebnisse der DFT Rechnungen zeigen, dass unterschiedliche zweikernige Intermediate durch eine Ladungsverteilung auf beide Mo-Atome über den verbrückenden  $N_2$ -Ligand stabilisiert werden können. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass es sich beim zweikernigen Komplex **5** und nicht beim einkernigen Komplex **6** um die reaktive Spezies der Reaktion handeln muss. Durch Protonierung eines end-on gebundenen  $N_2$ -Liganden im zweikernigen Komplex **5** kommt es zu einer simultanen Dekoordination des apicalen  $N_2$ -Liganden unter Erhalt der Mo- $N_2$ -Mo-Bindung. Anschließend finden alternierende Protonierungen und Reduktionen am Stickstoffliganden statt, so dass es zur Bildung von zwei äquivalenten Ammoniak pro Umlauf kommt. Als mögliche Abbruchreaktion ist die Bildung von Molybdänhydriden zu nennen, welche in diesem System mit der Derivatisierung des  $N_2$  thermodynamisch konkurriert. Eine genaue quantenmechanische Beschreibung ist allerdings schwierig, da im zweikernigen Komplex **5** stehts mehrere  $N_2$ -Liganden für eine mögliche Derivatisierung zur Verfügung stehen und somit theoretisch zahlreiche Reaktionswege existieren.<sup>[64]</sup>

### 2.1.5. Eisenhaltige Systeme

Aufgrund des hohen Anteils von Eisen im FeMo-Cofaktor als auch im Haber-Bosch-Katalysator haben Eisenkomplexe in der synthetischen Stickstofffixierung eine große Bedeutung. Während auf dem Gebiet der Molybdän- und Wolfram-Distickstoffkomplexe entscheidende Intermediate im Reaktionsweg von  $N_2$  zu  $NH_3$ , wie z.B. im Chatt- oder im Schrock-System, identifiziert und isoliert werden konnten ist die entsprechende Situation für die eisenvermittelte Reduktion von  $N_2$  schwieriger. Die Aktivierung und Stabilität von Eisen-Distickstoffkomplexen ist generell von drei übergeordneten Kriterien abhängig: (i) der Oxidationsstufe des Eisenzentrums ( $Fe^0 > Fe^I > Fe^{II}$ ), (II) der Anzahl der


 Abbildung 2.6.: Ausgewählte literaturbekannte Eisen-N<sub>2</sub>-Komplexe. <sup>[42]</sup>

kooperierenden Eisenzentren (dinuklear > mononuklear) und (III) der Koordinationszahl (dreifach koordiniert > vierfach koordiniert usw.). In Analogie zu den molybdänbasierten Systemen kann das Maß der Aktivierung an der Lage der NN-Streckschwingungsfrequenz abgelesen werden. <sup>[42]</sup>

Um einen katalytischen Zyklus für die Synthese von Ammoniak zu entwickeln ist es folglich notwendig aufzuzeigen, dass entsprechende Eisensysteme in der Lage sind unterschiedliche Stickstoffintermediate unter Beibehaltung der Koordinationsumgebung zu binden. Im Sinne dieses Konzepts berichteten Holland *et al.* von einem dreifach koordinierten, zweikernigen Eisen-Distickstoffkomplex  $[L^R\text{FeNNFe}L^R]$  (**7**,  $L^R = [(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCR}]_2\text{CH}^-$ , s. Abb. 2.6). <sup>[65]</sup> Durch Variation des sterischen Anspruchs des Liganden konnte die Gruppe um Holland anschließend den vierkernigen Eisenkomplex **8** (s. Abb. 2.6) erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass in Komplex **8** keine NN-Bindung mehr vorliegt und die Stickstoffspezies als  $\text{N}^{3-}$  aufgefasst werden kann. Eine Umsetzung des mehrkernigen Komplexes **8** mit Säuren oder Wasserstoff ergab Ammoniak, eine katalytische Umsetzung konnte jedoch nicht eingeleitet werden. <sup>[66]</sup>

Erst kürzlich beschäftigten sich Peters *et al.* mit einkernigen Eisen-Distickstoffkom-

plexen, welche Triphosliganden mit einem zusätzlichen zentralen Donoratom in *trans* zum N<sub>2</sub> tragen. Hierbei wurde der Einfluss von Kohlenstoff- **9**, Bor- **10** und Silylgruppen **11** in *trans* zum N<sub>2</sub>-Liganden untersucht (s. Abb. 2.6).<sup>[31,32,67–70]</sup>

Mit dem borhaltigen Komplex [Fe(N<sub>2</sub>)(TBP)][Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>] (**10**) gelang der Gruppe um Peters bei -78°C unter Zugabe von KC<sub>8</sub> und HBar<sub>4</sub><sup>F</sup> die Entwicklung von sieben Äquivalenten Ammoniak in 16 Durchläufen. Bei der erfolgreichen Ammoniaksynthese wird unter anderem der hohen Flexibilität der Fe-B-Bindung im Vergleich zur entsprechenden Fe-Si-Bindung im siliciumbasiertem System **11** eine hohe Bedeutung zugeordnet. Die Systeme von Peters bringen wichtige Schlussfolgerungen über die Bindung von N<sub>2</sub> an die vierfachkoordinierten Eisenzentren des Eisen-Molybdän-Cofaktors, jedoch werden mit KC<sub>8</sub> noch sehr starke Reduktionsmittel für die Umsetzung benötigt, was dem Ablauf im FeMoco widerspricht.<sup>[71]</sup> Um eine höhere katalytische Aktivität bei milderen Bedingungen zu erreichen werden in den kommenden Jahren also noch weitere experimentelle und spektroskopische Bemühungen notwendig sein.<sup>[72]</sup>

### 2.1.6. Die Entwicklung neuer katalytischer Systeme im Arbeitskreis Tucek

Da das System von Chatt eingehend untersucht wurde und somit die Probleme des Zyklus identifiziert werden konnten, stellt das Chatt-System eine geeignete Basis für die Entwicklung eines neuen katalytischen Systems für die synthetische Stickstofffixierung dar.<sup>[47,48,73–75]</sup>

#### Lineare Tetraphosphin-Systeme

Eines der grundlegenden Probleme des Chatt-Zyklus besteht in der hohen Labilität der Molybdän-Phosphinbindung auf der Mo(IV)-Stufe, diese Labilität kann zum Bindungsbruch und somit zu einer teilweisen Zerstörung des Katalysators führen.<sup>[74,76]</sup> Eine naheliegende Strategie um die thermodynamische und kinetische Stabilität der Molybdän- bzw. Wolfram-Komplexe zu erhöhen ist es die mono- oder bidentaten Phosphinliganden durch multidentate Ligandensysteme zu ersetzen. Eine besondere Herausforderung bei der Synthese von entsprechenden Mo/W-N<sub>2</sub>-Komplexen besteht dabei in der vollständigen und stereoselektiven Koordination der multidentaten Liganden. Vor diesem Hintergrund konnten durch die Arbeiten Römer *et al.* und in der zu dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit Bisdistickstoffkomplexe mit dem tetradentaten prP<sub>4</sub>-Liganden (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) dargestellt werden

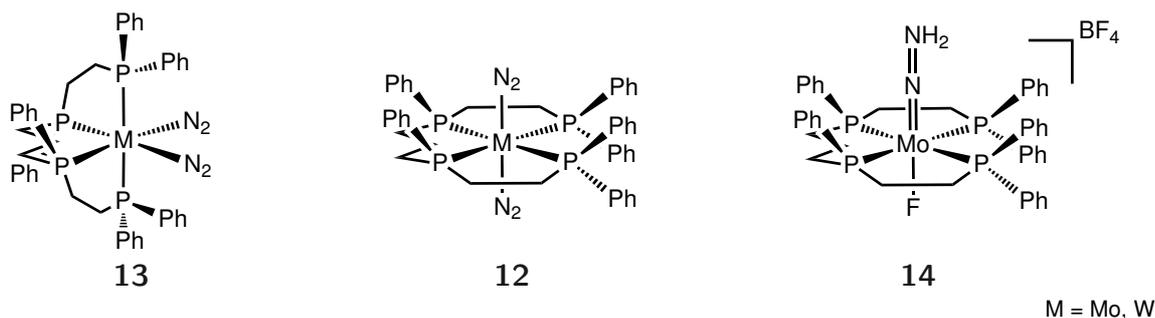


Abbildung 2.7.: Bislang synthetisierte  $N_2$ - und  $NNH_2$ -Molybdän/Wolframkomplexe mit dem tetradentaten Liganden  $prP_4$ . [77, 78]

(s. Abb. 2.7).

Aufgrund der *meso/rac*-Isomerie des  $prP_4$ -Liganden konnten bei unterschiedlichen Syntheserouten sowohl der entsprechende *trans*-Bis(distickstoff)komplex **12** als auch ein *trans/cis*-Gemisch aus **12** und **13** der entsprechenden Molybdänkomplexe erhalten werden. Anschließende Protonierungsreaktionen mittels  $HBF_4$  bzw.  $HOTf$  zeigten, dass der *trans*-Bisdistickstoffkomplex **12** selektiv zum entsprechenden Hydrazido-Komplex **14** derivatisiert werden kann. Eine Umsetzung des *trans/cis*-Gemisches zeigte jedoch die Bildung von schwer identifizierbaren Protonierungsprodukten. [77, 78]

Ogleich die Tetraphosphin-Umgebung theoretisch zu einer erhöhten thermodynamischen Stabilität der Chatt-Intermediate führt, wird in diesem System weiterhin der apicale  $N_2$ -Ligand durch das Säureanion ausgetauscht, wodurch die Problematik der Disproportionierungsreaktionen auf der Molybdän(I)-Stufe beibehalten wird.

### Systeme mit tridentaten Phosphinliganden

Um Kreuzreaktionen in einem möglichen Katalysezyklus zu unterbinden ist es notwendig die *trans*-Position zum Distickstoffliganden durch eine Donorgruppe über den gesamten Zyklus hinweg abzusättigen und somit eine Koordination der nukleophilen Säureanionen (z.B.  $F^-$  oder  $Cl^-$ ) zu unterbinden. Eine Absättigung der apicalen Position kann beispielsweise durch den tridentaten dpepp-Liganden (Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin) geschehen. Distickstoffkomplexe mit unterschiedlichen bidentaten Coliagnnden vom Typ  $[Mo(N_2)_2(dpepp)(P_2)]$  konnten erst durch George *et al.* und anschließend durch Stephan *et al.* synthetisiert werden. [79–82] Da sowohl das zentrale als auch ein terminales Phosphin des dpepp-Liganden in *trans*-Position zum Distickstoffliganden koordinieren können, kann es bei der Koordination des dpepp-Liganden generell zur Bildung unterschiedlicher Isomere kommen (**15**, **16**, s. Abb. 2.8). Zwar schaffen diese unterschiedlichen

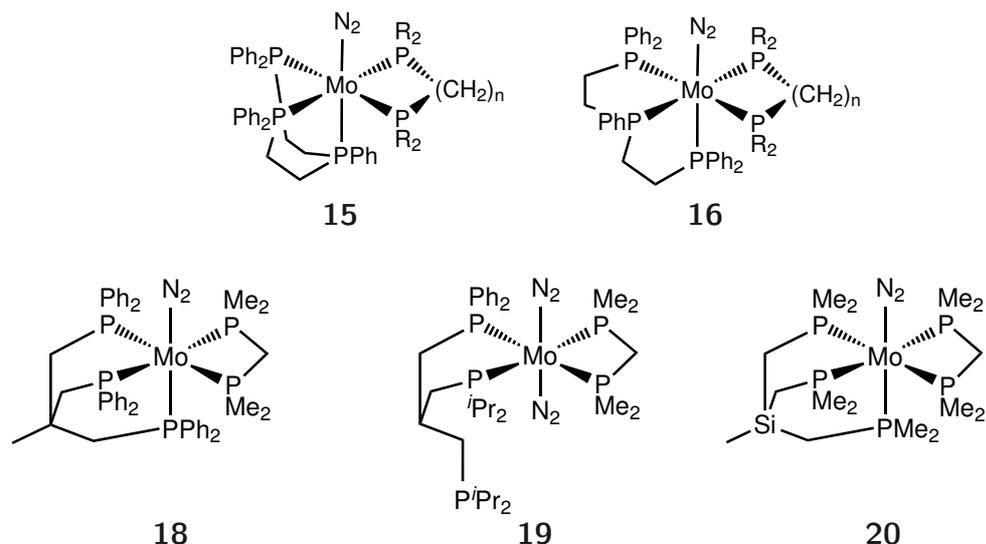


Abbildung 2.8.: Ausgewählte in der Arbeitsgruppe Tuzek synthetisierte Distickstoffkomplexe. <sup>[84]</sup>

Isomere alle ein Pentaphosphinumgebung am Molybdänzentrum, jedoch wird je nach Art der *trans*-ständigen Donorgruppe (PPhR<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub>R) der Distickstoffligand unterschiedlich stark aktiviert. Mit dem Hydrazidokomplex [Mo(NNH<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)]<sup>2+</sup> (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) konnte bereits ein Schlüsselintermediat eines möglichen Katalysezyklus isoliert und charakterisiert werden. <sup>[50,83]</sup>

Um den katalytischen Einsatz eines Molybdän-Distickstoffkomplexes mit Pentaphosphinumgebung zu untersuchen und eine mögliche Reaktionsabfolge in einem Katalysezyklus zu bestimmen, wurden in den Arbeiten von G. Stephan überdies zahlreiche quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Die Berechnungen zeigten, dass eine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak durch das vereinfachte Modell [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dpep)(dpm)] (Phenylringe wurden durch H-Atome ersetzt) theoretisch möglich ist. Bei einem katalytischen Zyklus werden dabei prinzipiell die gleichen Intermediate wie beim Chatt-Zyklus durchlaufen, jedoch bleibt die Pentaphosphinumgebung über den gesamten Zyklus theoretisch erhalten, so dass Kreuzreaktionen unterbunden werden können. <sup>[50,83]</sup> Aufgrund des linearen Designs und der Bildung unterschiedlicher Koordinationsisomere ist die teilweise Dissoziation der Phosphinliganden und ein Abweichen vom berechneten Reaktionsweg jedoch wahrscheinlich. <sup>[84]</sup>

Mit dem Ziel die Flexibilität der koordinierenden Liganden zu verringern wurde in den anschließenden Arbeiten von J. Kraemer der tridentate tdpme-Ligand (1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) hin auf seine Anwendbarkeit in der synthetischen

Stickstofffixierung getestet. Aufgrund seines tripodalen Gerüsts bindet der tdppme-Ligand lediglich facial und besitzt überdies eine hohe Symmetrie (pseudo- $C_{3v}$ ), das führt dazu, dass für die entsprechenden Molybdänkomplexe in Kombination mit Diphosphinen stets die Bildung von nur einem Isomer beobachtet wurde. Von den neu synthetisierten Komplexen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$  (**17**, dppm = Bis(dimethylphosphino)methan) und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$  (**18**, s. Abb. 2.8) konnte lediglich der Komplex mit dem Dialkylphosphinligand erfolgreich in den Hydrazido-Komplex mit Pentaphosphinumbgebung überführt werden. <sup>[84–86]</sup>

Da der alleinige Einsatz von Arylphosphinen eine zu geringe Aktivierung für Derivatisierungsreaktionen des  $\text{N}_2$ -Liganden mit sich bringt, wurde in den anschließenden Arbeiten von L. Söncksen der elektronische und sterische Einfluss von mehrzähligen alkylphosphinhaltigen (Diisopropyl- und Dicyclohexylphosphin) Ligandensystemen im Rahmen der synthetischen Stickstofffixierung untersucht. Neben der Entwicklung neuer Syntheserouten für alkylphosphinhaltige Tripodliganden konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Alkylphosphinen eine durchweg höhere Aktivierung und somit eine höhere Reaktivität des Distickstoffliganden erreicht werden kann. Es zeigte sich jedoch auch, dass nur eine begrenzte Anzahl an sterisch anspruchsvollen Alkylphosphinen in der Koordinationssphäre des Molybdäns Platz findet und es bei zunehmender Anzahl an Diisopropylphosphinen zur bevorzugten Bildung von Bisdistickstoffkomplexen wie z.B. **19** kommen kann (s. Abb. 2.8). <sup>[44, 84, 87]</sup>

Der Einsatz von zwar stark aktivierenden aber kleinen Dimethylphosphingruppen konnte von H. Broda durch die Entwicklung neuer Tripodliganden mit Silicium als strukturbildendem Element getestet werden. Zwar konnte unter anderem der Distickstoffkomplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$  (**20**, s. Abb. 2.8) isoliert und charakterisiert werden, jedoch wurde trotz dem Einsatz unterschiedlicher Protonierungsreagenzien kein entsprechender Hydrazidokomplex detektiert. Die wahrscheinliche Ursache für die Zersetzungsreaktionen liegt in der Labilität des siliciumhaltigen Ligandenrückgrats, so dass es zu Si-C-Bindungsbrüchen kommen kann. <sup>[84, 88, 89]</sup>

Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Arbeiten geht hervor, dass sowohl elektronische als auch sterische Gründe der erfolgreichen Entwicklung eines katalytischen Systems für die synthetische Stickstofffixierung im Wege stehen können. Die aufwendigen Synthesen als auch die eingeschränkte sterische und elektronische Derivatisierbarkeit von Phosphinen stellen dabei ein zusätzliches Hindernis dar. Der Einsatz von alternativen Ligandensystemen wie z.B. N-heterozyklischen Carbenen (NHCs) könnte zu einer Überwindung dieser Hindernisse verhelfen.

## 2.2. *N*-Heterocyclische Carbene (NHC)

Als Carben wird eine Verbindung mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom und einem Elektronensextett bezeichnet. Diese Elektronenmangelverbindungen galten aufgrund ihrer zwei nichtbindenden Elektronen am Kohlenstoffatom und der damit verbundenen hohen Reaktivität lange Zeit als überaus kurzlebige Intermediate und nicht isolierbar. Mittlerweile sind viele stabile Carbene bekannt und gewinnen zunehmend an Bedeutung in der organischen und Übergangsmetallchemie.<sup>[90]</sup> Das erste „stabile kristalline Carben“ 1,3-Di-*i*-adamantylimidazol-2-yliden konnte im Jahre 1991 von Anthony Arduengo durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid mit Natriumhydrid synthetisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (s. Abb. 2.9).<sup>[91]</sup>

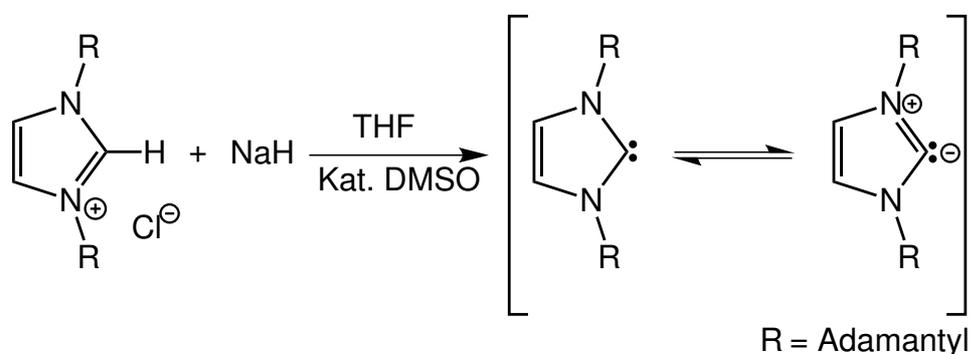


Abbildung 2.9.: Synthese und mesomere Grenzformeln des „Arduengo-Carbens“. <sup>[91]</sup>

Es herrschte die Meinung vor, dass der sterisch anspruchsvolle Adamantylrest ungewollte Dimerisierungsreaktionen verhindert und somit alleine für die hohe Stabilität der Verbindung verantwortlich ist. Diese Vermutung wurde durch die Arbeiten von Arduengo widerlegt, welcher stabile Imidazol-2-ylidene synthetisierte, bei denen die Adamantylreste durch kleinere Methyl-Gruppen ersetzt wurden. Somit zeigte er, dass die sterischen Effekte bei der Stabilisierung eine untergeordnete Rolle spielen.<sup>[92]</sup> Es wurde ebenfalls vermutet, dass die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 des Imidazolrings, welche dem System einen aromatischen Charakter geben, für die Stabilität verantwortlich ist. Dieses konnte ebenfalls von Arduengos Gruppe durch Synthese des Derivats Dihydroimidazol-2-yliden (**21**, Abb.2.10) mit einer Einfachbindung widerlegt werden.<sup>[93]</sup> Alder synthetisierte wenige Jahre später das erste acyclische persistente Carben Bis-diisopropylamino-carben (**22**, Abb.2.10), welches bewies, dass ein cyclisches Rückrat für die hohe Stabilität nicht nötig ist. Anders als vorherige Beispiele erlaubte dieses Molekül eine Rotation um die Bindung zum Carben-Kohlenstoff.<sup>[94]</sup>

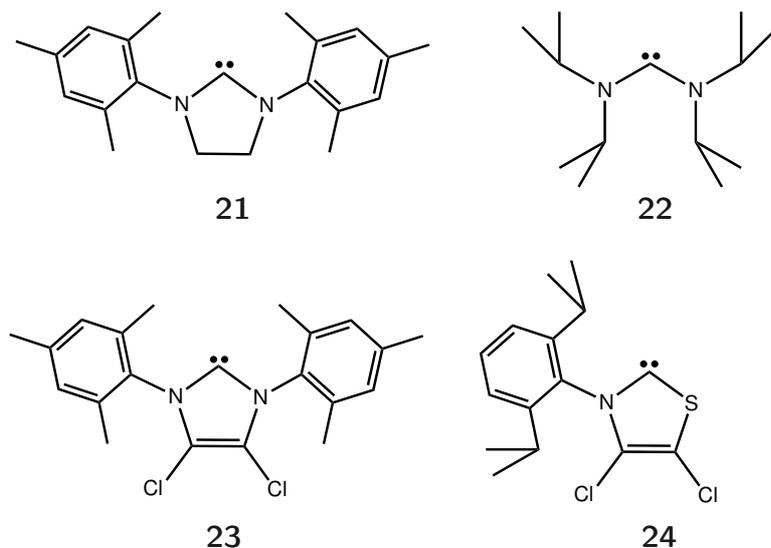


Abbildung 2.10.: Historisch relevante persistente NHCs.

Substitution der Wasserstoffatome durch Chloratome an 4 und 5-Position führte, aufgrund des elektronenziehenden Effektes und der damit verbundenen geringeren Elektrodichte am Kohlenstoffatom, zum ersten luftstabilen Carben (**23**, Abb.2.10).<sup>[95]</sup> Ein Thiazol-2-yliden (**24**, Abb.2.10), das erste Carben mit zwei unterschiedlichen Atomen am Carbenkohlenstoff, konnte 1997 von Alder synthetisiert werden, allerdings besaß die Verbindung nur eine geringe thermodynamische Stabilität und es wurde eine vermehrte Dimerisierung beobachtet.<sup>[96]</sup> Anhand der Synthese dieser unterschiedlichen Carbene konnte gezeigt werden, dass die hohe Stabilität der NHCs von den am Carbenkohlenstoff benachbarten Stickstoffatomen ausgeht, diese ermöglichen durch ihr freies Elektronenpaar mesomere Grenzstrukturen (Abbildung 2.9).<sup>[97]</sup>

Die N-heterocyclischen Carbene haben ein  $sp^2$ -Grenzorbital und ein hierzu orthogonal stehendes p-Orbital. Es existieren vier mögliche Elektronenzustände (Abb. 2.11), wobei ein  $^1A_1$  Singulett-Zustand mit einer  $\sigma^2$  Konfiguration als Grundniveau fungiert.<sup>[98]</sup> Die Amin-Substituenten verringern durch ihre  $\sigma$ -Donoreigenschaften die Energie des  $\sigma$ -Orbitals vom Carbenkohlenstoff und erhöhen somit den Singulett-Triplett-Energieabstand. Weitere Stabilisierung findet durch die  $p_\pi$ -Donoraktivität der N-Atome in das leere  $p_\pi$ -Orbital des Kohlenstoffs statt, entsprechend können aus Imidazolium- und Triazoliumsalzen mesomeriestabilisierte Carbene erhalten werden.<sup>[90,99]</sup>

Bereits die ersten spektroskopischen Untersuchungen der NHCs zeigten, dass ihre elektronische Struktur und ihr Bindungsverhalten denen von Phosphinen ähneln. Beide haben einen starken  $\sigma$ -Donorcharakter und  $\pi$ -Rückbindungskapazität. Wie bei Phosphi-

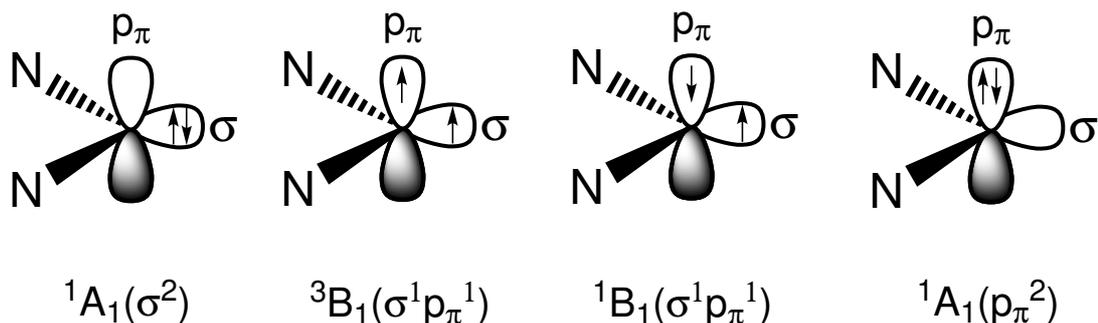


Abbildung 2.11.: Mögliche Elektronenkonfigurationen für NHCs.

nen ist das Ausmaß der  $\pi$ -Rückbindung zum Liganden allerdings stark abhängig von zusätzlichen Faktoren wie z.B. der Art des Metallzentrums oder der Anzahl und Art der Coliganden. Da es sich bei den NHCs um eine relativ neue Ligandenklasse handelt, sind im Gegensatz zu den Phosphinen die  $\pi$ -Eigenschaften der NHCs gerade in Verbindung mit frühen Übergangsmetallen jedoch noch immer Gegenstand von Diskussion.<sup>[97]</sup>

Im Vergleich zu Phosphinen zeichnen sich die NHCs durch besonders hohe Bindungsdissoziationsenergien der Metall-Ligand-Bindung als auch durch eine stärkere Aktivierung aus.<sup>[100]</sup> Der synthetisch einfache Zugang als auch ihre hohe elektronische und sterische Variabilität führten dazu, dass sie mittlerweile eine breite Anwendung in der Koordinationschemie finden. Untersuchungen von Grubbs,<sup>[101]</sup> Herrmann,<sup>[102]</sup> Fürstner,<sup>[103]</sup> Nolan<sup>[104,105]</sup> und anderen Arbeitsgruppen zeigten die hohe Effektivität der NHCs in Katalysereaktionen wie der Olefinmetathese und CC-Kupplungsreaktionen.<sup>[106,107]</sup> Grubbs *et al.* berichteten beispielsweise, dass ein Austausch eines Alkylphosphins durch ein Imidazol-2-yliden im Katalysatorkomplex  $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  sowohl zu einer deutlich erhöhten katalytischen Aktivität bei der Ringschlussmetathese (RCM) als auch zu einer höheren Stabilität gegenüber Luft und Wasser führte.<sup>[101]</sup>

Ogleich auch Molybdänkomplexe ein hohes Potential für Katalyseaktivitäten wie z.B. in der Olefinepoxidierung oder der synthetischen Stickstofffixierung besitzen, wurden bislang nur verhältnismäßig wenige Molybdänkomplexe mit NHC-haltigen Liganden synthetisiert.<sup>[108–114]</sup>

## 2.3. Motivation

Die experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen der letzten Dekaden im Hinblick auf die synthetische Stickstofffixierung zeigen, dass neben der Art des Metallzentrums und dem Koordinationsmodus des Distickstoffliganden vor allem die übrige Koordinationssphäre einen entscheidenden Einfluss auf mögliche katalytische Systeme hat. So müssen Ligandensysteme hohe elektronische und sterische Anforderungen erfüllen. Für die in der Stickstofffixierung weit verbreiteten Phosphine zeigt sich, dass die sterische und elektronische Variabilität dieser Donorsysteme begrenzt ist und dass der synthetische Zugang mit höher werdenden Ansprüchen zunehmend schwieriger wird. Amid- und aminbasierte Liganden hingegen zeigen zwar ein hohes Maß an Aktivierung, aber auch eine hohe Säurelabilität (Amide) oder eine zu geringe Affinität zu Molybdän(0) (Amine), was zu Ligandendissoziationen und Nebenreaktionen führen kann und somit ihren Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung stark einschränkt. [42, 44, 84, 86, 88]

Um eine geeignetere Ligandenumgebung für die molybdänbasierte Stickstofffixierung zu entwickeln, ist unter anderem der Einsatz von stark donierenden Liganden nötig, welche zu einer hohen Aktivierung des Distickstoffliganden führen. Durch die höhere Aktivierung des  $N_2$ -Liganden könnten mildere Reaktionsbedingungen für Derivatisierungen erreicht und somit die Wahrscheinlichkeit von ungewollten Nebenreaktionen verringert werden. An das Ligandensystem wird zusätzlich die Anforderung einer hohen Affinität an Molybdän (in den Ox.-Stufen 0-IV) gestellt, um eine Dekoordination der Donorgruppen beim Durchlaufen unterschiedlicher Intermediate zu verhindern.

Der Einsatz von N-heterozyklischen Carbenen führte in anderen Anwendungsgebieten der Übergangsmetallkatalyse bereits zu einer erhöhten Katalyseaktivität als auch einer höheren Stabilität des Katalysators gegenüber dem Einfluss von Luft und Wasser. [101] Da sich aufgrund von neuen Erkenntnissen in der synthetischen Stickstofffixierung die Anforderungen an Ligandensysteme stetig erweitern, ist auch die hohe strukturelle, sterische und elektronische Flexibilität der NHCs von großem Vorteil.

Seit der Entdeckung eines zentralen Carbid-Kohlenstoffatoms im FeMoco, welcher sich in *trans*-Position zum  $N_2$ -Molekül befindet, besitzen NHCs im Vergleich zu Phosphinen in Bezug auf die synthetische Stickstofffixierung auch einen hohen biomimetischen Aspekt. [9, 11] Da die Rolle des Carbid-Kohlenstoffs im biologischen Ablauf der Stickstofffixierung noch ungeklärt ist, drängt sich der Einsatz von NHCs in der synthetischen Stickstofffixierung zunehmend auf.

Obgleich viele Gründe für den Einsatz von NHCs in der molybdänbasierten Stickstoff-

fixierung sprechen, sind bislang nur wenige Gruppe 6 Komplexe mit NHCs bekannt, so wurde beispielsweise von gemischten Phosphin/NHC-Molybdänkomplexen bislang noch nicht berichtet.<sup>[115–122]</sup> Aufgrund des Mangels an bekannten Mo-NHC-Komplexen ist folglich nur wenig über die Mo- $C_{NHC}$ -Bindung unter dem Einfluss von Phosphincoliganden bekannt. Über die Auswirkungen, welche durch die Implementierung von NHCs in die molybdänbasierte  $N_2$ -Fixierung entstehen, kann folglich nur gemutmaßt werden.

In dieser Arbeit soll deshalb eine mögliche Anwendung von NHCs in der synthetischen Stickstofffixierung genauer untersucht werden. Um ein Anwendungsfeld der NHCs zu ermitteln, muss als erstes eine genaue Einstufung der Mo- $C_{NHC}$ -Bindung in gemischten Ligandensystemen anhand von experimentellen und theoretischen Daten erarbeitet werden. Anhand von Molybdän-Carbonylkomplexen sollen die Donoreigenschaften der NHC-Einheit in Mo(0)-Komplexen bestimmt und somit auch Rückschlüsse auf die Kleinmolekülaktivierung getroffen werden (s. Kap. 3).

Sobald sowohl die elektronischen und sterischen Eigenschaften als auch die nötigen Reaktionsbedingungen für Umsetzungen an Molybdän bekannt sind, kann abgewogen werden wie ein katalytisches System mit NHCs für die synthetische Stickstofffixierung aussehen könnte. Bevor ein solches System allerdings experimentell erforscht wird, ist es notwendig die Anwendbarkeit auch theoretisch mittels DFT-Rechnungen zu bestätigen. Mittels der DFT-Daten können unter anderem mögliche Intermediate als auch die Freiwilligkeit eines katalytischen Systems bestimmt werden. Bei den theoretischen Untersuchungen könnten dann auch Unterschiede zu reinen Phosphinsystemen und der Einfluss von elektronischen Änderungen am System eingeschätzt werden (s. Kap. 4).

Mit Hilfe der Erkenntnisse, welche durch die DFT-Rechnungen und die experimentellen Bemühungen gewonnen wurden, kann anschließend die Synthese von Katalysatoren für die synthetische  $N_2$ -Fixierung erfolgen. Hierzu sollen multidentate NHC/Phosphinliganden in Verbindung mit Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen genutzt werden. Durch die Synthese dieser Verbindungen wird sich zeigen, in wie weit sich die Reaktivität des  $N_2$ -Liganden durch den Einsatz von NHCs steigern lässt und ob dies auch zu einer erhöhten katalytischen Aktivität im Vergleich zu klassischen reinen Phosphinsystemen führt (s. Kap. 5).

## Kapitel 3.

# Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit NHC/Phosphin-Liganden

Molybdän-Carbonylkomplexe mit NHC-Liganden sind bereits bekannt, jedoch wurde in der Literatur bislang lediglich von Komplexen mit monodentaten oder reinen Biscarbenliganden berichtet.<sup>[123–125]</sup> Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit gemischter NHC/Phosphin-Umgebung wurden bislang nur als Komplexe mit NHC-Liganden in Kombination mit Monophosphinen synthetisiert.<sup>[126]</sup> Öfele *et al.* beispielsweise stellten einige Carbonylkomplexe von Gruppe 6 Metallen mit unterschiedlichen NHC-Liganden und monodentaten Phosphin-Coliganden her.<sup>[108,127]</sup> Obgleich Komplexe anderer Übergangsmetalle mit den gemischten Liganden 3-(2-Diphenylphosphanylethyl)-1-ethylimidazol-2-yliden (**25**, CP), 1,3-Bis(2-diphenylphosphanylethyl)imidazol-2-yliden (**26**, PCP) und Bis(1-ethyl-3-ethylimidazol-2-yliden)phenylphosphin (**27**, CPC) und deren benzimidazolbasierten Gegenstücken 3-(2-Diphenylphosphanylethyl)-1-ethylbenzimidazol-2-yliden (**28**, BenzCP) und 1,3-Bis(2-diphenylphosphanethyl)5,6-dimethylbenzimidazol-2-yliden (**29**, DMBenzPCP) intensiv untersucht wurden, ist bislang über keinen Mo-Komplex mit gemischten NHC/Arylphosphin-Liganden berichtet worden.<sup>[115–122]</sup>

Aufgrund des Mangels an bekannten Mo-NHC Verbindungen ist in diesem Kapitel sowohl die Synthese als auch die eingehende spektroskopische Untersuchung mittels NMR-, Schwingungs- und Röntgenspektroskopie von Tris- und Tetracarbonylkomplexen des Molybdäns mit gemischten NHC/Phosphin Ligandensystemen dokumentiert. Umfangreiche Erkenntnisse über die Molybdän-NHC-Bindung konnten überdies mit Hilfe von DFT-Rechnungen der neuen Verbindungen gewonnen werden. Da es sich bei CO um einen isoelektrischen Liganden zu Distickstoff handelt, sind Carbonylkomplexe überdies als Modellsysteme für die synthetische Stickstofffixierung geeignet. Um eine hohe elektronische Variabilität in den Molybdänsystemen zu erreichen, wurden NHC-Liganden

basierend auf Imidazol, Benzimidazol, 4,5-Dichlorimidazol und 1,2,4-Triazol untersucht. Eine geeignete Einordnung der jeweiligen Mo-NHC-Bindungseigenschaften als auch der von den NHCs ausgehenden Aktivierung konnte durch die zusätzliche Synthese von CO-Komplexen mit klassischen Phosphin- und Phosphit-Liganden etabliert werden.

### 3.1. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit Phosphin- und Phosphit-Liganden

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für die Synthese und Charakterisierung von Molybdän-Carbonylkomplexe mit Phosphin- und Phosphitliganden zu finden.<sup>[128-132]</sup> Die Synthese und spektroskopische Untersuchung eines Teils der bekannten phosphin- und phosphithaltigen Molybdänkomplexe wurde reproduziert, um Vergleichsverbindungen für die neu synthetisierten Carbonylkomplexe mit NHC-Liganden (Kap. 3.2-3.5) zu schaffen.

Für die Synthese sämtlicher Tris- und Tetracarbonylkomplexe wurde der Molybdänkomplex *cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**) als Precursor gewählt, welcher sich durch Reaktion von Piperidin (**31**) mit Molybdänhexacarbonyl (**32**) in siedendem *n*-Hexan darstellen lässt.<sup>[133]</sup> Die Koordination der Phosphinliganden Trimethylphosphin (**33**), Methyl-diphenylphosphin (**34**) und des zweizähligen Liganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp, **35**) erfolgte in THF oder Dichlormethan bei 40-60 °C. Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Ligandensysteme spiegeln sich bereits in ihrer Reaktivität gegenüber dem Molybdän-Precursor **30** wieder. So konnten die Phosphitliganden Trimethylphosphit (**36**), Triisopropylphosphit (**37**) und 1,2-Bis(dimethoxyphosphino)ethane (PomPom, **38**) aufgrund ihrer geringeren Nukleophilie nur durch Umsetzungen bei erhöhten Temperaturen und mit deutlich verringerten Ausbeuten isoliert werden.

Für die Koordination des dreizähligen Liganden dpepp **39** muss neben dem Austausch der zwei Piperidin-Liganden noch die Substitution eines Carbonyl-Liganden eingeleitet werden, was ebenfalls nur bei drastischeren Reaktionsbedingungen (5 Tage in siedendem Toluol) verwirklicht werden konnte.<sup>[128]</sup> Bei der Reaktion entsteht selektiv das faciale Produkt, da aufgrund der starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der CO-Liganden eine meridionale Koordination energetisch benachteiligt ist. Geringere Temperaturen führten stets nur zum  $\kappa^2$ -Produkt. Für die Synthese von Triscarbonylkomplexen ist generell auch die Vorstufe *fac*[Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>] (**40**) geeignet, jedoch zeigte diese Vorstufe Zersetzungserscheinungen und eine schlechte Reaktivität gegenüber den untersuchten Ligandensystemen.<sup>[134]</sup>

Aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie werden für sämtliche reproduzierte Tetracarbonylkomplexe (s. Abb. 3.1) vier charakteristische IR- und Raman-aktive CO-Streckschwingungen ( $2^*A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$ ) beobachtet. Die erste CO-Streckschwingung  $A_{1(1)}$  korreliert dabei direkt mit der Elektronendichte am Molybdänzentrum und ist für  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$  (**41**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**42**) bei  $2011\text{ cm}^{-1}$  und für Komplex **43** mit dem zweizähligen dppp-Liganden **35** bei  $2016\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Durch das Ersetzen der Phosphine durch Phosphitdonorgruppen ist eine deutliche Verschiebung der totalsymmetrischen CO-Streckschwingung hin zu geringerer Aktivierung zu beobachten. Für die Tetracarbonylkomplexe **44** und **45** mit Trimethylphosphit (**36**) bzw. Triisopropylphosphit (**37**) liegt die Schwingung  $A_{1(1)}$  bei  $2034$  bzw.  $2029\text{ cm}^{-1}$ . Beim Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PomPom})]$  (**46**,  $A_{1(1)} = 2025\text{ cm}^{-1}$ ) hingegen ist aufgrund der zusätzlichen Alkylgruppe der Unterschied zu reinen Phosphinliganden etwas weniger ausgeprägt.

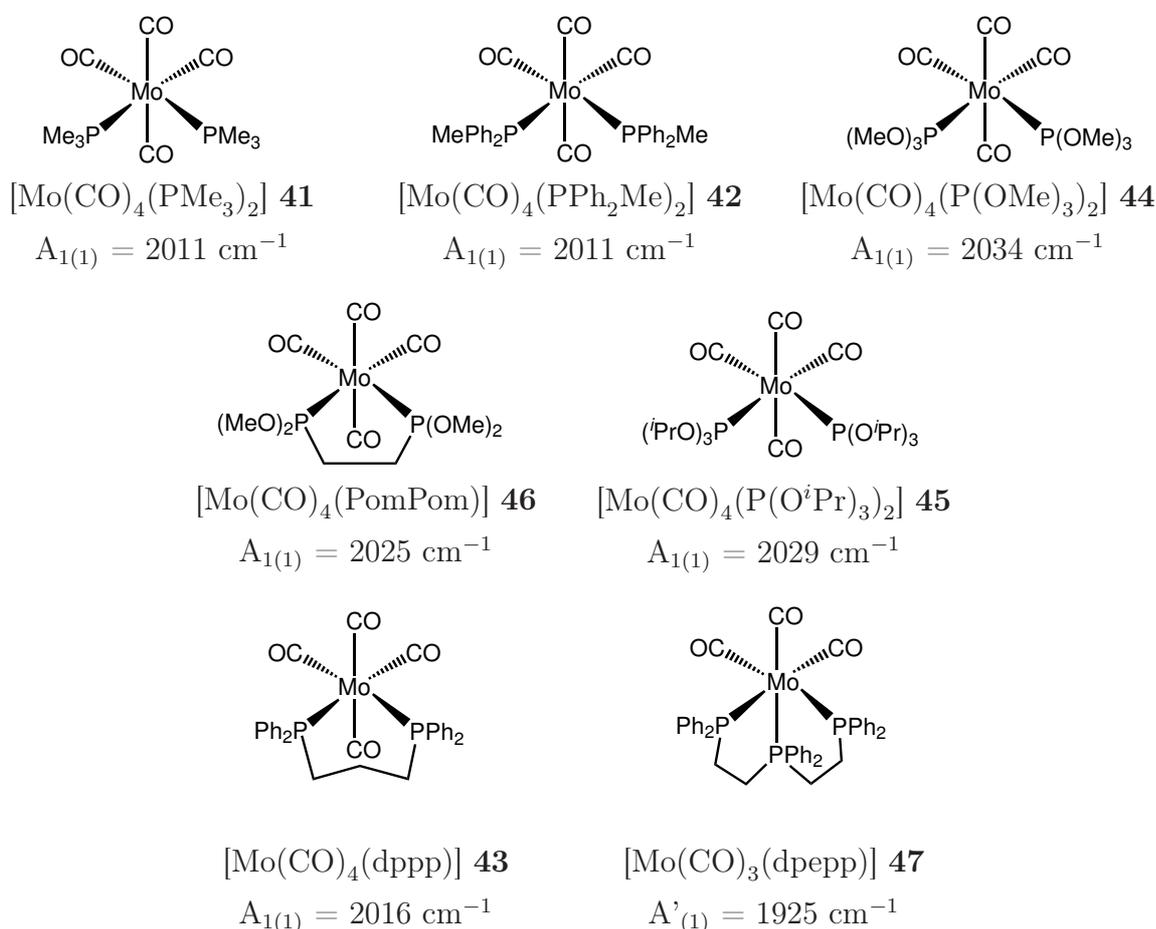


Abbildung 3.1.: Molybdän Tris- und Tetracarbonylkomplexe mit Phosphin- und Phosphitliganden und ihre erste CO-Streckschwingung in  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3.2. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit imidazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden

Durch die Umsetzung von imidazolbasierten gemischten NHC/Phosphin Liganden zu Tris- und Tetracarbonylkomplexen sollen die sterischen und elektronische Eigenschaften der gemischten Ligandensysteme an Molybdän(0) ermittelt werden und somit Rückschlüsse auf ein mögliches Anwendungsfeld in der synthetische Stickstofffixierung erarbeitet werden. Zu diesem Zwecke wurden die literaturbekannten imidazolbasierten NHC Liganden **CC 48**, **CP 25**, **PCP 26** und **CPC 27** und deren entsprechende Carbonylkomplexe dargestellt und mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse eingehend untersucht. Zusätzliche DFT-Rechnungen tragen dabei wichtige Informationen zu einem Verständnis der Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung und den Koordinationseigenschaften der gemischten Liganden bei.

### 3.2.1. Ligandensynthesen

Die Imidazoliumsalze des Biscarbenliganden **CC 48** als auch der gemischten Liganden **CP 25**, **PCP 26** und **CPC 27** können alle aus Imidazol bzw. den käuflich erhältlichen 1-substituierten Imidazolderivaten 1-Ethylimidazol (**49**) und 1-Vinylimidazol (**50**) synthetisiert werden.

Die Synthese der Ligandenvorstufe CC\*2HI (**48\*HI**) erfolgte durch die Umsetzung von 1-Ethylimidazol mit Diiodmethan in siedendem THF (Abb. 3.2).<sup>[135, 136]</sup>

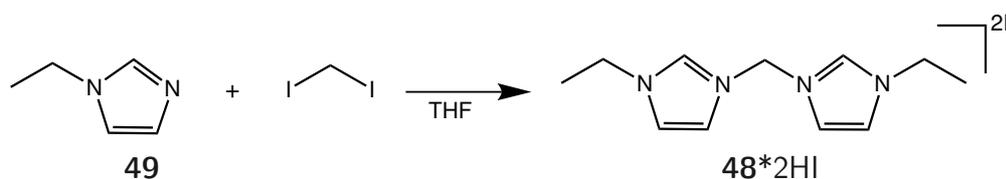
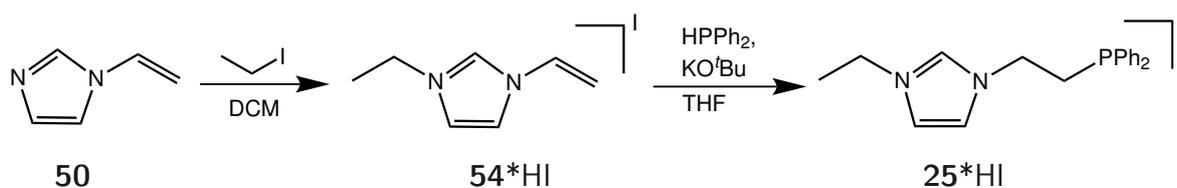
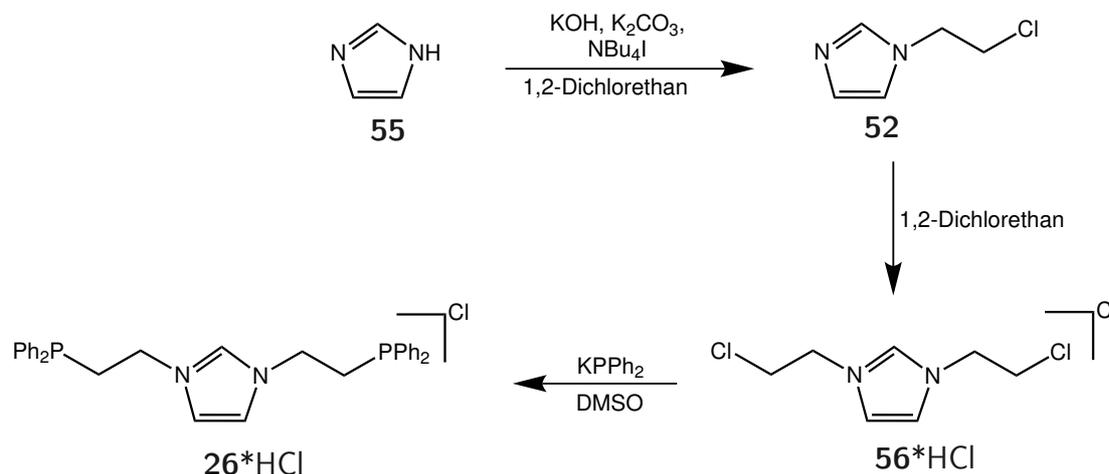


Abbildung 3.2.: Synthese der Ligandenvorstufe CC\*2HI (**48\*2HI**).<sup>[135, 136]</sup>

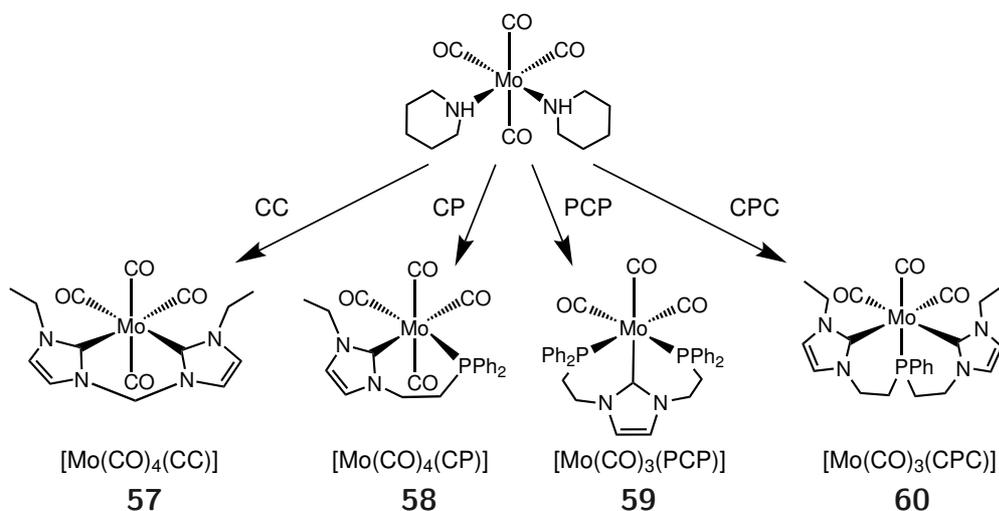
Für die Darstellung der Vorstufe CP\*HX (**25\*HX**) des gemischten zweizähligen CP-Liganden **25** haben sich in der Literatur zwei unterschiedliche Synthesewege etabliert. Die erste Route nach Lee und Bogdal (nicht abgebildet) geht von Imidazol (**51**) aus, welches in einem ersten Schritt mit einem Überschuss 1,2-Dichlorethan, Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat zum chlorethylierten Imidazoliumderivat **52** umgesetzt werden kann. In einem zweiten Schritt folgt die Quaternisierung des zweiten N-Atoms mittels Ethyliodid zum Imidazoliumsalz **53\*HI**, welches in einem dritten Reaktionsschritt


 Abbildung 3.3.: Syntheseroute des Imidazoliumsalzes  $\text{CP}^*\text{HI}$  (**25\*HI**). <sup>[137,138]</sup>

 Abbildung 3.4.: Synthese der Ligandenvorstufe  $\text{PCP}^*\text{HCl}$  (**26\*HCl**). <sup>[119,140]</sup>

mittels Kaliumdiphenylphosphid in DMSO zur Zielverbindung  $\text{CP}^*\text{HCl}$  (**25\*HCl**) umsetzen lässt. <sup>[139,140]</sup> Die zweite Route (s. Abb. 3.3) geht von käuflich erhältlichem 1-Vinylimidazol (**50**) aus, welches durch eine Quaternisierungsreaktion mit Ethyliodid in das zweifach N-substituierte Imidazoliumsalz **54\*HI** umgewandelt werden kann. Eine weitere Umsetzung mit Diphenylphosphin und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat führt zur gewünschten Vorstufe  $\text{CP}^*\text{HI}$  (**25\*HI**) des zweizähligen Liganden **25**. Bei der zweiten Route, ausgehend von 1-Vinylimidazol (**50**), ließen sich durchweg höhere Ausbeuten und reinere Produkte erhalten. <sup>[137,138]</sup> Die Synthese des Imidazoliumsalzes  $\text{CPC}^*2\text{HX}$  (**27\*2HI**) kann ebenfalls ausgehend von 1-Vinylimidazol (**50**) verwirklicht werden, bei der Synthese der dreizähligen Ligandenvorstufe wird im letzten Reaktionsschritt jedoch Phenylphosphin mit zwei Äquivalenten N,N'-Ethylvinylimidazoliumiodid **54\*HI** umgesetzt. <sup>[138]</sup>

Die Synthese des Imidazoliumsalzes  $\text{PCP}^*\text{HCl}$  (**26\*HCl**, s. Abb. 3.4) geht von Imidazol **55** aus, welches in zwei Reaktionen zum Intermediat **56\*HCl** umgewandelt werden kann. Eine anschließende Phosphonierung mit Kaliumdiphenylphosphid führt zum gewünschten Imidazoliumsalz  $\text{PCP}^*\text{HCl}$  (**26\*HCl**). <sup>[119,140]</sup>

## 3.2.2. Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe

Abbildung 3.5.: Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe **57**, **58**, **59** und **60**.

Um eine Koordination der gemischten NHC/Phosphin Liganden an Molybdän zu ermöglichen, muss in einem ersten Schritt die Deprotonierung der Imidazoliumsalze hin zu den freien Carbenen erfolgen. Als mögliche Deprotonierungsreagenzien können u. a. Kalium-*tert*-butanolat, Kalium-hexamethyldisilylamid oder Metallhydridbasen (z. B. Natriumhydrid oder Kaliumhydrid) verwendet werden.<sup>[92,93,141]</sup> Da eine Deprotonierung mittels Metallhydriden aufgrund der geringen Löslichkeit (in THF) nur sehr langsam stattfindet und sich bei Einsatz von Kalium-hexamethyldisilylamid das korrespondierende Amin nur unvollständig aus den Reaktionsmischungen abtrennen ließ, wurde ausschließlich Kalium-*tert*-butanolat als Base verwendet. Die in THF vorliegenden freien Carbene wurden anschließend, analog zur Koordination der reinen Phosphinliganden, mit dem Precursor *cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**) umgesetzt (s. Abb. 3.5). Im Vergleich zu den reinen Phosphinliganden konnte bei den gemischten Systemen bereits bei Raumtemperatur eine Umsetzung mit angemessenen Ausbeuten für die Tetracarbonylkomplexe [Mo(CO)<sub>4</sub>(CC)] (**57**) und [Mo(CO)<sub>4</sub>(CP)] (**58**) erreicht werden. Die Triscarbonylkomplexe *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) und *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(CPC)] (**61**) konnten im Gegensatz zum dpepp-Komplex **47** bereits bei 50 °C binnen weniger Stunden erhalten werden. Die durchweg geringeren Reaktionsdauern und -temperaturen illustrieren die höhere Reaktivität der NHC-Einheiten gegenüber der Mo(0)-Vorstufe **30** aufgrund ihrer hohen Nucleophilie. In Folge der basischen Abgangsliganden des Precursors **30** konnte überdies eine Koordination ohne Zusatz von Base erreicht werden, was allerdings zu verringerten Ausbeuten führte.

## 3.2.3. Schwingungsspektroskopie

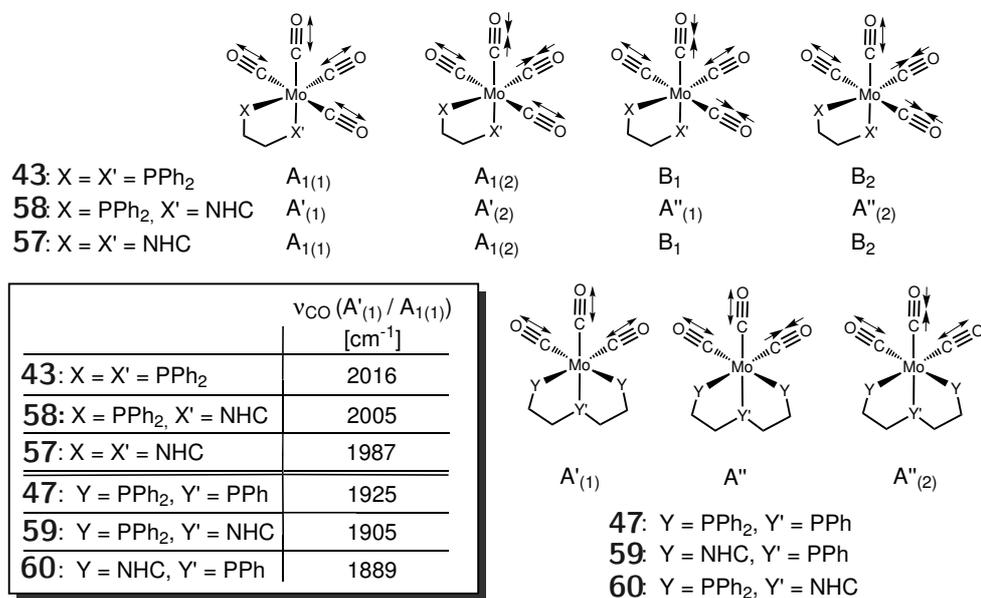


Abbildung 3.6.: Carbonyl-Schwingungsmoden und Frequenzen der energetisch höchsten Streckschw. für die Tris- und Tetracarbonylkomplexe **57-60**, **43** und **47**.

Die Schwingungsspektroskopie von Carbonylkomplexen ist ideal geeignet, um das relative Donorvermögen von unterschiedlichen Coliganden zu untersuchen. Die Frequenz der totalsymmetrischen CO-Streckschwingung  $A_{1(1)}$  bzw.  $A'_{(1)}$  ist dabei von besonderer Bedeutung, da diese in direktem Zusammenhang mit der Elektronendichte am Metallzentrum steht. Nolan *et al.* beispielsweise haben die Infrarot-Carbonylstreckschwingungsfrequenzen von  $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$  aufgezeichnet, um die elektronischen Eigenschaften von N-heterocyclischen Carben-Liganden zu untersuchen.<sup>[142]</sup> Nach diesem Vorbild wurden Raman- und IR-Spektren sowohl der neu synthetisierten Tris- und Tetracarbonylkomplexe mit Imidazol-2-yliden/Phosphin-Hybridliganden **57-60** als auch einiger analoger Molybdänkomplexe (s. Kap. 3.1) mit z.B. dppp (**35**) und dpepp (**39**) als Coliganden untersucht.

Um eine genaue Zuordnung der unterschiedlichen CO-Streckschwingungen treffen zu können, wurden die Schwingungsfrequenzen für die Verbindungen **57-60**, **43** und **47** ebenfalls mittels DFT-Rechnungen berechnet. Die gesammelten experimentellen und berechneten Frequenzen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Für die Tetracarbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})]$  (**43**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) werden vier charakteristische IR- und Raman-aktive CO-Schwingungen ( $2^*A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$ ) im Bereich von  $1800\text{-}2020\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, wie es für Tetracarbonylkomplexe mit einer

Tabelle 3.1.: Experimentelle und berechnete Streckschwingungsfrequenzen der synthetisierten Tris- und Tetracarbonylkomplexe mit Phosphin- und Imidazol-2-yliden-Liganden.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	Experimentell	Berechnet
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})]$ ( <b>43</b> )	2016 [ $A_{1(1)}$ ], 1916 [ $A_{1(2)}$ ], 1867 ( $B_1$ ), 1837 ( $B_2$ )	1944 [ $A_{1(1)}$ ], 1862 [ $A_{1(2)}$ ], 1840 ( $B_1$ ), 1827 ( $B_2$ )
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$ ( <b>58</b> )	2005 [ $A'_{(1)}$ ], 1881 [ $A'_{(2)}$ ], 1827 [ $A''_{(1)}$ ], 1796 [ $A''_{(2)}$ ]	1937 [ $A'_{(1)}$ ], 1847 [ $A'_{(2)}$ ], 1829 [ $A''_{(1)}$ ], 1822 [ $A''_{(2)}$ ]
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$ ( <b>57</b> )	1987 [ $A_{1(1)}$ ], 1876 [ $A_{1(2)}$ ], 1818 ( $B_1$ ), 1799 ( $B_2$ )	1928 [ $A_{1(1)}$ ], 1838 [ $A_{1(2)}$ ], 1816 ( $B_1$ ), 1815 ( $B_2$ )
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dpepp})]$ ( <b>47</b> )	1925 [ $A'_{(1)}$ ], 1852 [ $A''$ ], 1827 [ $A'_{(2)}$ ]	1874 [ $A'_{(1)}$ ], 1794 [ $A''$ ], 1790 [ $A'_{(2)}$ ]
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$ ( <b>59</b> )	1905 [ $A'_{(1)}$ ], 1814 [ $A''$ ], 1789 [ $A'_{(2)}$ ]	1865 [ $A'_{(1)}$ ], 1786 [ $A''$ ], 1776 [ $A'_{(2)}$ ]
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$ ( <b>60</b> )	1889 [ $A'_{(1)}$ ], 1785 [ $A''$ ], 1741 [ $A'_{(2)}$ ]	1852 [ $A'_{(1)}$ ], 1772 [ $A''$ ], 1765 [ $A'_{(2)}$ ]

$C_{2v}$ -Symmetrie zu erwarten ist (Abb. 3.6).<sup>[143]</sup> Die gleiche Anzahl an CO-Schwingungen wird für den Molybdänkomplex **58** mit dem gemischten CP-Liganden **25** erhalten, jedoch ändern sich die irreduziblen Darstellungen zu  $2^*A'$  und  $2^*A''$  aufgrund der verringerten Symmetrie ( $C_S$ ).

Die energetisch höchste Carbonyl-Streckschwingung  $A'_{(1)}$  vom CP-Komplex **58** ist bei  $2005 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Tab. 3.1, Abb. 3.7), dies entspricht einer Verschiebung von  $11 \text{ cm}^{-1}$  zu höherer Aktivierung im Vergleich zum dppp-Komplex **43** ( $A_{1(1)} = 2016 \text{ cm}^{-1}$ ). Für den Tetracarbonylkomplex **57** mit dem Biscarbenliganden **48** ist die erste CO-Streckschwingung  $A_{1(1)}$  bei  $1987 \text{ cm}^{-1}$  zu finden und somit um weitere  $18 \text{ cm}^{-1}$  hin zu höherer Aktivierung verschoben (Tab. 3.1, Abb. 3.8). Ein Vergleich des CC-Komplexes **57** mit literaturbekannten ethylen- und propylen-verbrückten CC-Liganden zeigt geringe Unterschiede in der Position der ersten CO-Streckschwingung ( $A_{1(1)} = 1999\text{-}1991 \text{ cm}^{-1}$ ), die geringfügig höhere Aktivierung des methylenverbrückten CC-Liganden **48** ist vermutlich durch den höheren sterischen Zwang verursacht.<sup>[144]</sup> Der donierende Einfluss der Seitenarme wird durch einen Vergleich der Lage der Schwingung  $A_{1(1)}$  vom synthetisierten CC-Komplex **57** ( $A_{1(1)} = 1987 \text{ cm}^{-1}$ ) mit Ethylarmen mit dem bekannten Molybdän-Tetracarbonylkomplex, welcher einen CC-Liganden mit Methylseitenarmen trägt, deutlich ( $A_{1(1)} = 1994 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Einfluss der Seitenarme und der verbrückenden Gruppen kann unter dem Gesichtspunkt eines Vergleiches zwischen Phosphin und

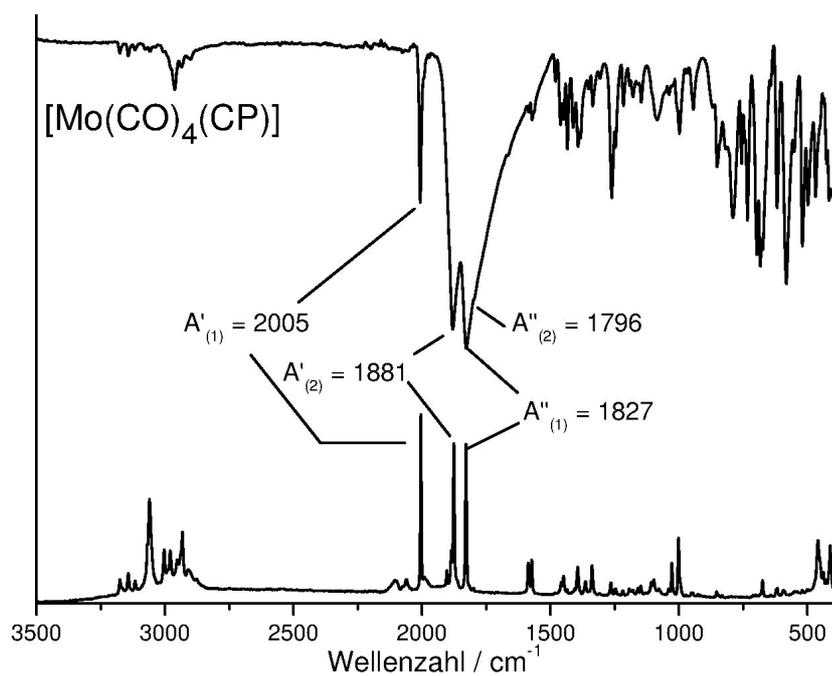


Abbildung 3.7.: IR- und Raman-Spektrum von [Mo(CO)<sub>4</sub>(CP)] (58).

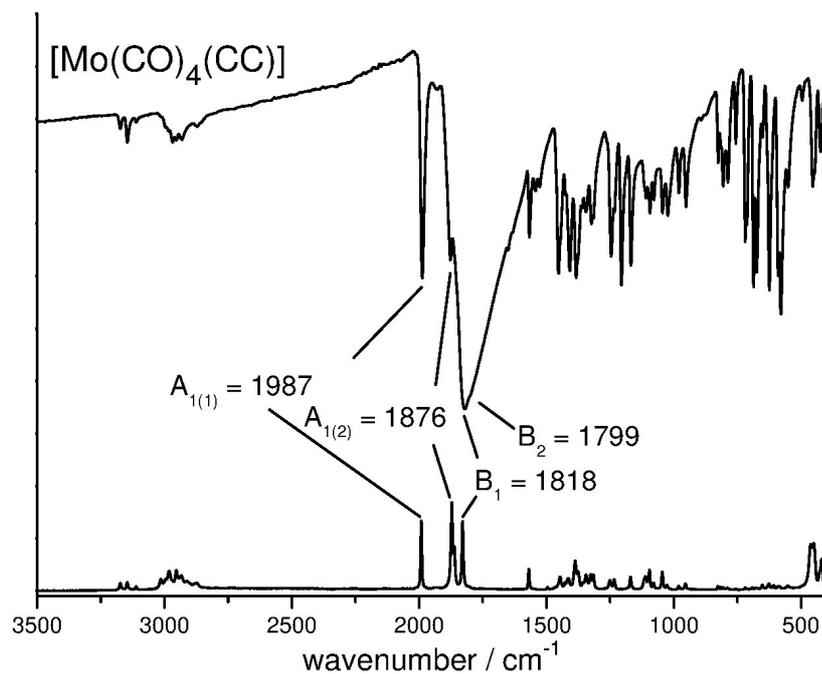


Abbildung 3.8.: IR- und Raman-Spektrum von [Mo(CO)<sub>4</sub>(CC)] (57).

Imidazol-2-ylidene allerdings als eher gering eingestuft werden.

In den IR- und Raman-Spektren der facialen Triscarbonylkomplexe **47**, **59** und **60** mit den Liganden dpepp **47**, PCP **26** und CPC **27** werden drei Signale im Bereich von 2000-1700  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche den CO-Streckschwingungen zugeordnet werden können und dem typischen Signalmuster von *fac*- $[\text{MX}_3(\text{CO})_3]$ -Verbindungen entsprechen (Abb. 3.9 und 3.10).<sup>[143]</sup> Aufgrund der Symmetrierniedrigung der Carbonylkomplexe von  $\text{C}_{3v}$  zu  $\text{C}_s$  spaltet die E-Schwingung in zwei Schwingungen der Symmetrie  $A'$  und  $A''$  auf. Zusammen mit der totalsymmetrischen Schwingung  $A'$  ergeben sich somit zwei Schwingungen mit  $A'$ - und eine Schwingung mit  $A''$ -Symmetrie (Abb. 3.6), welche alle mit Hilfe der DFT-Rechnungen den entsprechenden Signalen der experimentellen Spektren zugeordnet werden konnten. Eine faciale Koordination der dreizähligen Liganden lässt sich anhand der geringen Intensität der ersten Schwingung  $A'_{(1)}$  im Raman-Spektrum bestätigen. In einem meridionalen Komplex wäre die Symmetrie auf  $\text{C}_{2v}$  erhöht und die Streckschwingung mit der höchsten Energie ( $A_1$ ) wäre von hoher Intensität im Raman-Spektrum als auch zu geringerer Frequenz verschoben, aufgrund von zwei CO-Gruppen in *trans*-Position zueinander.

Ein Vergleich der Lage der ersten Streckschwingungen  $A'_{(1)}$  des dpepp- **47**, PCP- **59** und CPC-Komplexes **60** zeigt deutlich die Auswirkungen eines Austausches einer Arylphosphin-Gruppe gegen eine Imidazol-2-yliden-Einheit: die Schwingung  $A'_{(1)}$  des PCP-Komplexes **59** (Abb. 3.9) ist bei 1905  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten und somit im Vergleich zum dpepp-Komplex **47** ( $A'_{(1)} = 1925 \text{ cm}^{-1}$ ) um 20  $\text{cm}^{-1}$  zu geringerer Energie verschoben. Die erste CO-Streckschwingung des CPC-Carbonylkomplexes **60** (Abb. 3.10) ist um weitere 16  $\text{cm}^{-1}$  zu höherer Aktivierung verschoben.

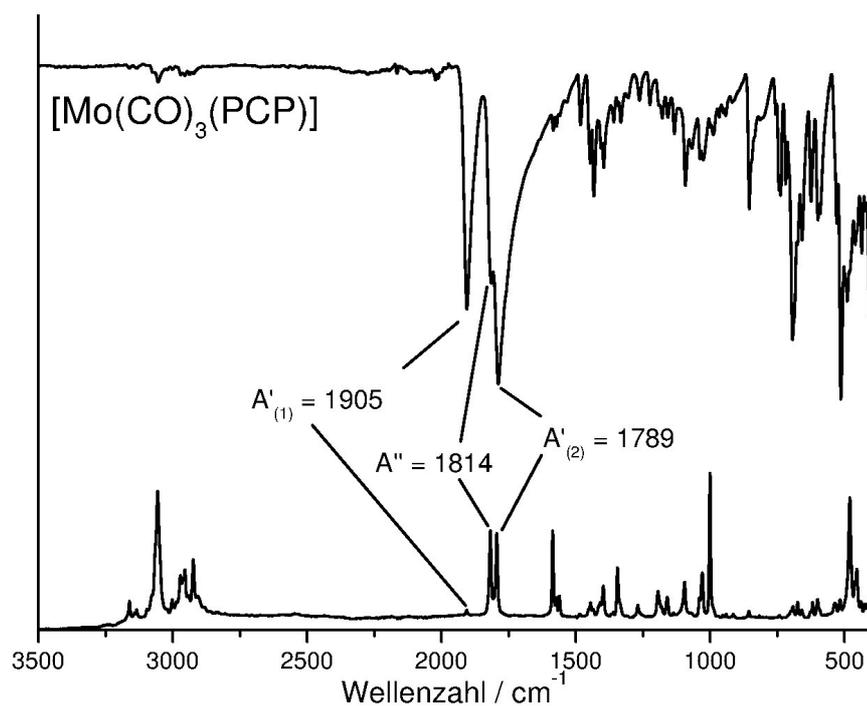


Abbildung 3.9.: IR- und Raman-Spektrum von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**).

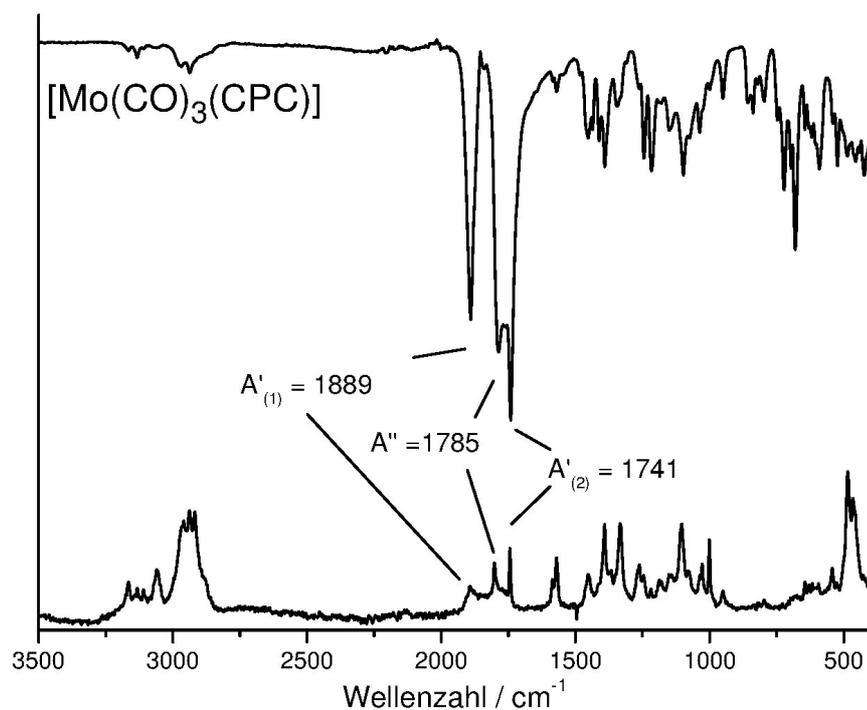


Abbildung 3.10.: IR- und Raman-Spektrum von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(CPC)] (**60**).

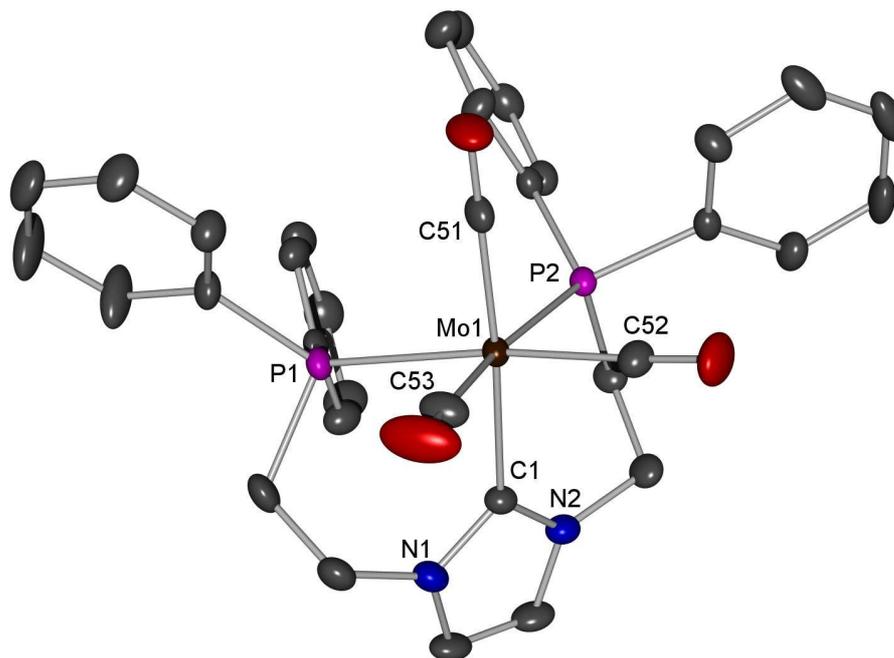
3.2.4. Kristallstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**)

Abbildung 3.11.: Kristallstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**); die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Gelbe Einkristalle von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) konnten durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **59** in Dichlormethan über mehrere Wochen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Ausgewählte Bindungslängen/-winkel und die Kristalldaten sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 zu finden. Im Einklang mit den Beobachtungen aus der Schwingungs- und NMR-Spektroskopie ist die Struktur des Komplexes **59** dem facialen Isomer zuzuordnen (Abb. 3.11). Das Molybdänatom ist umgeben von drei Carbonyl-Kohlenstoffatomen, zwei Phosphoratomen und einem Kohlenstoffatom des PCP-Liganden (**26**), dies führt zu einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre. Die NHC-Einheit ist im Verhältnis zu den äquatorialen Achsen um  $33.2^\circ$  verdrillt.

Die Mo- $C_{NHC}$ -Bindungslänge [Mo(1)-C(1)] in **59** beträgt  $2.263(2)$  Å und ist somit signifikant kürzer als die entsprechenden Mo-P-Bindungen [Mo(1)-P(1) und Mo(1)-P(2)] mit  $2.5334(6)$  und  $2.5246(7)$  Å. Die  $C_{NHC}$ -Mo-P-Bindungswinkel betragen  $77.3(1)^\circ$  und  $85.3(1)^\circ$  und sind somit bedeutend kleiner als der P-Mo-P Biswinkel mit  $97.8(1)^\circ$ .

Von speziellen Interesse für den Vergleich von Phosphinen mit imidazolbasierten NHC-Liganden sind die Metal- $C_{Carbonyl}$  und die C-O-Bindungslängen der drei Carbonylliganden. Die C-O-Bindungslänge der Carbonylgruppe in *trans*-Position zur NHC-Einheit

ist mit 1.158(3) Å leicht verlängert im Vergleich zu den C-O-Bindungslängen der Carbonylliganden in *trans*-Stellung zu den Phosphoratomen (1.149(3) und 1.150(3), Tab. 3.2, Tab. 3.5). Aufgrund dessen lässt sich schlussfolgern, dass die Carbenumgebung einen schwächeren  $\pi$ -Akzeptor als die Phosphingruppen darstellt und somit zu einer stärkeren Aktivierung der CO-Liganden im Vergleich zum reinen Phosphinkomplex *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(dpepp)] (**47**) führt. Umgekehrt ist die Mo-C-Bindung der Carbonylgruppe in *trans* zum Imidazol-2-yliden mit 1.969(2) Å leicht verkürzt im Vergleich zu Mo-C-Bindungslängen der CO-Gruppen in *trans* zu den Phosphinen (1.978(2) und 1.972(3) Å), auch wenn die Unterschiede innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen. Es lässt sich aber mit Gewissheit sagen, dass die Mo-C-Bindung in *trans* zur NHC-Einheit im Vergleich zu den übrigen zwei Mo-C<sub>Carbonyl</sub>-Bindungen nicht geweitet ist. Das Carben ist in diesem Fall somit nicht als (deutlich) stärkerer  $\sigma$ -Donor aufzufassen, vielmehr geht aus den Kristalldaten hervor, dass die  $\sigma$ -Donorstärke der Carbeneinheit mit der  $\sigma$ -Donorstärke der Phosphine von vergleichbarer Größe ist.

Tabelle 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**).

Mo(1)-C(51)	1.969(2)	Mo(1)-C(1)	2.263(2)
Mo(1)-C(53)	1.972(3)	Mo(1)-P(2)	2.5246(7)
Mo(1)-C(52)	1.978(2)	Mo(1)-P(1)	2.5334(6)
C(1)-N(2)	1.355(3)	C(1)-N(1)	1.372(3)
C(53)-O(53)	1.150(3)	C(52)-O(52)	1.149(3)
C851)-O(51)	1.158(3)		
C(51)-Mo(1)-C(53)	85.90(10)	C(52)-Mo(1)-P(2)	87.19(8)
C(51)-Mo(1)-C(52)	87.16(9)	C(1)-Mo(1)-P(2)	85.28(6)
C(53)-Mo(1)-C(52)	84.16(11)	C(51)-Mo(1)-P(1)	97.25(7)
C(51)-Mo(1)-C(1)	173.93(9)	C(53)-Mo(1)-P(1)	90.92(8)
C(53)-Mo(1)-C(1)	96.62(9)	C(52)-Mo(1)-P(1)	173.17(7)
C(52)-Mo(1)-C(1)	98.57(9)	C(1)-Mo(1)-P(1)	77.23(6)
C(51)-Mo(1)-P(2)	93.05(7)	P(2)-Mo(1)-P(1)	97.75(2)
C(53)-Mo(1)-P(2)	171.33(8)	N(2)-C(1)-N(1)	102.47(18)

Tabelle 3.3.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**)

Identification code	felix89	
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	672.48	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.2099(7) Å	α = 78.222(9)°
	b = 9.7323(7) Å	β = 84.241(9)°
	c = 18.7840(15) Å	γ = 65.685(9)°
Volume	1501.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.487 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.582 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	688	
Crystal size	0.07 x 0.10 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	2.43 to 27.99°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	15191	
Independent reflections	7099 [R(int) = 0.0634]	
Completeness to Θ = 27.99°	97.9%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7099 / 0 / 380	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0857	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0905	
Extinction coefficient	0.0142(12)	
Largest diff. peak and hole	0.686 and -1.245 e.Å <sup>-3</sup>	

## Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropically. 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: 0.8780/0.9655).

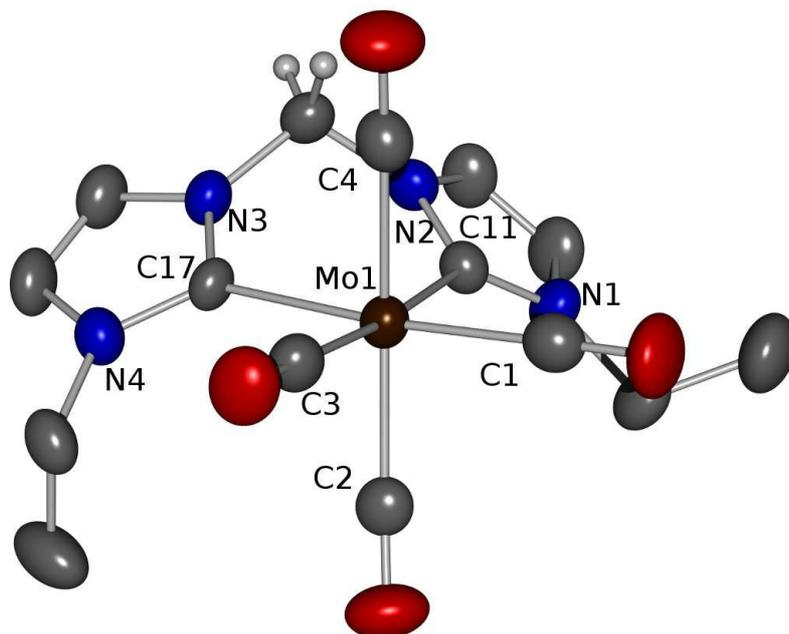
3.2.5. Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**)

Abbildung 3.12.: Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**); die meisten H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Tabelle 3.4.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**).

Mo(1)-C(1)	1.977(6)	Mo(1)-C(4)	2.036(6)
Mo(1)-C(3)	1.988(5)	Mo(1)-C(11)	2.259(4)
Mo(1)-C(2)	2.024(6)	Mo(1)-C(17)	2.261(4)
C(1)-O(1)	1.157(6)	C(2)-O(2)	1.143(6)
C(3)-O(3)	1.149(6)	C(4)-O(4)	1.134(6)
N(3)-C(17)	1.366(6)	N(1)-C(11)	1.353(6)
C(17)-N(4)	1.351(6)	N(2)-C(11)	1.361(6)
C(11)-Mo(1)-C(17)	79.58(16)	C(2)-Mo(1)-C(4)	170.15(19)
N(1)-C(11)-N(2)	103.0(4)	N(4)-C(17)-N(3)	102.8(4)

Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Dichlormethanolösung von **57** konnten gelbe Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse (Abb. 3.12) gewonnen werden. Verbindung **57** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und mit allen Atomen auf geordneten Positionen. Ausgewählte Bindungslängen/-winkel und die Kristalldaten sind in den Tabellen 3.4 und 3.6 aufgelistet.

Tabelle 3.5.: CO und Mo-C-Bindungslängen (Å) für die Carbonylkomplexe **59** und **57**.

Ligand / Verbindung	CO ( <i>trans</i> zu NHC)		CO ( <i>trans</i> zu P)		CO ( <i>trans</i> zu CO)	
	C-O	Mo-C	C-O	Mo-C	C-O	Mo-C
PCP / <b>59</b>	1.158(3)	1.969(2)	1.149(3) 1.150(3)	1.1978(2) 1.1972(3)	-	-
CC / <b>57</b>	1.157(6) 1.149(6)	1.977(6) 1.988(5)	-	-	1.143(6) 1.134(6)	2.036(6) 2.024(6)

In der Einkristallstruktur von Verbindung **57** sind an das Mo-Atom vier Carbonyl-Kohlenstoffatome und zwei Kohlenstoffatomen des CC-Liganden **48** in einer verzerrten oktaedrischen Geometrie koordiniert. Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen [Mo(1)-C(11) und Mo(1)-C(11)] sind mit 2.259(4) und 2.261(4) Å nahezu identisch mit der Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslänge von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**, 2.263(2) Å, siehe oben). Etwas längere Bindungslängen konnten von Ito *et al.* und Hahn *et al.* für *ortho*-Xylylen verbrückte CC-Liganden gefunden werden (Mo-C = 2.294-2.306 Å). Dies wird durch die höhere Flexibilität der längeren verbrückenden Ketten verursacht.<sup>[144,145]</sup> Der C<sub>NHC</sub>-Mo-C<sub>NHC</sub> Winkel [C(11)-Mo(1)-C(17)] beträgt 79.6(2)° und ist somit vergleichbar mit den C<sub>NHC</sub>-Mo-P Winkeln in Verbindung **59** (77.3(1) und 85.3(1)°). Die C-O-Bindungslängen der Carbonylgruppen in *trans*-Position zu den NHC-ruppen sind mit 1.149(6) und 1.157(6) Å leicht verlängert im Vergleich zu den zwei CO-Gruppen in *trans* zueinander (1.134(6) und 1.143(6) Å).

Im Gegensatz dazu sind die Mo-C-Bindungslängen der Carbonylliganden in *trans* zu den Carbenliganden (1.988(5) und 1.977(6)) leicht verkürzt im Vergleich zu den zwei CO-Gruppen in *trans* zueinander (2.036(6) und 2.024(6)). Auch wenn diese Unterschiede innerhalb der geschätzten Standardabweichungen (e.s.d.) liegen, werden somit ähnliche Trends in den Mo-C und den C-O-Bindungslängen wie für den PCP-Komplex **59** beobachtet. Überdies sind diese Beobachtungen im Einklang mit denen für die literaturbekannten Molybdäntetracarbonylkomplexen mit propylen- und *ortho*-xylylenverbrückte CC-Liganden von Hahn *et al.* und Yamaguchi, Ito *et al.*<sup>[144,145]</sup>

Aus Tabelle 3.5 geht hervor, dass die C-O-Bindungslängen CO (*trans* zu CO) < CO (*trans* zu P) < CO (*trans* zu NHC) ansteigen, wohingegen sich die Mo-C-Bindungslängen leicht verkürzen. Diese Beobachtungen stützen die Folgerung, dass die NHC-Einheit der schwächste π-Akzeptor in der Reihe CO > Phosphin > NHC ist. Zusätzliche Informationen über die Molybdän-Carben-Bindung konnten durch DFT-Rechnungen (Kap. 3.2.6) gewonnen werden.

Tabelle 3.6.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$ 

Identification code	felix94	
Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{MoN}_4\text{O}_4$	
Formula weight	412.26	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.0683(5)$ Å	$\alpha = 71.637(5)^\circ$
	$b = 8.9212(6)$ Å	$\beta = 89.850(5)^\circ$
	$c = 12.4216(8)$ Å	$\gamma = 77.977(5)^\circ$
Volume	828.04(9) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.653 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.819 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	416	
Crystal size	0.16 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	1.73 to 27.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	12062	
Independent reflections	3618 [R(int) = 0.0683]	
Completeness to Θ = 27.00°	100.0%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3618 / 0 / 218	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.1130	
R indices (all data)	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1225	
Extinction coefficient	0.0050(15)	
Largest diff. peak and hole	1.005 and -1.609 e.Å <sup>-3</sup>	

## Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model.

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8212, 0.9105).

### 3.2.6. DFT-Rechnungen

Um genaueren Einblick in die Molybdän-NHC-Bindung zu bekommen und eine Aussage über den Bindungscharakter im Falle von gemischten Phosphin/Imidazol-2-yliden-Liganden treffen zu können, wurden DFT-Rechnungen für die neu synthetisierten Komplexe **57-60** mittels Gaussian 09 durchgeführt.<sup>[146]</sup> Es wurden überdies Strukturoptimierungen für die meridionalen und die facialen Isomere der Verbindungen **59** und **60** durchgeführt, um die ausschließliche Bildung der facialen Isomere zu ergründen.

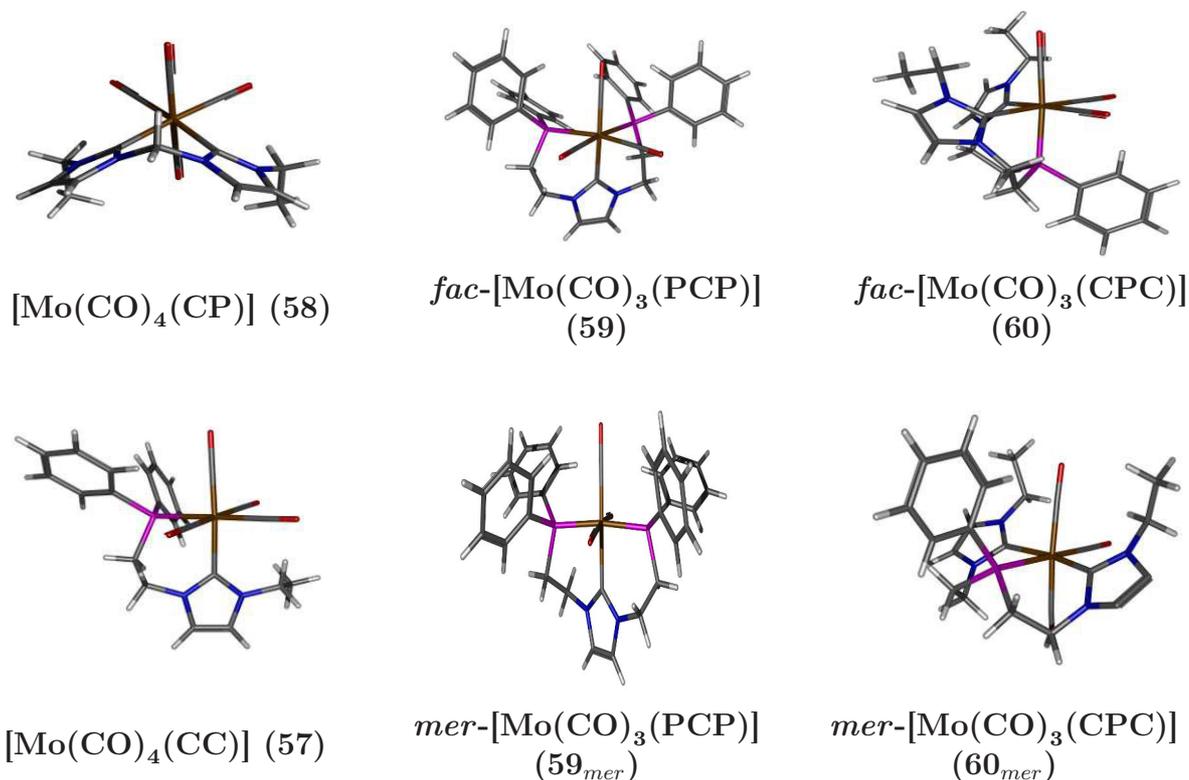


Abbildung 3.13.: Optimierte Strukturen der Tris- und Tetracarbonylkomplexe **57**, **58**, **59** und **60**

Mit den benutzten Basisätzen (6-311G\*/LANL2DZ) wurden nur geringe Energieunterschiede (ca. 1-5 kcal/mol) zwischen den facialen und meridionalen Isomeren der Triscarbonylkomplexe **59** und **60** gefunden. Es ist also davon auszugehen, dass die ausschließliche Bildung der facialen Isomere für die Triscarbonylkomplexe **59** und **60** durch eine Vermeidung einer Geometrie mit zwei CO-Gruppen in *trans* zueinander verursacht wird. Überdies kann die Aussage getroffen werden, dass eine meridionale Koordination der Liganden sterisch möglich ist. Die optimierten Strukturen der Verbindungen **57**, **58**,

*fac/mer-59*, *fac/mer-60* sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

Wenn man die mittels DFT optimierten Strukturen der neu synthetisierten Carbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (**58**), *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (**59**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$  (**60**) mit den optimierten Strukturen der Komplexe mit reinen Phosphinliganden  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})]$  (**43**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dpepp})]$  (**47**) vergleicht, dann werden einige strukturelle Ähnlichkeiten deutlich. So ist zum Beispiel der Bisswinkel  $C_{\text{NHC}}\text{-Mo-P}$  im CP-Komplex **58** ( $84.2^\circ$ ) annähernd so groß wie der P-Mo-P Bisswinkel im dppp-Komplex **43**. Analoge Beobachtungen können für die CPC- **60** ( $81.9$ ,  $85.3$  und  $91.4^\circ$ ) und die PCP-Verbindung **59** ( $883.2$ ,  $85.6$  und  $106.4^\circ$ ) im Vergleich zum dpepp-Komplex **47** ( $78.7$ ,  $78.9$  und  $94.7^\circ$ ) gemacht werden.

Um die Metall-NHC-Bindung möglichst exakt beschreiben zu können, wurden in den letzten 15 Jahren bereits zahlreiche DFT-Rechnungen durchgeführt, diese Rechnungen beschränken sich allerdings hauptsächlich auf Metallkomplexe mit reinen Monocarbolen. <sup>[97,147]</sup> Untersuchungen an gemischten NHC/Phosphin Systemen und Ermittlung des Einflusses von Phosphincoliganden sind die Ausnahme. <sup>[148]</sup>

Generell sind drei Beiträge zur Metall-NHC-Bindung denkbar: die NHC-zu-Metall  $\sigma$ -Donierung, die NHC-zu-Metall  $\pi$ -Donierung und die Metall-zu-NHC  $\pi$ -Rückbindung. Es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass der stärkste Beitrag zur M-NHC-Bindung von der  $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen dem besetzten Frontorbital des Carben-Kohlenstoffatoms und einem leeren Metall  $d\sigma$ -Orbital stammt. Lange Zeit galt der  $\pi$ -Beitrag zur M-NHC-Bindung als vernachlässigbar und die NHCs als reine  $\sigma$ -Donoren. Jedoch kamen zahlreiche theoretische und experimentelle Studien später zu dem Schluss, dass der  $\pi$ -Beitrag zur M-NHC-Bindung in den meisten Fällen nicht zu vernachlässigen sei. Mittlerweile ist es weitgehend akzeptiert, dass der  $\pi$ -Beitrag zur M-NHC-Bindung meist ein Maß von 10 bis 30% beträgt. Das Maß an  $\pi$ -Donierung und  $\pi$ -Rückdonierung ist jedoch immer von vielen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel der Orientierung der NHC-Einheit, der Anzahl der d-Elektronen als auch der Menge und Art der Coliganden. Aus diesem Grunde können nur schwer Verallgemeinerungen über die  $\pi$ -Eigenschaften der M-NHC-Bindung getroffen werden, so dass diese Fragestellung noch immer Gegenstand aktueller Diskussion ist. <sup>[146,149]</sup>

Um Einsicht in den  $\pi$ -Beitrag der Mo-NHC-Bindung zu erhalten wurden die Molekülgrenzorbitale für die neu synthetisierten Komplexe **58-60** mit den gemischten Liganden und für Komplex **57** mit dem reinen Biscarbenligand CC **48** betrachtet. Durch  $\sigma$ -Wechselwirkungen doniert die NHC-Einheit des CP-Liganden **25** genau wie die NHC-Einheiten des CC-Liganden **48** in das leere  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Molybdäns. Die NHC-

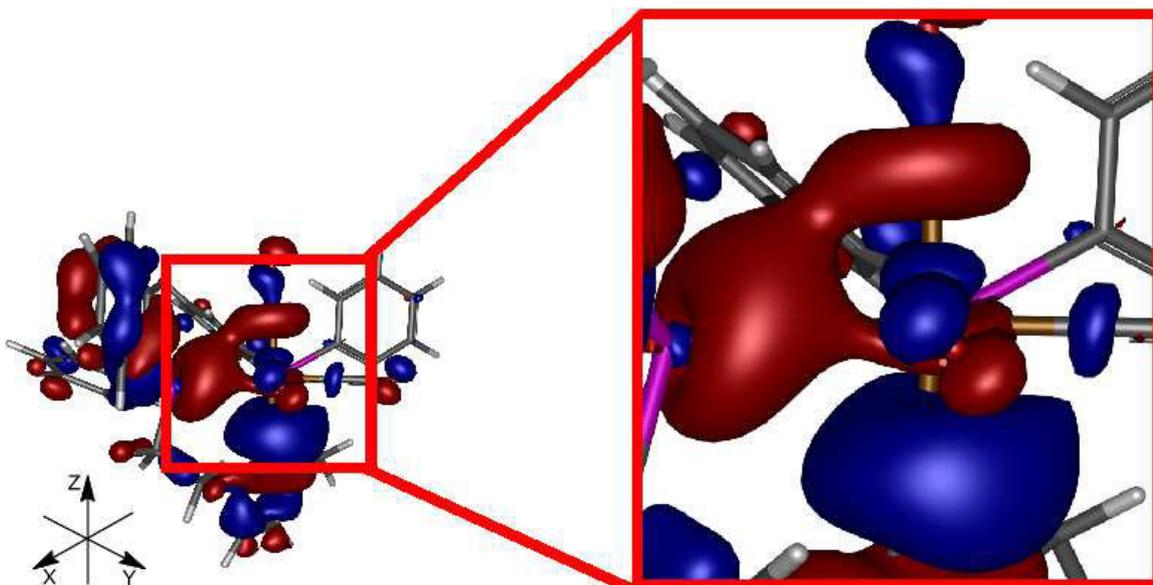


Abbildung 3.14.: Darstellung des PCP- $\sigma^b$ -Orbitals, welches die gleichwertige  $\sigma$ -Donierung des Phosphins und der NHC-Einheit in das unbesetzte Mo- $d_{z^2}$ -Orbital von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) zeigt.

Gruppe des PCP-Liganden **26** doniert hingegen in das unbesetzte  $d_{z^2}$  Orbital von **59**, die zwei Imidazol-2-yliden-Gruppen donieren in das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital im CPC-Komplex **60** und legen somit die generellen Axen in diesen Systemen fest. Entsprechend der Mo<sup>0</sup>-d<sup>6</sup>-Konfiguration sind alle Metall- $d\pi$  Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) zweifach besetzt. In Verbindung **59** sind die  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitale um 45 °C im Verhältnis zu den Mo-P-Bindungen gedreht und generieren somit ein Orbital innerhalb der molekular pseudosymmetrischen Ebene („ $d_{yz}$ “) und ein Orbital senkrecht dazu („ $d_{xz}$ “). Grafische Darstellungen der Grenzorbitale der Verbindungen **57-60** sind in Abbildung 3.16 gegeben.

Die Analyse der Molekülorbital-Plots zeigt, dass die Beiträge der Phosphine und der NHC-Grenzorbitale zu den Metall  $d\sigma$ -Orbitalen ( $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ ) vergleichbar sind, in der Vergrößerung (Abb. 3.14) des PCP- $\sigma^b$ -Orbitals von Verbindung **59** wird dieser Sachverhalt besonders deutlich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die  $\sigma$ -Donorkapazität der Phosphine und der NHC-Gruppen in den untersuchten Komplexen von etwa gleicher Größe sind. Überdies wird in keinem der Metall  $d\pi$ -Orbitale ein out-of-plane ( $\pi$ ) Beitrag am koordinierten C-Atom der Carbengruppe beobachtet, dies ist eindeutig durch eine gegenseitige Aufhebung des (Metall-Ligand-antibindenden) Beitrages der N-C-N  $\pi$ -bindenden Orbitale mit dem (Metall-Ligand-bindenden) Beitrag der N-C-N  $\pi^*$ -antibindenden Orbitale zu den Metall  $d\pi$ -Orbitalen verursacht (Abb. 3.15). Im Einklang mit diesem Ergebnis werden keine Änderungen der berechneten C-N-Bindungslängen

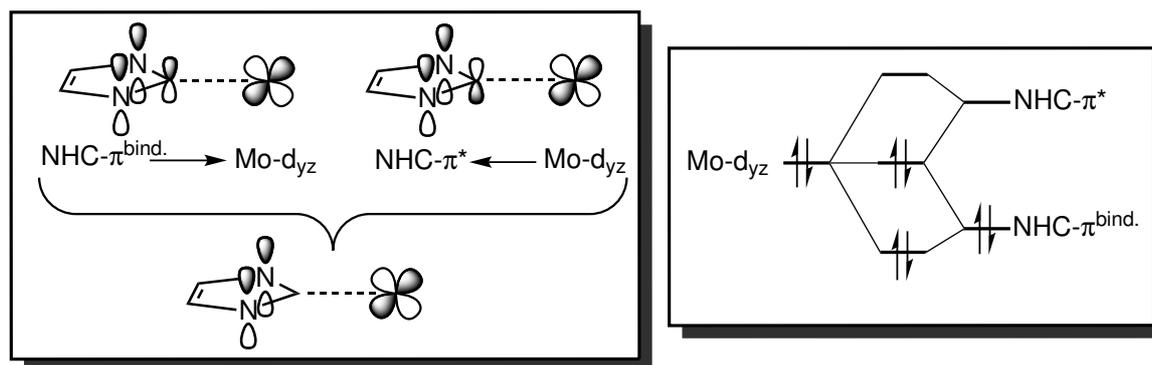

 Abbildung 3.15.:  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorbeiträge zur Mo-NHC-Bindung

 Tabelle 3.7.: Berechnete C-N-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **57-60** und dem freien Carben (Et-Im-Et).

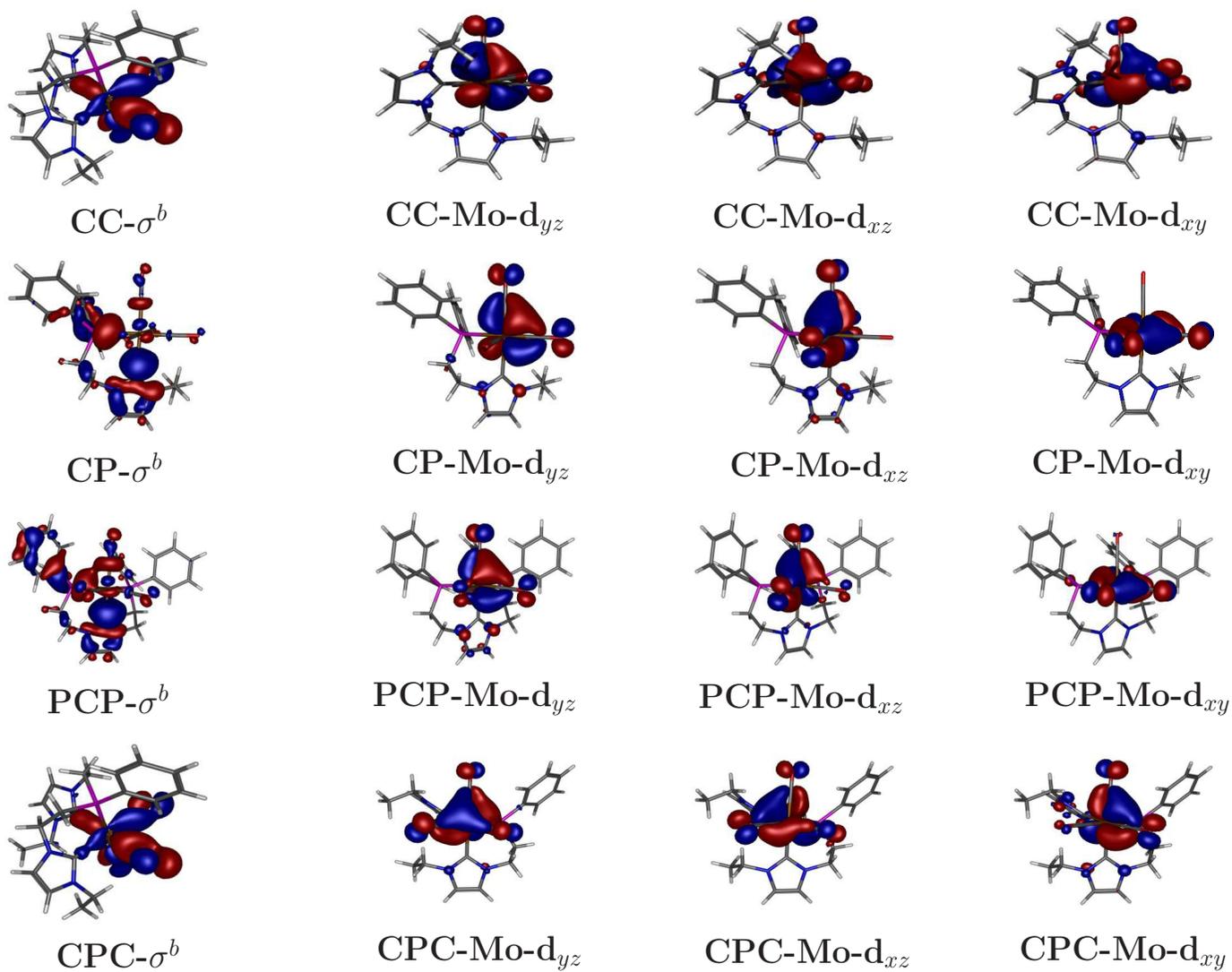
	CC-Mo ( <b>57</b> )	CP-Mo ) ( <b>58</b> )	PCP-Mo ( <b>59</b> ) ( <b>59</b> )	CPC-Mo ( <b>60</b> )	Et-Im-Et (freies NHC)
$C_{NHC-N}$	1.386	1.384	1.391/1.387	1.377/1.377	1.384
$C_{NHC-N'}$	1.384	1.384	1.388/1.389	1.386/1.385	1.384
$\emptyset$	1.385	1.384	1.389	1.382	1.384

im Liganden durch die Koordination an das Molybdänzentrum beobachtet. Eine  $\pi$ -Donierung bzw.  $\pi$ -Rückbindung würde hingegen zu einer Streckung bzw. Kürzung der C-N-Bindungslängen innerhalb des Carbenliganden führen (Tab. 3.7).

Die Einstufung des Carbens als reiner  $\sigma$ -Donor lässt sich überdies durch die Tatsache bestätigen, dass für den CO-Ligand in *trans* zum Carben im PCP-Komplex **59** die längste C-O und die kürzeste Mo-C-Bindungslänge aller drei koordinierten CO-Liganden beobachtet wird (s. o. Tab. 3.2). Wäre das Carben ein deutlich stärkerer  $\sigma$ -Donor im Vergleich zum Phosphin, dann wäre (aufgrund des *trans*-Effektes) auch die Metall-CO-Bindungslänge im Vergleich zu den anderen CO-Liganden geweitet. Die Tatsache, dass im Gegenteil eine geringfügig verkürzte Bindungslänge beobachtet wird, ist Beweis für die vergleichbare  $\sigma$ -Donorstärke von Phosphin und Carben. Das hohe Maß an Aktivierung und die strukturellen Veränderungen der entsprechenden *trans* zum NHC ständigen CO-Liganden können folglich durch das Fehlen einer  $\pi$ -Rückbindung in die unbesetzten Orbitale des NHC-Liganden erklärt werden. Die fehlende Rückbindung zum NHC lässt im Vergleich zum Phosphin eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum zurück, welche in die  $\pi^*$ -Orbitale des CO-Liganden transferiert werden kann. Diese Schlussfolgerungen werden durch die Schwingungsspektroskopie unterstützt (s. o.).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in allen neu synthetisierten Komple-

zen **57-60** die NHC-Liganden weder als  $\pi$ -Donor noch als  $\pi$ -Akzeptor aufgefasst werden können; die NHC-Gruppen können in diesen Fällen also als reine  $\sigma$ -Donoren bzw.  $\pi$ -nichtbindend bezeichnet werden. Diese Folgerung steht nicht in Widerspruch zu vorherigen Beschreibungen der Metall-Carben-Bindung, da NHCs abhängig vom Metallzentrum sowohl als  $\pi$ -Donoren als auch als  $\pi$ -Akzeptorne wirken können.<sup>[148]</sup> Wie von Jacobsen *et al.* in deren Studie von  $[M(CO)_5(NHC)]$  Verbindungen belegt, sollte überdies berücksichtigt werden, dass das Maß der  $\pi$ -Rückbindung zu den NHC-Liganden auch immer von der Anzahl und der Art von weiteren rückbindenden Liganden abhängt.

Abbildung 3.16.: Besetzte Molekülorbitale ( $\sigma^b$ , Mo- $d_{yz}$ , Mo- $d_{xz}$  und Mo- $d_{xy}$ ) von Verbindungen **57**, **58**, **59** und **60**.

### 3.2.7. NMR-Spektroskopie

Um Informationen über die Struktur der synthetisierten Molybdän(0)-Carbonylkomplexe in homogener Lösung zu erhalten, wurden die Verbindungen **57-60** eingehend mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten ergeben die Gegenwart von jeweils nur einem Isomer in Lösung für die oben genannten Verbindungen.

Die Koordination der freien Liganden an das Metallzentrum lässt sich unter anderem mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen, da sich die Spektren der freien Liganden (bzw. der Imidazoliumsalze) in einigen Punkten wesentlich von denen des koordinierten Liganden unterscheiden. Diese Unterschiede in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren können besonders gut an der Umsetzung des Imidazoliumsalzes  $\text{PCP}^*\text{HCl}$  (**26** $^*\text{HCl}$ ) zum Triscarbonylkomplex *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (**59**) erläutert werden: Als erster Punkt ist die Auslöschung des Signales bei 9.64 ppm durch die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **26** $^*\text{HCl}$  zu nennen (Abb. 3.17, roter Kasten). Die Deprotonierung führt in Kombination mit der Koordination an das Molybdän(0)-Zentrum überdies zu einer höheren magnetischen Abschirmung und somit zu einem Shift des Signals der Backboneprotonen der Imidazoleinheit (Abb. 3.17, grüne Kästen) von 7.81 zu 7.12 ppm. Diese beiden Phänomene wären jedoch auch bei einem freien Carben in Lösung zu beobachten, eine Koordination an das Metallzentrum kann hingegen durch Änderungen in den Signalformen für die Protonen der Ethylenbrücke (Abb. 3.17, braune und blaue Kästen) eindeutig nachgewiesen werden. Durch die Koordination kommt es zu einer starken Einschränkung der Rotationsfähigkeit der C-C-Bindungen der Ethylenbrücken, somit werden die jeweiligen Protonen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe magnetisch inequivalent und spalten durch die zusätzliche  $^2J$ -Kopplung weiter auf. Ähnliche Beobachtungen konnten für die Verbindungen  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (**58**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$  (**60**) gemacht werden (siehe Kap. 7.5, Synthesen).

Das Phänomen der eingeschränkten Rotation und der damit erhöhten Aufspaltung der Protonen in den verbrückenden  $(\text{CH}_2)_n$ -Gruppen ist allerdings nicht zwangsweise bei Raumtemperatur zu beobachten, für den Tetracarbonylkomplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) wird bei Raumtemperatur beispielweise ein Singulett für die Protonen der Methylenbrücke erhalten. Durch die „Flügelschlag“-Bewegung werden die Protonen bei Raumtemperatur magnetisch äquivalent.<sup>[108]</sup> Diese Bewegung wird erst durch Abkühlen gehindert, was zu einer Koaleszenz bei 230 K und der Bildung von zwei Doubletts bei 200 K führt. An diesem Punkt (200 K) ist die „Flügelschlag“-Bewegung eingefroren, die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind an diesem Punkt magnetisch unterschiedlich und koppeln

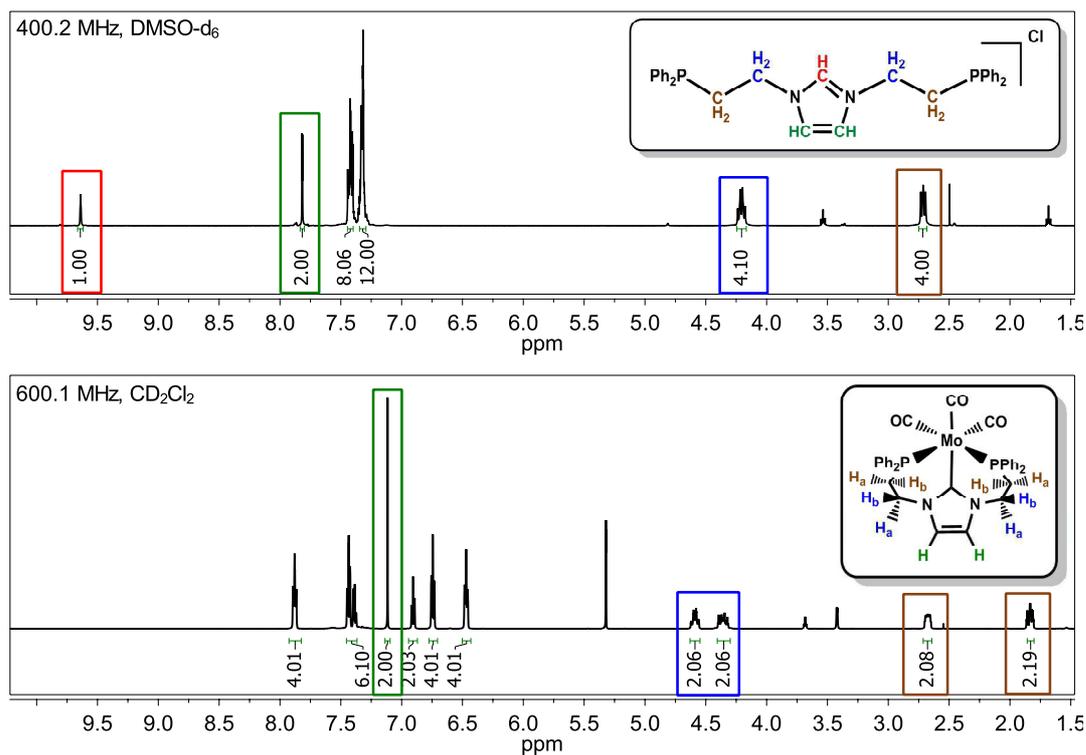


Abbildung 3.17.:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom freien PCP\*HCl (**26**\*HCl, oben) und koordinierten PCP Liganden als *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**, unten).

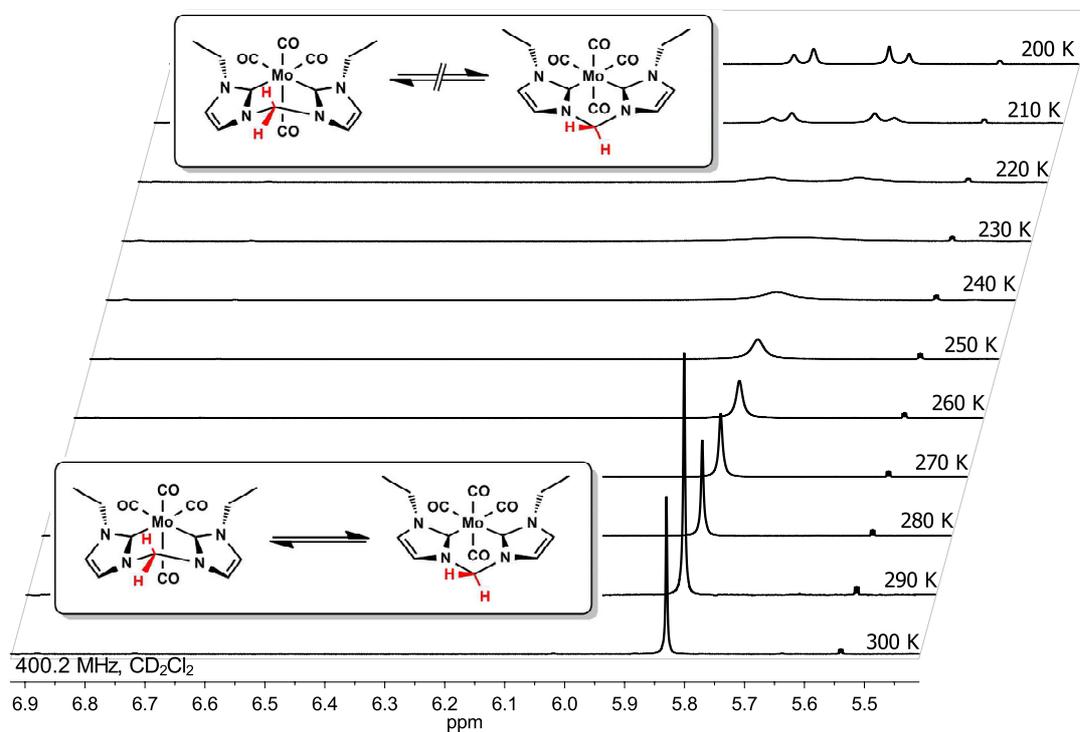


Abbildung 3.18.: Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von [Mo(CO)<sub>4</sub>(CC)] (**57**).

Tabelle 3.8.:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (ppm) und  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (Hz) von Verbindungen **57-60** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Ref. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Verbindung	$^{31}\text{P}$	$^{13}\text{C}_{\text{NHC}}(^2J_{\text{CP}})$	$^{13}\text{C}_{\text{CO}}(^2J_{\text{CP}})$
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$ ( <b>57</b> )	-	196.3 (s)	221.1 (s), 210.7 (s)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$ ( <b>58</b> )	30.2	188.9 (d, 11.4)	218.4 (d, 10.8), 218.4 (d, 27.0), 210.5 (d, 9.1)
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$ ( <b>59</b> )	27.3	193.6 (t, 12.9)	226.1 (t, 9.8), 222.5 (ABX, 11.4, 29.7)
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$ ( <b>60</b> )	23.8	195.5 (d, 11.5)	224.9 (d, 10.0), 224.2 (d, 35.0)

miteinander zu einem Set aus zwei Dubletts ( $^2J = 13.4$  Hz). Durch die pseudo  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie sind die durch die „Flügel Schlag“-Bewegung gebildeten Isomere (*endo/exo*) identisch, weshalb nur ein Set von zwei Dubletts beobachtet wird. Bei einer verringerten Symmetrie hingegen würden bis zu vier Dubletts beobachtet werden. [150]

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der neu synthetisierten Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (**58**), *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CPC})]$  (**60**) & *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (**59**) werden erwartungsgemäß Singulets in der Region von  $\delta = 20$ -30 ppm erhalten (siehe Tab. 3.8).

Für die Charakterisierung der Carbonylkomplexe ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie von besonderer Bedeutung, da nur hier (mit Ausnahme der Einkristallstrukturanalyse) eine Koordination des Carbens direkt nachgewiesen werden kann. Durch metallvermittelte  $^2J$ -Kopplungen der Carbonyl- und der Carbenkohlenstoffe mit den koordinierten Phosphinen können überdies Rückschlüsse auf das Koordinationsmuster getroffen werden. Da sich die ohnehin geringe Signalintensität der quartären Kohlenstoffatome auf mehrere Signale verteilt, sind allerdings stark erhöhte Messzeiten (hohe Relaxationszeit, große Anzahl an Scans) bzw. höhere Messfrequenzen und hochempfindliche Probenköpfe erforderlich, um ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Die Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome befinden sich im Bereich von  $\delta = 185$ -197 ppm, wie es für koordinierte Imidazol-2-ylidene zu erwarten ist, wohingegen freie Imidazol-2-ylidene in einem Bereich von  $\sim 210$ -215 ppm beobachtet werden würden. [151]

Für den Tetracarbonylkomplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) werden drei Singulets erhalten: die Carbenkohlenstoffatome werden bei 196.3 ppm, die *cis*-ständigen CO-Kohlenstoffe bei 210.7 ppm und die *cis*-ständigen CO-Kohlenstoffe bei der geringsten Abschirmung von 221.1 ppm beobachtet (s. Abb. 3.19, Tab. 3.8).

Bei der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (**58**) spalten sämtliche Signale der koordinierten Kohlenstoffatome durch ein koordiniertes Phosphin hingegen zu Dubletts auf. Man erhält ein Dublett bei 188.9 ppm mit einer *cis*- $^2J$ -Kopplung von 11.4 Hz für das Imidazol-2-

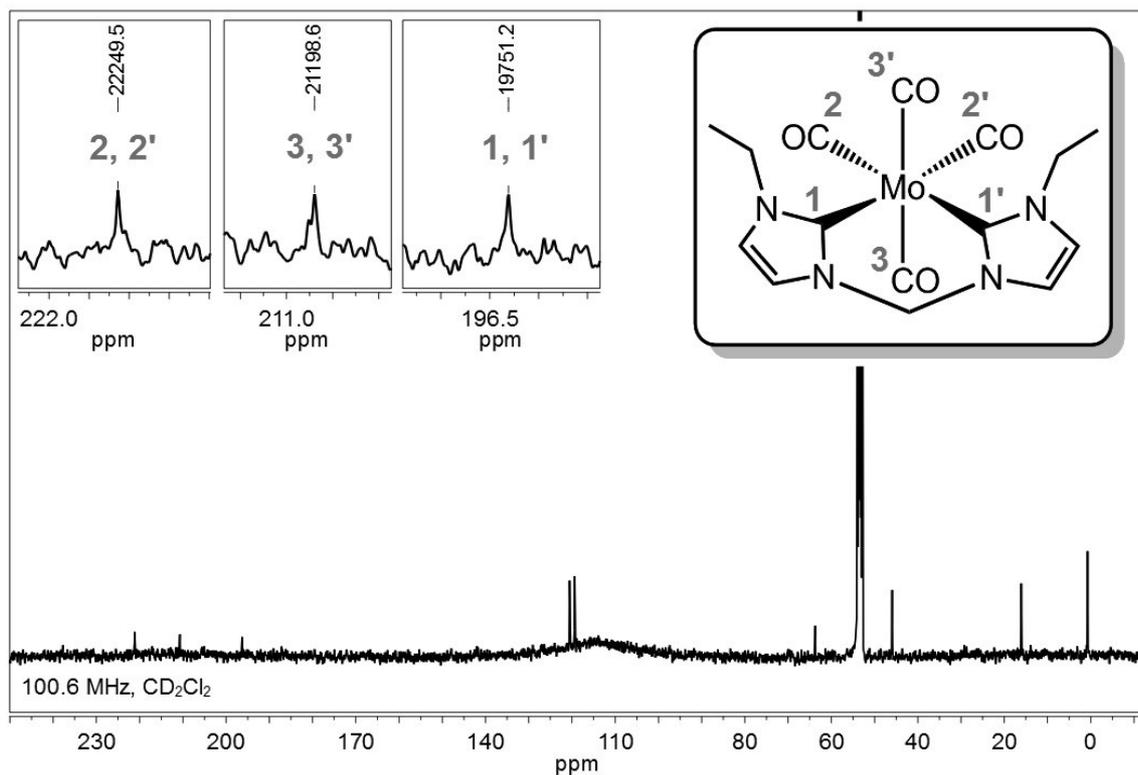


Abbildung 3.19.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (57).

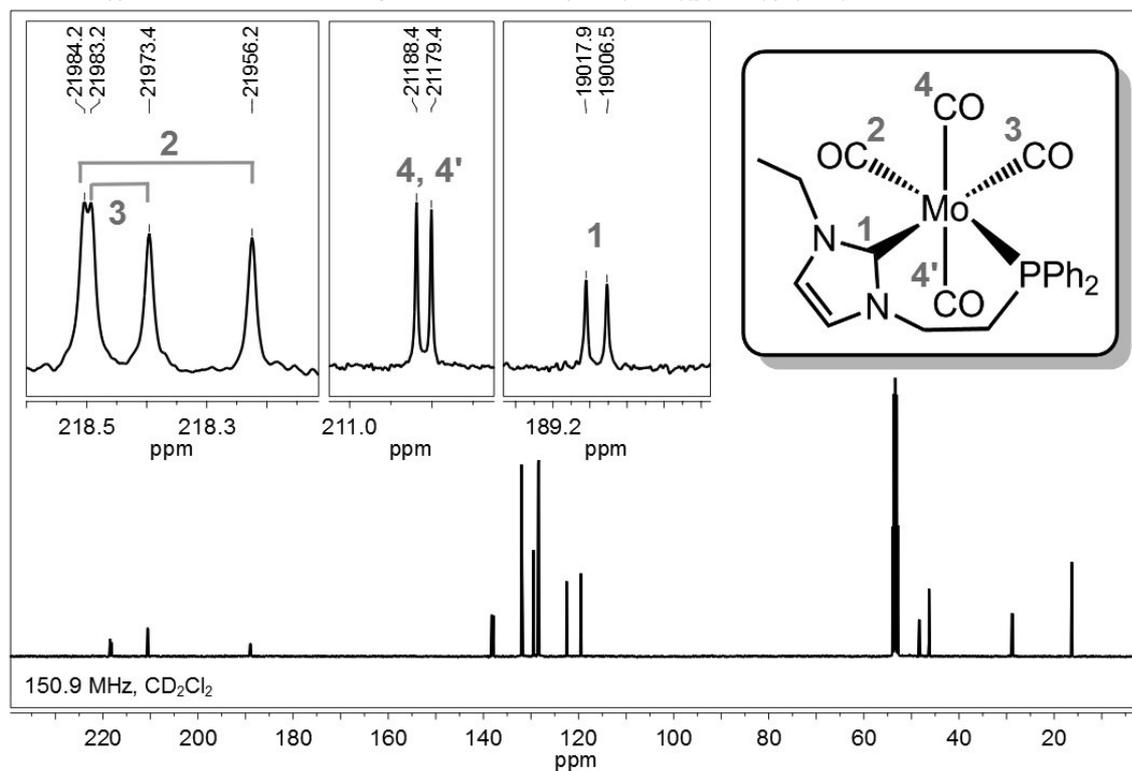
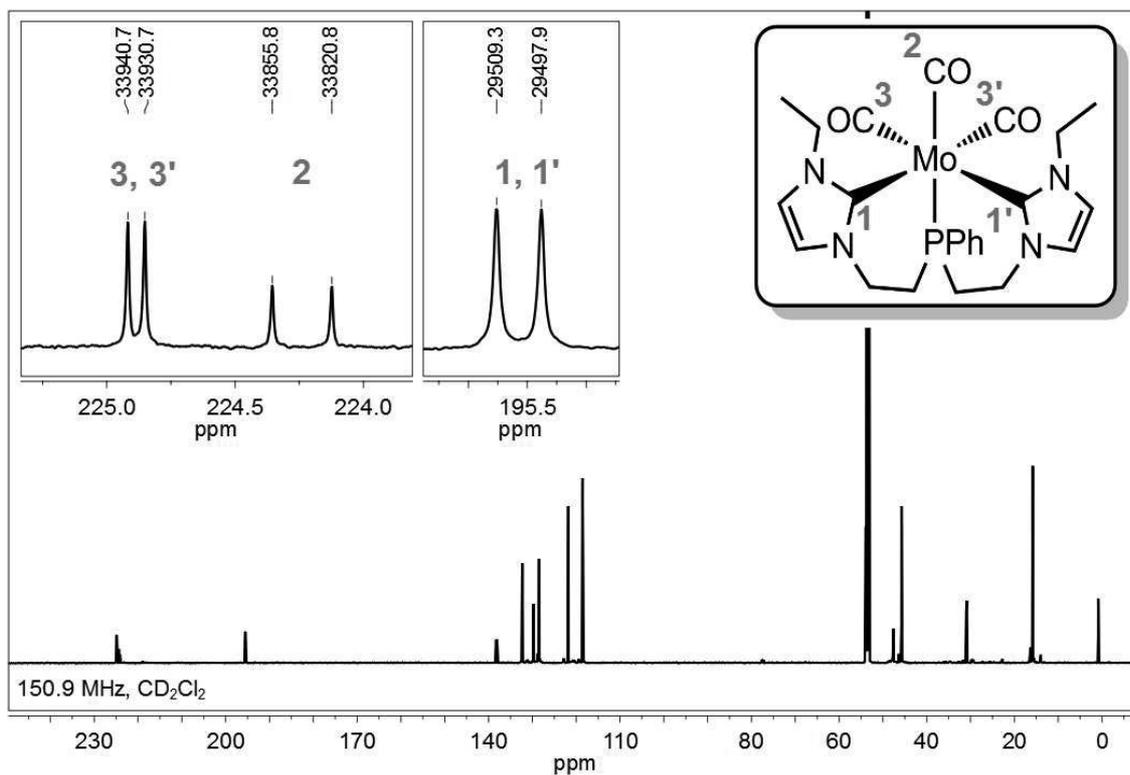
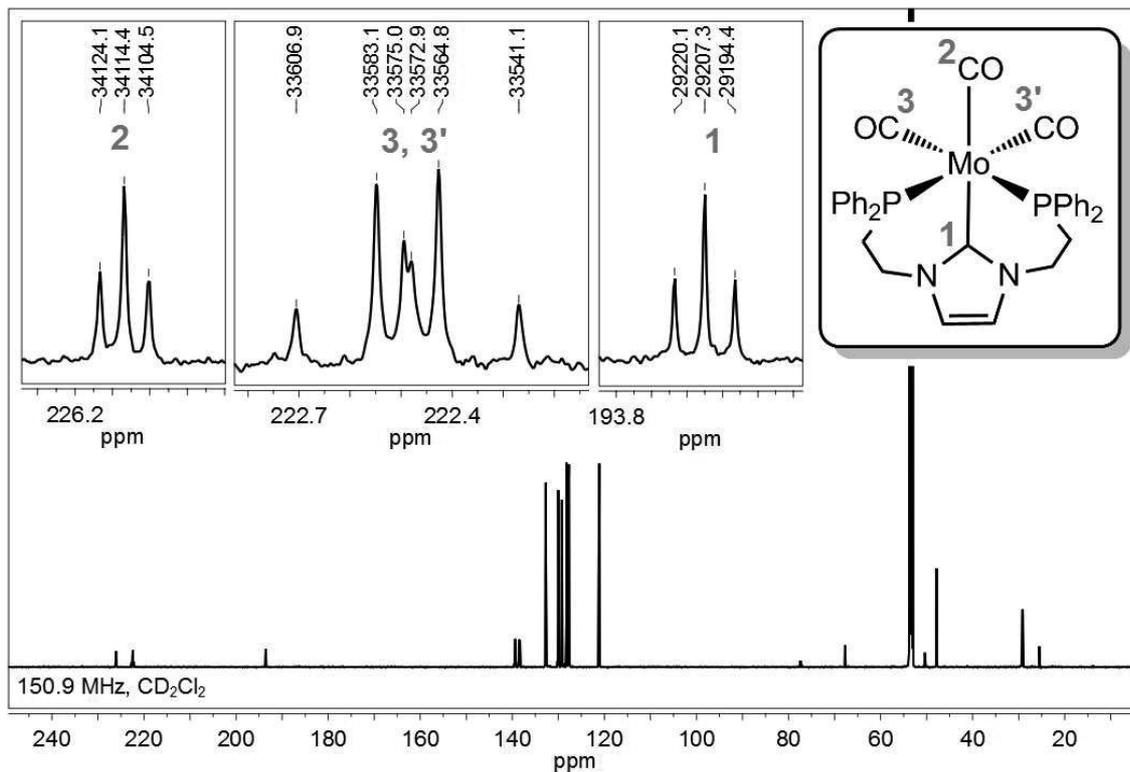


Abbildung 3.20.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (58).

yliden. Für die CO-Gruppen werden insgesamt drei Signale erhalten, das Signal mit der größten Aufspaltung (218.4 ppm,  ${}^2J_{trans} = 27.0$  Hz) entspricht dem *trans* zum Phosphin ständigen Carbonylkohlenstoff, das Signal mit der geringsten Abschirmung (218.4 ppm,  ${}^2J_{cis} = 10.8$  Hz) dem *trans* zum Carben ständigen Carbonylkohlenstoff, obgleich der Unterschied in der Verschiebung nur sehr gering ist ( $< 0.1$  ppm). Das Dublett für die *trans* zueinander ständigen Carbonylkohlenstoffe (210.5 ppm,  ${}^2J_{cis} = 9.1$  Hz) ist im Vergleich zu den anderen Carbonylkohlenstoffe deutlich hochfeldverschoben (s. Abb. 3.20, Tab. 3.8).

Aufgrund von ebenfalls einem koordinierten Phosphin ist für *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(CPC)] (**60**) ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie für den CP-Komplex **58** zu beobachten, auch hier ist das Dublett mit der geringsten Abschirmung (224.9 ppm,  ${}^2J_{cis} = 10.0$  Hz) den *trans* zu den Carbenen ständigen Carbonylkohlenstoffen und das Signal mit der größten Aufspaltung (224.2 ppm,  ${}^2J_{cis} = 35.0$  Hz) den *trans* zu den Phosphinen ständigen Carbonylkohlenstoffen zuzuordnen (s. Abb. 3.21, Tab. 3.8). Aufgrund der höheren Elektronendichte am Metallzentrum (durch drei koordinierte Donorgruppen) sind die Signale der koordinierten Kohlenstoffatome im Vergleich zu den Tetracarbonylkomplexen **57** und **58** leicht tieffeldverschoben. Aus dem Kopplungsmuster lässt sich überdies folgern, dass auch in Lösung das faciale Isomer vorliegen muss, da bei einer meridionalen Koordination des CPC-Liganden **27** zwei Carbonylgruppen in *trans* zueinander stünden und ein Dublett mit höherer Abschirmung ( $\sim 210$ - $215$  ppm) und geringer Kopplungskonstante ergeben würden.

Durch ein zusätzlich koordiniertes Phosphin in der Verbindung *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) gibt der Carbonylkohlenstoff in *trans*-Position zum NHC ein Triplett bei 226.1 ppm mit einer *cis*-Kopplung von 9.8 Hz zu den beiden Phosphinen (s. Abb. 3.22, Tab. 3.8). Das Kohlenstoffatom des koordinierten Imidazol-2-ylidens wurde bei 193.6 ppm detektiert und koppelt mit den *cis*-ständigen Phosphinen ( ${}^2J_{cis} = 12.9$  Hz) ebenfalls zu einem Triplett. Im Falle der äquatorialen Carbonylkohlenstoffe wird ein zentrierter Signalsatz (bestehend aus 6 Linien) bei 222.5 ppm erhalten. Bei diesem Signalsatz handelt es sich um den X-Teil eines ABX-Spektrums mit den Kopplungskonstanten  ${}^2J_{cis} = 11.4$  Hz und  ${}^2J_{trans} = 29.7$  Hz (s. f. Kap.). Es werden also zwei Kopplungen (*cis* und *trans*) für einen Satz der Carbonylkohlenstoffatome erhalten, was eine faciale Koordination des Liganden **26** in Lösung belegt.


 Abbildung 3.21.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(CPC)] (**60**).

 Abbildung 3.22.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**).

### ABX-Spektrum

Ein ABX-Spektrum entsteht durch die Kopplung zweier chemisch und magnetisch ähnlicher Kerne (A und B) mit einem Kern X, welcher im Vergleich zu A und B stark verschoben ist oder bei dem es sich um einen anderen Kern handelt. In vielen Fällen sind die Kerne A und B zwar magnetisch als auch chemisch unterschiedlich, weisen jedoch nur einen sehr kleinen Unterschied in ihrer Verschiebung zueinander auf ( $\Delta_{PP'} = \nu_P - \nu_{P'}$ ), weshalb das ABX-Spektrum unter diesen Gegebenheiten auch als „falsches AA'X-Spektrum“ bezeichnet wird.<sup>[152]</sup>

Im Falle des untersuchten *facialen* Triscarbonylkomplexes *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) werden aufgrund der geringen Häufigkeit von <sup>13</sup>C (1.1 %) und der Tatsache, dass jeweils nur eine CO-Gruppe zur Zeit ein <sup>13</sup>C-Atom beinhaltet ABX Spektren beobachtet. Die <sup>31</sup>P-Kerne (AB-Teil) sind infolge des Isotopenshiftes durch das <sup>13</sup>C-Atom magnetisch und chemisch inäquivalent, somit haben die Phosphoratome eine metallvermittelte Kopplung ( ${}^2J_{PP'}$ ) und eine unterschiedliche Verschiebung ( $\Delta_{PP'}$ , s. Abb. 3.23). Durch diesen Isotopeneffekt spaltet das Signal der CO-Gruppe im <sup>13</sup>C-Spektrum von einem erwarteten Signal erster Ordnung (dd) zum X-Teil eines ABX-Spektrums auf (6 Linien). Im Phosphorspektrum ist allerdings weder die Kopplung ( ${}^2J_{PP'}$ ) noch die unterschiedliche Verschiebung ( $\Delta_{PP'}$ ) der <sup>31</sup>P-Kerne zu beobachten, da hier der Isotopenshift aufgrund der geringen Häufigkeit des <sup>13</sup>C-Nukleus vom normalen Spektrum des <sup>12</sup>C-Nukleus überdeckt wird.<sup>[153]</sup>

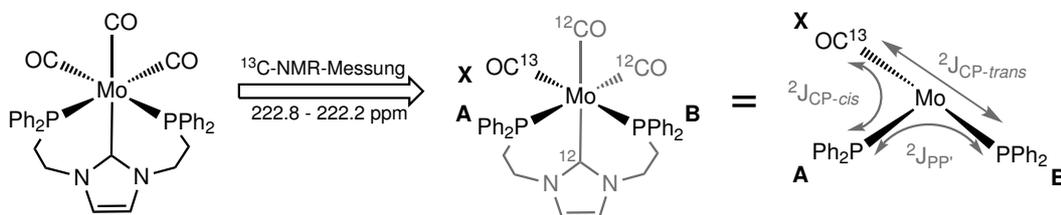


Abbildung 3.23.: Komplex **59** mit einem <sup>13</sup>C-Atom in äquatorialer Position und die daraus resultierenden Kopplungen.

Obwohl in diesem Fall somit nur der X-Teil aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum zur Auswertung zur Verfügung steht, ist eine Ermittlung der Kopplungskonstanten unter Zuhilfenahme der Linienabstände und der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien im <sup>13</sup>C-Spektrum möglich:

Der X-Teil eines ABX-Spektrums besteht aus maximal 6 Linien die zentrosymmetrisch angeordnet sind. Der Abstand der zwei intensivsten Übergänge (u) (Intensität normiert auf 1) ist gleich  $|{}^2J_{CP} + {}^2J_{CP'}|$ , der Abstand der beiden inneren Übergänge (n) (Intensi-

tät =  $\epsilon$ ) entspricht  $2 * |D_+ - D_-|$ , die äußeren Linien (c) (Intensität =  $1 - \epsilon$ ) sind durch den Abstand  $2 * |D_+ + D_-|$  voneinander getrennt (s. Abb. 3.24). Die Werte für  $D_-$  und  $D_+$  lassen sich folglich durch Subtraktion der Linienabstände von c und n ermitteln (Gl. 3.1-3.3):

$$2D_+ + 2D_- - (2D_+ - 2D_-) = 65.77 \text{ Hz} - 2.16 \text{ Hz} \quad (3.1)$$

$$D_- = 15.9025 \text{ Hz} \quad (3.2)$$

$$D_+ = 16.9825 \text{ Hz} \quad (3.3)$$

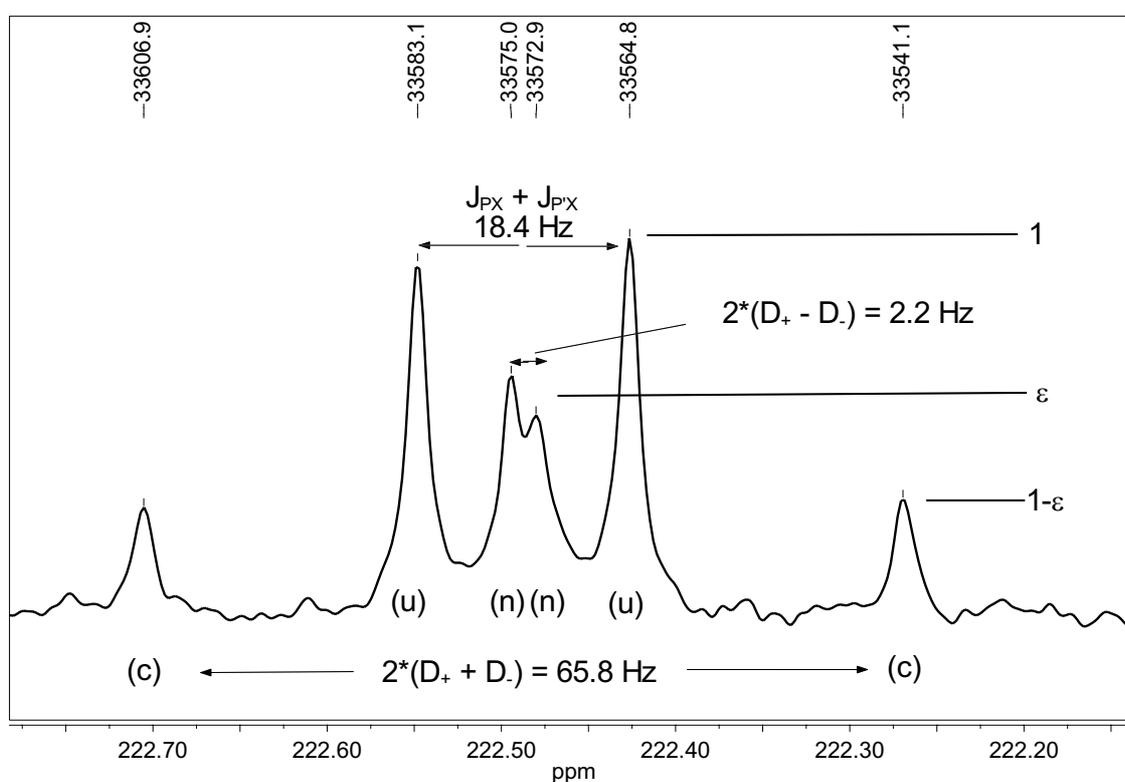


Abbildung 3.24.: Linienzuordnung für den X-Teil des ABX-Spektrums der Carbonylgruppen von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**).

Der Betrag für  $J_{CP} + J_{CP'}$  lässt sich direkt aus dem Spektrum ablesen. Die gesuchten Konstanten  ${}^2J_{PP'}$ ,  ${}^2J_{CP-trans}$ ,  ${}^2J_{CP-cis}$  und  $\Delta_{PP'}$  lassen sich durch  $D_{\pm}$  und  $1 - \epsilon$  (Gl. 3.4 & 3.5) ausdrücken: <sup>[152]</sup>

$$1 - \epsilon = \frac{\frac{1}{4}(J_{CP} - J_{CP'})^2}{\frac{1}{4}(J_{CP} - J_{CP'})^2 + J_{PP'}^2} \quad (3.4)$$

$$D_{\pm} = \frac{1}{2} \sqrt{[(v_P - v_{P'}) \pm \frac{1}{2}(J_{CP} - J_{CP'})]^2 + J_{PP'}^2} \quad (3.5)$$

Um den Wert von  $1 - \epsilon$  für Gleichung 3.4 zu erhalten, müssen die Intensitäten der intensivsten Linien (u) auf den Wert 1 normiert werden. Da der gemessene Signalsatz durch den Dacheffekt und Basislinieneffekte nicht ideal symmetrisch ist, müssen die Intensitäten teilweise gemittelt werden. Diese Mittelung der Intensitäten führt zu einem Fehler, welcher durch die spätere Simulation des Spektrums korrigiert werden kann. In dem Fall der Verbindung **59** ist  $1 - \epsilon = 0.43$ , somit ergibt sich durch Umstellen und Einfügen in Gleichung 3.4:

$$J_{CP} - J_{CP'} = 1.7371 * J_{PP'} \quad (3.6)$$

Durch Einsetzen der Werte für  $J_{CP} - J_{CP'}$  in Gleichung 3.5 und anschließendes Auflösen können die Ausdrücke 3.7 und 3.8 erhalten werden.

$$16.9825^2 = 0.25 * (\Delta\nu_{PP'}^2 + 1.7371 * \Delta\nu_{PP'} * J_{PP'} + 1.7543 * J_{PP'}^2) \quad (3.7)$$

$$15.9025^2 = 0.25 * (\Delta\nu_{PP'}^2 - 1.7371 * \Delta\nu_{PP'} * J_{PP'} + 1.7543 * J_{PP'}^2) \quad (3.8)$$

Die erhaltenen zwei Gleichungen (3.7 & 3.8) mit zwei Unbekannten können numerisch gelöst werden. Man erhält vier mögliche Lösungen (Gl. 3.9 - 3.12).

$$J_{PP'} = 24.81 \text{ Hz}, \quad \Delta\nu_{PP'} = 1.6480 \text{ Hz} (0.0119 \text{ ppm}) \quad (3.9)$$

$$J_{PP'} = 1.244 \text{ Hz}, \quad \Delta\nu_{PP'} = 32.8614 \text{ Hz} (0.2372 \text{ ppm}) \quad (3.10)$$

$$J_{PP'} = 1.244 \text{ Hz}, \quad \Delta\nu_{PP'} = 32.8860 \text{ Hz} (0.2375 \text{ ppm}) \quad (3.11)$$

$$J_{PP'} = 1.244 \text{ Hz}, \quad \Delta\nu_{PP'} = -32.8614 \text{ Hz} (0.2372 \text{ ppm}) \quad (3.12)$$

Eine metallvermittelte *cis*- $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung über zwei Bindungen ( ${}^2J_{PP'}$ ) ist in der Regel zwischen 15 und 25 Hz groß, sofern keine zusätzlichen ligandenvermittelten Kopplungen stattfinden. Überdies sollte der durch den Isotopeneffekt verursachte Shift  $\Delta_{PP'}$  im Phosphorspektrum relativ gering sein (unter 5 Hz).<sup>[154]</sup> Unter diesen Annahmen kann nur Lösung 3.9 der Richtigen entsprechen. Die  ${}^2J_{CP}$ -Kopplungen lassen sich nun durch Einsetzen in die Gleichung 3.6 und mit dem Wert für die Summe der beiden Kopplungskonstanten  ${}^2J_{CP}$  und  ${}^2J_{CP'}$  (18.4 Hz, Abb. 3.24) erhalten. Alle erhaltenen Konstanten müssen als Beträge aufgefasst werden, wodurch sich jeweils zwei Lösungen für  ${}^2J_{CP}$  und  ${}^2J_{CP'}$  ergeben:

$$J_{CP} = |62.3| \text{ Hz}, J_{CP} = |24.727| \text{ Hz} \quad (3.13)$$

$$J_{CP'} = |-6.357| \text{ Hz}, J_{CP'} = |-43.097| \text{ Hz} \quad (3.14)$$

Die Summe der beiden Kopplungskonstanten  $J_{CP}$  und  $J_{CP'}$  muss etwa 18.4 Hz ergeben (s. Abb. 3.24), überdies ist eine  ${}^2J_{CP-cis}$  Kopplung erfahrungsgemäß im Bereich von 5-15 Hz und eine entsprechende *trans*-Kopplung im Bereich von 20-40 Hz (s. Kap. 3.2.7). Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes und der Simulation des Spektrums konnten  ${}^2J_{CP} = |24.7 \text{ Hz}|$  und  ${}^2J_{CP'} = |6.3 \text{ Hz}|$  als die zutreffendste Lösung für die CP-Kopplungen ermittelt werden, die Kopplung mit dem größeren Betrag entspricht dabei der *trans*-Kopplung. Durch Analyse der Gleichungen 3.4, 3.5 und 3.6, als auch durch empirische Simulation des Spektrums lassen sich überdies einige Zusammenhänge zwischen den Konstanten und der Form des Spektrums ermitteln:

- Wird  $|{}^2J_{CP} + {}^2J_{CP'}|$  größer, so wandern die Linien u weiter auseinander.
- Der Abstand der Linien n wird hauptsächlich durch die Größe von  $\Delta_{PP'}$  bestimmt.
- $\Delta\nu_{PP'}$  beeinflusst ebenfalls den Abstand und die Intensitäten der Linien (u).
- Der Abstand der Linien c wird durch den Ausdruck  $|{}^2J_{CP}| + |{}^2J_{CP'}|$  bestimmt.

Durch den Fehler beim Mitteln der Intensitäten, welche in die Berechnungen mit eingingen, weicht das gemessene von dem simulierten Spektrum allerdings noch deutlich ab. Mittels der oben genannten Zusammenhänge ließ sich das simulierte Spektrum und somit die Kopplungskonstanten bis auf  $\pm 0.5$  Hz annähern. Man erhielt damit die korrigierten Kopplungskonstanten von:  ${}^2J_{CP-trans} = |29.7 \text{ Hz}|$ ,  ${}^2J_{CP'-cis} = |11.4 \text{ Hz}|$ ,  $J_{PP'} = 24.8 \text{ Hz}$  und  $\Delta\nu_{PP'} = 1.65 \text{ Hz}$  (0.0119 ppm, bei 150.9 MHz).

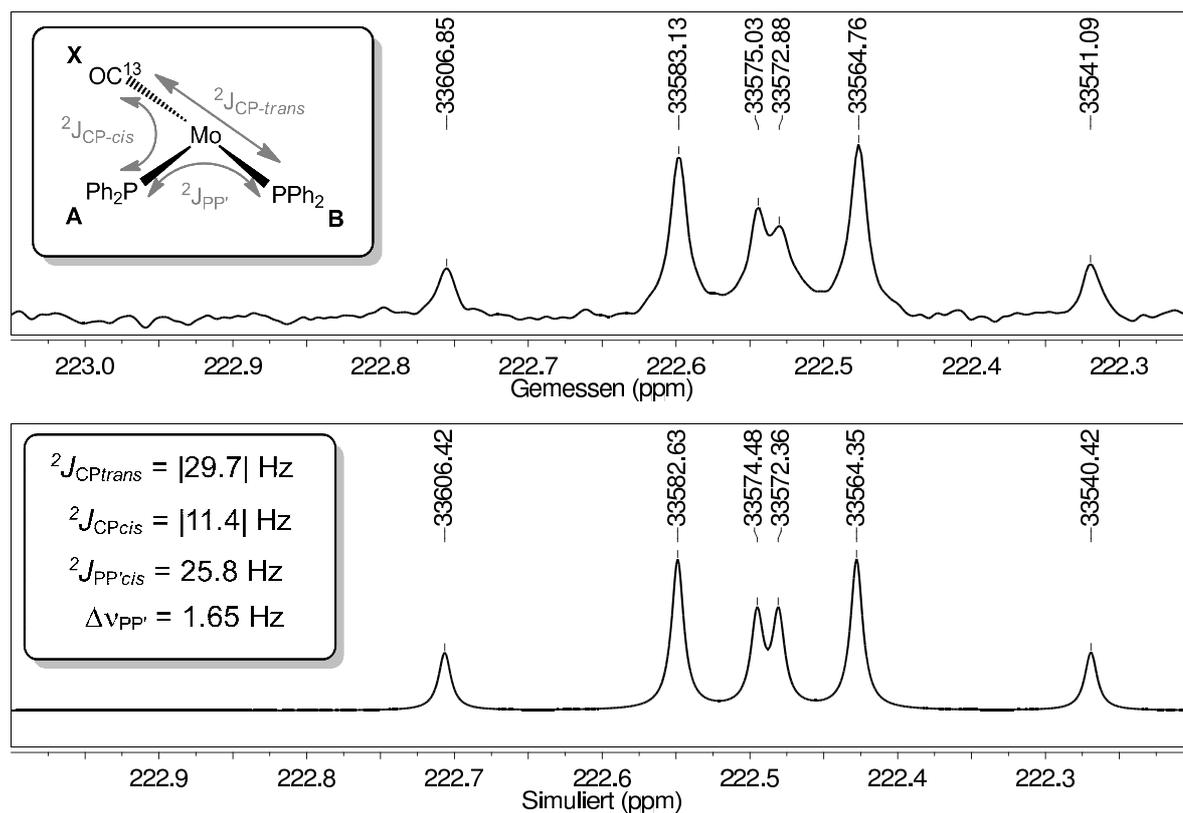


Abbildung 3.25.: Vergleich des gemessenen mit dem simulierten  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $\text{fac}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (59) im Bereich von 223.0 - 222.0 ppm.

Neben den äquatorialen Carbonyl-Kohlenstoffatomen kommt es ebenfalls bei den Kohlenstoffatomen in *ipso*-Position der Aromaten als auch bei den  $\text{CH}_2$ -Gruppen an den Phosphinen zu einer ABX-Aufspaltung. Die Aufspaltung ist auch hier durch den Isotopenshift des  $^{13}\text{C}$ -Kerns verursacht und es kommt gleicherweise zu einer  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung im Bereich von 23-28 Hz und zu einem Shift der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von 1.5-2.0 Hz zueinander (s. exp. Ber. Kap. 7.5).

### 3.3. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit benzimidazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden

Um eine breitere elektronische Vielfalt der gemischten Ligandensysteme zu erreichen, wurden, in Ergänzung zu den imidazolbasierten NHC-Liganden, mehrzählige Liganden mit benzimidazolbasierten NHC-Einheiten hin auf ihre Donoreigenschaften untersucht. Hierzu wurden die literaturbekannten Liganden BenzCC **62**, BenzCP **28** und DM-BenzPCP **29** in Form ihrer Benzimidazoliumsals synthetisiert. Die Ermittlung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Benzimidazol-2-ylidene für Molybdän(0)-Komplexe erfolgte analog zu den imidazolbasierten Systemen durch die Synthese und Charakterisierung von Mo(0)-Carbonylkomplexen mit den entsprechenden Ligandensystemen.

#### 3.3.1. Ligandensynthesen

Die Synthese der Bisbenzimidazoliumsals BenzCC\*2HI (**62\*2HI**) und DMBenzCC\*2HI (**63\*2HI**) konnte mittels Umsetzung von Benzimidazol (**64**) bzw. 4,5-Dimethylbenzimidazol (**65**) unter Zugabe von Ethyliodid und einem Überschuss Natriumhydrid erfolgen. Die resultierende elektrophile Substitution am N-1 Atom führt zu den gewünschten Zwischenprodukten 1-Ethylbenzimidazol (**66**) bzw. 1-Ethyl-4,5-dimethylbenzimidazol (**67**). Die Quaternisierung der Benzimidazolderivate **66** und **67** erfolgte durch Umsetzung mit Diiodmethan in Toluol unter Rückfluss über sieben Tage; durch diese Umsetzung entstehen die Bisbenzimidazoliumsals BenzCC\*2HI (**62\*2HI**) und DMBenzCC\*2HI (**63\*2HI**). Aufgrund der geringeren Nukleophilie der Stickstoffatome im Benzimidazolgerüst im Vergleich zum Imidazolgerüst kommt es im Quaternisierungsschritt zu deutlich verringerten Ausbeuten (s. exp. Teil 7.2).<sup>[155]</sup>

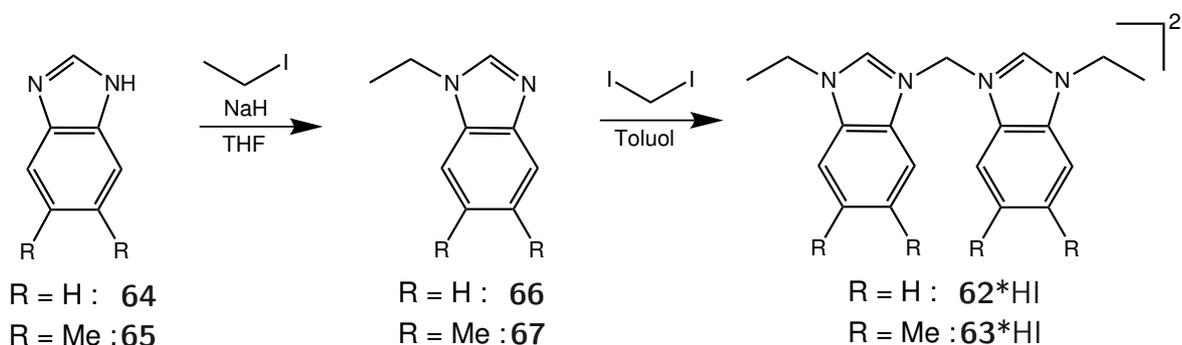


Abbildung 3.26.: Synthese von DMBenzCC\*2HI (**63\*2HI**) und BenzCC\*2HI (**62\*2HI**).

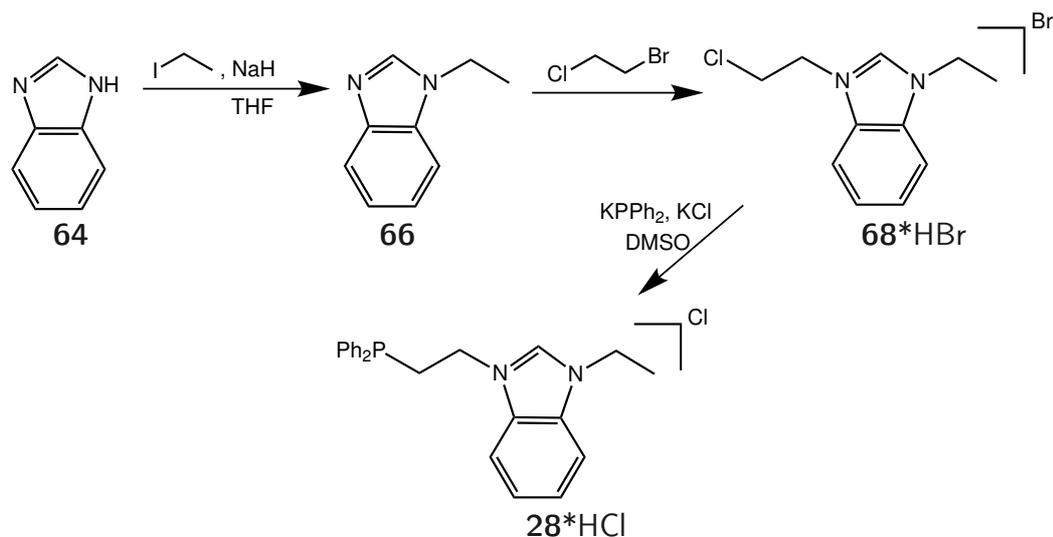


Abbildung 3.27.: Synthese des Imidazoliumsalzes BenzCP\*HCl (**28\*HCl**).

Die Synthese des Benzimidazoliumsalzes BenzCP\*HCl (**28\*HCl**) erfolgte ausgehend von Benzimidazol (**64**), welches in einem ersten Schritt durch Einsatz von Natriumhydrid und Ethyliodid mittels elektrophiler Substitution zu 1-Ethylbenzimidazol (**66**) umgesetzt werden konnte. Im weiteren Reaktionsverlauf findet eine Umsetzung mit 1-Brom-2-chlorethan zum quaternisierten Benzimidazoliumsalz **68\*HBr** statt. Das Zwischenprodukt **68\*HBr** wurde im letzten Schritt durch Zugabe von Kaliumdiphenylphosphid in Dimethylsulfoxid zum gewünschten Ligandenprecursor BenzCP\*HCl (**28\*HCl**) umgesetzt. <sup>[3,155]</sup> Die Synthese einer auf Dimethylbenzimidazol basierenden CP-Vorstufe DMBenzCP\*HCl (**69\*HCl**) ist bislang in der Literatur nicht aufgeführt. Ein Darstellungsversuch von **69\*HCl** erfolgte auf analoge Weise wie die Synthese der methylnfreien Verbindung **28\*HCl**, scheiterte jedoch am letzten Reaktionsschritt, der Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid (s. exp. Teil 7.2).

Die Darstellung von DMBenzPCP\*HCl (**29\*HCl**) folgt größtenteils der Syntheseroute des imidazolbasierten Analogons PCP\*HCl (**26\*HCl**), startet jedoch von 5,6-Dimethylbenzimidazol (**65**). Das dimethylbenzannelierte Imidazol **65** wird mit 1,2-Dichlorethan, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid und einem Phasentransferkatalysator zu **70** und durch anschließende Quaternisierung mit 1-Brom-2-chlorethan zum Salz **71\*HBr** umgesetzt. Die anschließende Phosphanierung unter Gegenwart von Kaliumchlorid liefert die gewünschte Ligandenvorstufe DMBenzPCP\*HCl (**29\*HCl**). <sup>[117,140]</sup> Die Synthese der methylnfreien Ligandenvorstufe BenzPCP\*HCl (**72\*HCl**) scheiterte bereits an der basenkatalysierten Chlorethylierung.

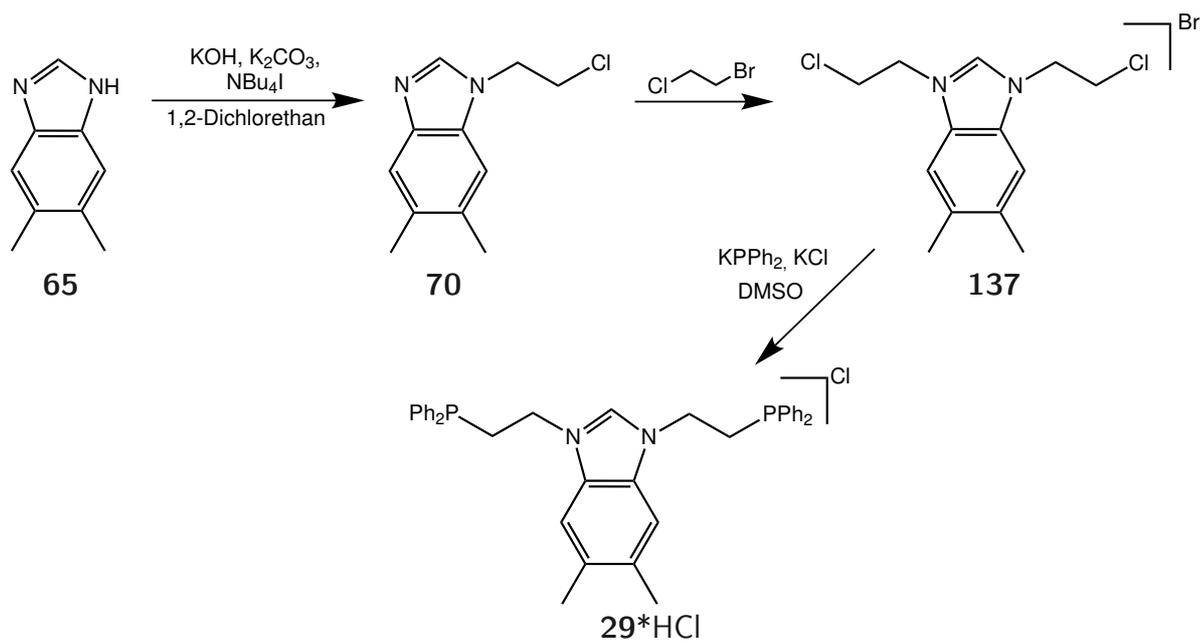
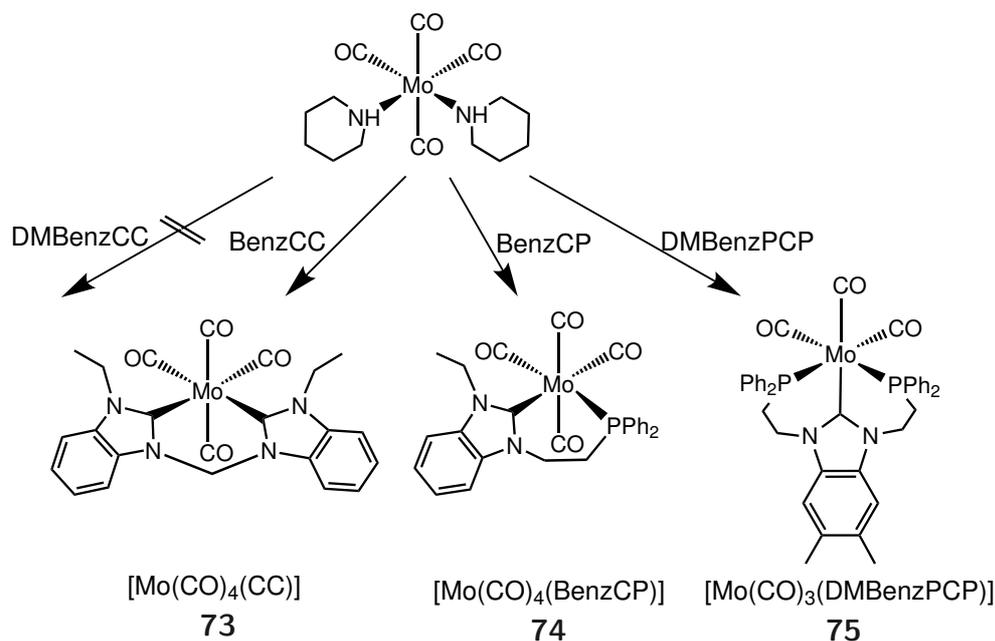


Abbildung 3.28.: Synthese des Imidazoliumsalzes DMBenzPCP\*HCl (**29\*HCl**).

## 3.3.2. Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe

Abbildung 3.29.: Synthese der Tris- und Tetracarbonylkomplexe **73**, **74** und **75**.

Die Umsetzung der gemischten Benzimidazoliumsalze BenzCP\*HCl (**28**\*HCl) und DMBenzPCP\*HCl (**29**\*HCl) zu den entsprechenden Tris- und Tetracarbonyl Molybdänkomplexen  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (**74**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**75**) konnte über die „freie Carbenroute“ realisiert werden (s. Kap. 3.2). Analog zu den imidazolbasierten Liganden wurde Kalium-*tert*-Butanolat als Deprotonierungsreagenz und *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) als Metallprecursor eingesetzt. Da beim freien BenzCC-Ligand, im Gegensatz zum imidazolbasierten CC-Ligand **48**, keine Dimerisierungs- oder Zersetzungsreaktionen bei Raumtemperatur beobachtet wurden, konnte auch für das Benzimidazoliumsalz BenzCC\*2HI (**62**\*2HI) eine Koordination über das freie Carben zum Tetracarbonylkomplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**) erfolgen. Für das entsprechende Dimethylbenzimidazoliumsalz DMBenzCC\*2HI (**63**\*2HI) konnte hingegen weder über das freie Carben noch über eine Route ohne Deprotonierungsmittel eine Umsetzung zum entsprechenden Molybdän(0)-Komplex eingeleitet werden.

Verursacht durch eine leicht verringerte Nukleophilie wurde für die Entstehung der Tris- und Tetracarbonylkomplexe mit benzimidazolbasierten Liganden eine verringerte Ausbeute ( $\emptyset = 38\%$ ) im Vergleich zu den imidazolbasierten Systemen ( $\emptyset = 51\%$ ) erreicht.

## 3.3.3. Schwingungsspektroskopie

Tabelle 3.9.: Experimentelle und berechnete CO-Streckschwingungsfrequenzen der synthetisierten Tris- und Tetracarbonylkomplexe **73-75**.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	Experimentell	Berechnet
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ ( <b>73</b> )	1994 [ $A_{1(1)}$ ], 1875 [ $A_{1(2)}$ ], 1860 ( $B_1$ ), 1817 ( $B_2$ )	1930 [ $A_{1(1)}$ ], 1844 [ $A_{1(2)}$ ], 1824 ( $B_1$ ), 1820 ( $B_2$ )
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$ ( <b>74</b> )	2008 [ $A'_{(1)}$ ], 1893 [ $A'_{(2)}$ ], 1875 [ $A''_{(1)}$ ], 1817 [ $A''_{(2)}$ ]	1938 [ $A'_{(1)}$ ], 1851 [ $A'_{(2)}$ ], 1829 [ $A''_{(1)}$ ], 1822 [ $A''_{(2)}$ ]
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$ ( <b>75</b> )	1912 [ $A'_{(1)}$ ], 1817 [ $A''$ ], 1791 [ $A'_{(2)}$ ]	1871 [ $A'_{(1)}$ ], 1789 [ $A''$ ], 1781 [ $A'_{(2)}$ ]

Um die relativen Donorkapazitäten der untersuchten Ligandensysteme zu vergleichen, wurden Schwingungsspektren (IR/Raman) der neu synthetisierten Carbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (**74**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**75**) aufgenommen. Die experimentellen und berechneten Schwingungsspektren zeigen im Bereich der CO-Streckschwingungen sehr große Ähnlichkeiten mit den Schwingungsspektren ihrer imidazolbasierten Analoga, die Daten der experimentellen und berechneten Schwingungsspektren sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Für die Tetracarbonylkomplexe **73** und **74** werden jeweils vier Signale, welche CO-Streckschwingungen zugeordnet werden können, beobachtet (s. Abb. 3.8 & 3.32). Aufgrund der hohen strukturellen und elektronischen Ähnlichkeiten werden für beide Systeme sehr ähnliche Schwingungsspektren im Vergleich zu ihren imidazolbasierten Gegenstücken **57** und **58** erhalten. Die erste Streckschwingung  $A_{1(1)}$  für den BenzCC-Komplex **73** befindet sich bei  $1994 \text{ cm}^{-1}$  ist somit im Vergleich zum CC-Komplex **57**, aufgrund der höheren  $\sigma$ -Donorkapazität der Imidazol-Carbene, um 7 Wellenzahlen hin zu geringerer Aktivierung verschoben. Aufgrund von lediglich einer NHC-Gruppe ist der Unterschied in der Aktivierung für den BenzCP-Komplex **74** ( $2005 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum Imidazol-CP-Komplex **58** mit lediglich 3 Wellenzahlen rund um die Hälfte geringer.

Ein ähnlicher Trend kann bei einem Vergleich der Schwingungsspektren der Tris-carbonylkomplexe *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (**59**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**75**) (s. Abb. 3.33) beobachtet werden. Verursacht durch die geringere  $\sigma$ -Donorkapazität ist die vollsymmetrische Streckschwingung  $A'_{(1)}$  um 7 Wellenzahlen hin zu geringerer Aktivierung ( $1912 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben.

Bezieht man die Werte der vollsymmetrischen CO-Streckschwingung der Carbonylkomplexe mit reinen Phosphinliganden  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})]$  (**43**,  $A_{1(1)} = 2016 \text{ cm}^{-1}$ ) und

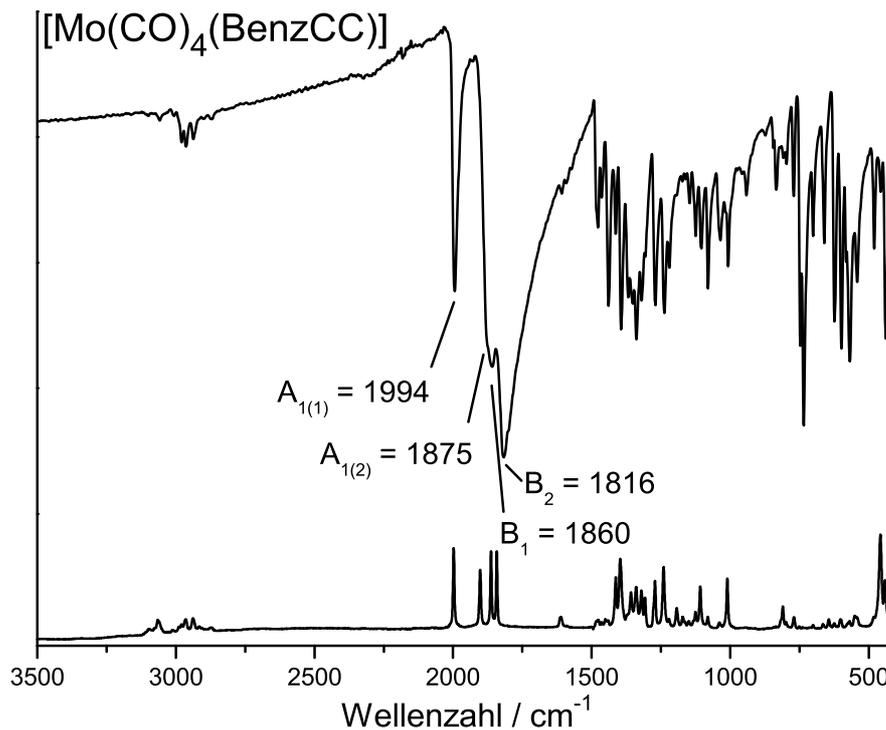
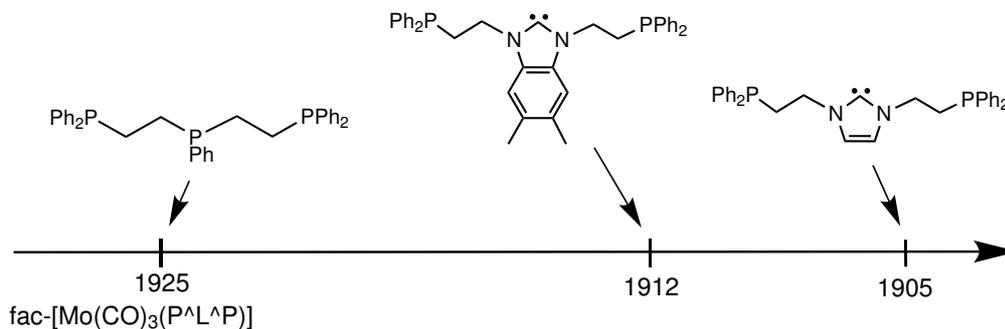

 Abbildung 3.30.: IR- und Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**)


Abbildung 3.31.: Vollsymmetrische CO-Streckschwingung für ausgewählte Molybdän-Triscarbonylkomplexe.

$fac\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dpepp})]$  (**47**,  $A'_{(1)} = 1925 \text{ cm}^{-1}$ ) mit ein, so zeigen sich die verhältnismäßig geringfügigen elektronischen Änderungen, die durch den Austausch eines Imidazol- durch ein Benzimidazol-2-yliden entstehen (s. Abb. 3.31).

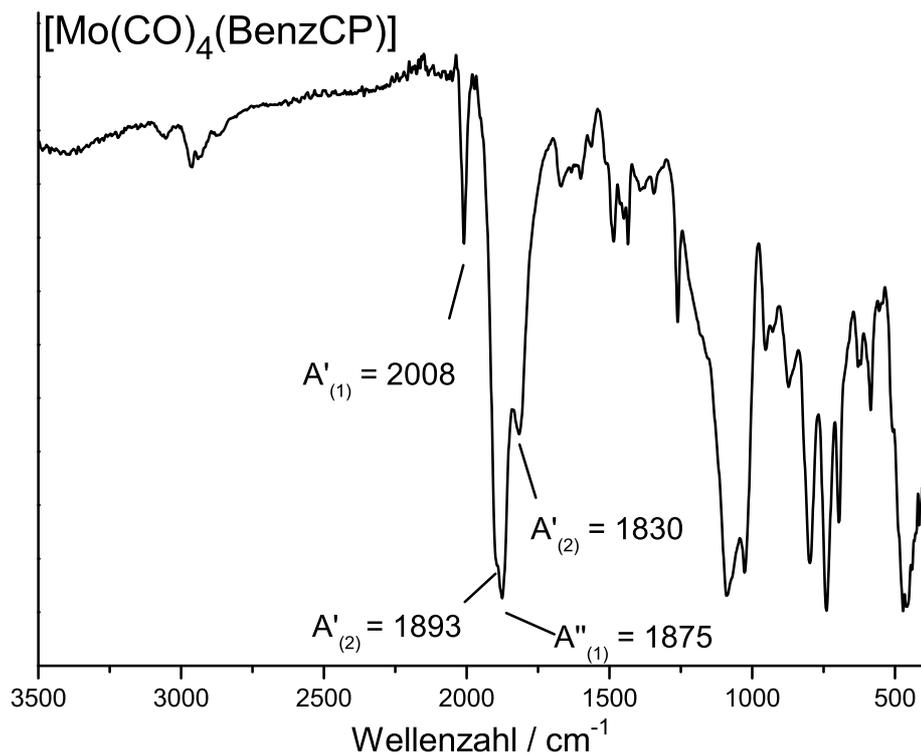


Abbildung 3.32.: IR-Spektrum von [Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCP)] (74)

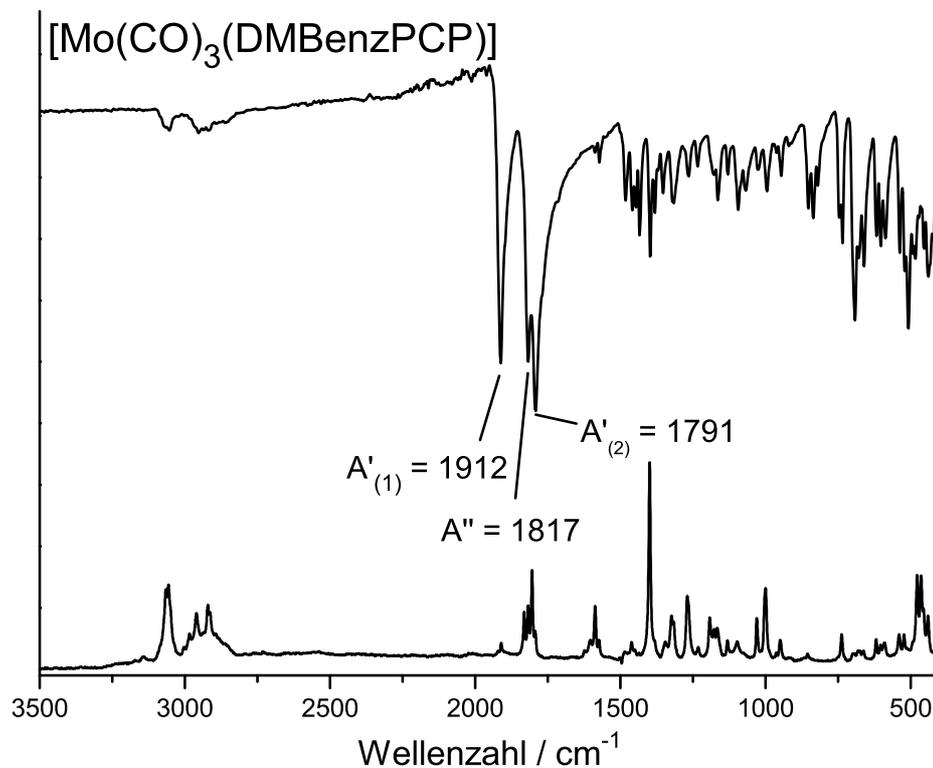


Abbildung 3.33.: IR- und Raman-Spektrum von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (75)

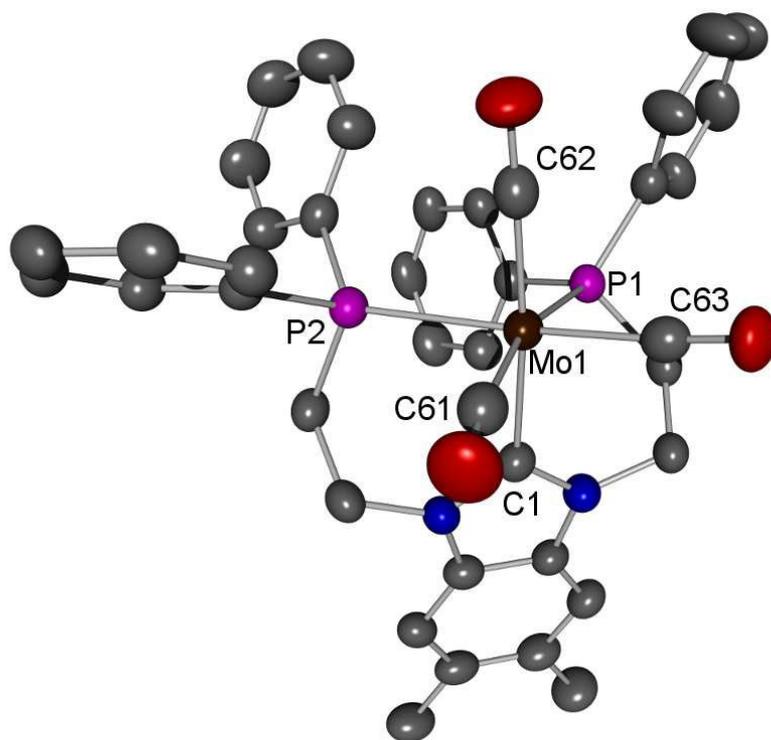
3.3.4. Kristallstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**)

Abbildung 3.34.: Kristallstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**); die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Durch Eindampfen einer Lösung von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**) in THF über mehrere Wochen konnten gelbe Einkristalle der Verbindung gewonnen werden. Verbindung **75** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel als auch die Messdaten sind in den Tabellen 3.10 und 3.11 zu finden. In Analogie zum imidazolbasierten Triscarbonylkomplex **59** ist die Struktur der benzimidazolbasierten Verbindung **75** ebenfalls dem facialen Isomer zuzuordnen, dies ist im Einklang mit den Untersuchungen mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie. In der leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre befinden sich drei Carbonyl- und ein NHC-Kohlenstoffatom als auch zwei Phosphoratome.

Die P-Mo-CO *trans*-Winkel [P(1)-Mo(1)-C(61), P(2)-Mo(1)-C(63)] in **75** betragen  $165.24(11)^\circ$  und  $169.64(10)^\circ$  und sind somit signifikant kleiner als die entsprechenden Winkel in der imidazolbasierten Verbindung **59** ( $171.3(1)^\circ$  and  $173.2(1)^\circ$ ). Überdies ist eine Verkürzung der Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslänge [Mo(1)-C(1)] zu  $2.239(3) \text{ \AA}$  im Vergleich zu ursprünglichen  $2.263(2) \text{ \AA}$  in **59** zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist in einer sterischen Deformation zu finden. In diesem Zusammen-

Tabelle 3.10.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**).

Mo(1)-C(62)	1.965(4)	Mo(1)-C(1)	2.239(3)
Mo(1)-C(63)	1.968(3)	Mo(1)-P(2)	2.5255(8)
Mo(1)-C(61)	1.971(4)	Mo(1)-P(1)	2.5360(9)
C(61)-O(61)	1.163(5)	C(63)-O(63)	1.161(4)
C(62)-O(62)	1.173(4)		
C(62)-Mo(1)-C(63)	85.51(14)	C(61)-Mo(1)-P(2)	91.24(10)
C(62)-Mo(1)-C(61)	93.09(15)	C(1)-Mo(1)-P(2)	86.41(8)
C(63)-Mo(1)-C(61)	81.81(14)	C(62)-Mo(1)-P(1)	99.46(10)
C(62)-Mo(1)-C(1)	172.85(12)	C(63)-Mo(1)-P(1)	91.41(10)
C(63)-Mo(1)-C(1)	101.22(13)	C(61)-Mo(1)-P(1)	165.24(11)
C(61)-Mo(1)-C(1)	90.28(14)	C(1)-Mo(1)-P(1)	78.14(9)
C(62)-Mo(1)-P(2)	87.22(10)	P(2)-Mo(1)-P(1)	97.06(3)
C(63)-Mo(1)-P(2)	169.64(10)	N(1)-C(1)-N(2)	104.4(3)

hang weist die CC-Bindungslänge [C(2)-C(7)] von 1.3866(0) Å jedoch auf eine geringere Aromatizität des Benzimidazol-2-ylidens im Vergleich zum Imidazol-2-yliden mit einer CC-Bindungslänge von 1.3391(2) Å hin, was wiederum in einer erhöhten Flexibilität der Benzimidazol-2-yliden Einheit führt.<sup>[156]</sup> In Verbindung **75** werden überdies keine signifikanten Änderungen in den C-N-C-Bindungswinkeln im Vergleich zur imidazolbasierten Verbindung **59** beobachtet, so wird in keiner von beiden Verbindungen eine Pyramidalisierung der NHC-Stickstoffatome beobachtet. Folglich kann die verkürzte Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslänge [Mo(1)-C(1)] im benzimidazolbasierten Komplex **75** nicht durch sterische Ursachen sondern vielmehr durch elektronische Effekte wie z.B. einer möglichen  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Molybdänatom und der NHC-Gruppe begründet werden. Weitere Informationen bezüglich dieser Fragestellung konnten aus begleitenden DFT-Rechnungen erhalten werden (s. Kap. 3.3.6).

Um die Unterschiede in den Donorkapazitäten von benzimidazol-, imidazolbasierten NHC- und Phosphin-Liganden zu ermitteln, sind die Mo-C<sub>CO</sub> und C-O-Bindungslängen von besonderem Interesse. Die Mo-C<sub>CO</sub>-Bindungslängen [Mo(1)-C(61), Mo(1)-C(62) und Mo(1)-C(63)] für Verbindung **75** befinden sich in einem Bereich von 1.965-1.971 Å. Da sich die Mo-C<sub>CO</sub>-Bindungslängen für CO-Gruppen *trans* zu Phosphinen als auch *trans* zu den benzimidazol- und imidazolbasierten NHCs nur unwesentlich unterscheiden, kann von einer nahezu vergleichbaren  $\sigma$ -Donorkapazität der unterschiedlichen Ligandentypen ausgegangen werden.

In Ergänzung zu den Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen können Informationen bezüglich der

$\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden generell auch durch einen Vergleich der C-O-Bindungslängen in *trans*-Position zu den unterschiedlichen Donorgruppen erhalten werden. In Verbindung **75** stellt die C-O-Bindung [C(62)-O(62)] des Carbonylliganden in *trans*-Position zum Benzimidazol-2-yliden mit 1.173(4) Å die längste C-O-Bindung dar. Obgleich die Unterschiede in den Bindungslängen innerhalb der dreifachen Standardabweichung liegen, zeigen die gesammelten Daten von Verbindung **75** und dem imidazolbasierten Analogon **59** (s. Tab. 3.13), dass die C-O-Bindungen in *trans*-Position zu den NHC-Einheiten im Vergleich zu den *trans* zum Phosphin ständigen Carbonylgruppen systematisch geweitet sind. Ebenso wie für die imidazolbasierten Ligandensysteme kann die benzimidazolbasierte NHC-Einheit demzufolge als schwächerer  $\pi$ -Akzeptor im Vergleich zur Phosphingruppe aufgefasst werden. Da die genaue Größenordnung der  $\pi$ -Akzeptorkapazitäten aufgrund der geringen Unterschiede in den spektroskopisch bestimmten Bindungslängen nicht ermittelt werden kann, wurden weiterführende Untersuchungen anhand von DFT-Rechnungen durchgeführt (s. Kap. 3.3.6).

Tabelle 3.11.: Kristalldaten und Strukturverf. von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (75)

Identification code	felix100	
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	750.59	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 12.5672(5) Å	α = 90°
	b = 17.7691(5) Å	β = 100.060(3)°
	c = 15.9905(5) Å	γ = 90°
Volume	3515.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.418 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.505 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Crystal size	0.12 x 0.16 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	1.73 to 26.00°	
Index ranges	-13<=h<=15, -21<=k<=21, -19<=l<=19	
Reflections collected	18072	
Independent reflections	6852 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to Θ = 26.00°	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6852 / 0 / 435	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.082	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0823	
R indices (all data)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.0889	
Largest diff. peak and hole	0.411 and -0.261 e.Å <sup>-3</sup>	

## Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with Uiso(H) = 1.2 · Ueq(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model.

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max = 0.7913/0.9358).

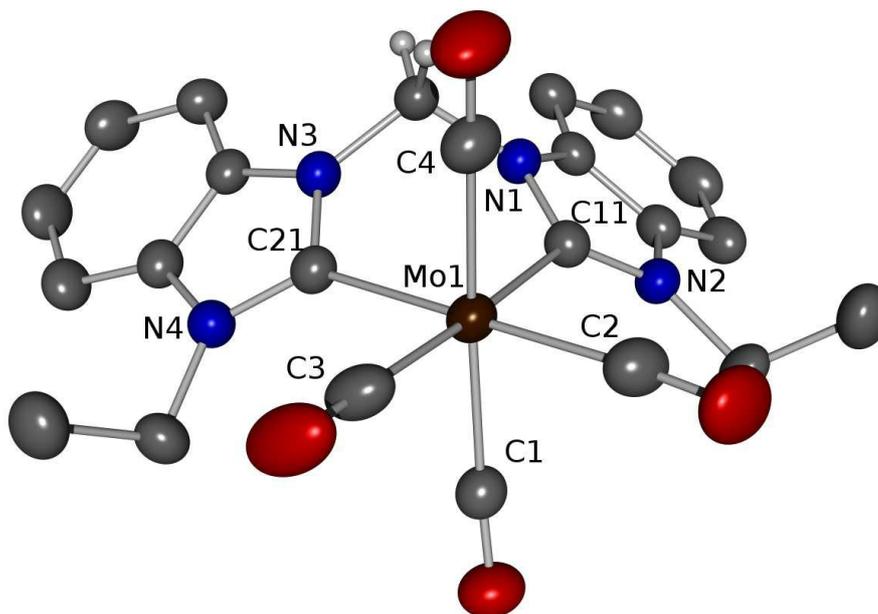
3.3.5. Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**)

Abbildung 3.35.: Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**); die meisten H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Tabelle 3.12.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**).

Mo(1)-C(21)	2.257(2)	Mo(1)-C(11)	2.249(2)
C(3)-Mo(1)-C(2)	88.40(12)	C(4)-Mo(1)-C(11)	94.18(10)
C(3)-Mo(1)-C(4)	86.58(12)	C(1)-Mo(1)-C(11)	92.54(9)
C(2)-Mo(1)-C(4)	87.44(11)	C(3)-Mo(1)-C(21)	95.15(11)
C(3)-Mo(1)-C(1)	87.26(10)	C(2)-Mo(1)-C(21)	176.01(10)
C(2)-Mo(1)-C(1)	85.05(11)	C(4)-Mo(1)-C(21)	94.59(10)
C(4)-Mo(1)-C(1)	170.42(10)	C(1)-Mo(1)-C(21)	93.27(9)
C(3)-Mo(1)-C(11)	175.49(11)	C(11)-Mo(1)-C(21)	80.37(9)
C(2)-Mo(1)-C(11)	96.07(11)	N(4)-C(21)-N(3)	104.1(2)
N(2)-C(11)-N(1)	104.12(19)		

Einkristalle der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ (**73**) konnten durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **73** in Dichlormethan/THF (1/1) gewonnen werden. Verbindung **73** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit  $Z = 2$ . In Abbildung 3.35 ist die Kristallstruktur von Verbindung **73** gezeigt, wichtige Bindungslängen und -winkel als auch das Messprotokoll finden sich in den Tabellen 3.12 und 3.14.

Tabelle 3.13.: Vergleich von C-O und Mo-C-Bindungslängen (Å) für Carbonylkomplexe mit imidazol- und benzimidazol basierten Liganden.

Ligand / Verbindung	CO ( <i>trans</i> zu NHC)		CO ( <i>trans</i> zu P)		CO ( <i>trans</i> zu CO)	
	C-O	Mo-C	C-O	Mo-C	C-O	Mo-C
PCP / <b>59</b>	1.158(3)	1.969(2)	1.149(3)	1.1978(2)	-	-
			1.150(3)	1.1972(3)		
DMBenzPCP / <b>75</b>	1.173(4)	1.965(4)	1.163(5)	1.1968(3)	-	-
			1.161(4)	1.1971(3)		
CC / <b>57</b>	1.157(6)	1.977(6)	-	-	1.143(6)	2.036(6)
	1.149(6)	1.988(5)			1.134(6)	2.024(6)
BenzCC / <b>73</b>	1.145(4)	1.986(3)	-	-	1.143(3)	2.031(3)
	1.150(3)	2.000(3)			1.137(4)	2.041(3)

Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslängen [Mo(1)-C(11) and Mo(1)-C(21)] betragen 2.249(2) und 2.257(2) Å, die Bindungslängen sind somit nur unwesentlich kürzer als die korrespondierenden Bindungslängen im imidazolbasierten Analogon **57** (2.259(4) and 2.261(4) Å, s. Tab. 3.13). Die CO-Bindungslängen in **73** der *trans* zum NHC ständigen Carbonylgruppen [C(2)-O(2) 1.145(4) Å, and C(3)-O(3) 1.150(3) Å] sind im Verhältnis zu den *cis*-ständigen CO-Gruppen [C(1)-O(1) 1.143(3) Å, and C(4)-O(4) 1.137(4) Å] nicht geweitet, diese Beobachtung steht in Kontrast zur imidazolbasierten Verbindung **57**.

Zusammenfassend können keine generellen Trends in den C-O- und den Mo-CO-Bindungslängen von [Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**) und [Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCC)] (**73**) im Vergleich zu ihren imidazolbasierten Gegenstücken formuliert werden. Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungen sind für die benzimidazolbasierten Verbindungen **75** und **73** hingegen systematisch verkürzt, eine mögliche Ursache hierfür ist in der erhöhten Aromatizität der Benzimidazol-NHCs und einer somit geringeren sterischen Flexibilität zu finden. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Öfele *et al.* für den ersten W(0)-Komplex mit zwei unterschiedlichen Azolyriden-Liganden (Benzimidazol- und Imidazol-2-yliden) gemacht. In dem Komplex [W(CO)<sub>4</sub>(I-CH<sub>2</sub>-BI)] sind die Änderungen der W-CO- und C-O-Bindungslängen ebenfalls innerhalb der geschätzten Standardabweichung (esd).<sup>[108]</sup>

Tabelle 3.14.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (73)

Identification code	felix99	
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{MoN}_4\text{O}_4$	
Formula weight	512.37	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.4570(4)$ Å	$\alpha = 93.029(4)^\circ$
	$b = 11.2346(5)$ Å	$\beta = 108.907(3)^\circ$
	$c = 11.8643(5)$ Å	$\gamma = 111.179(3)^\circ$
Volume	1091.15(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.559 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.639 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	520	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
$\Theta$ -range for data collection	1.85 to 28.02°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	17185	
Independent reflections	5224 [R(int) = 0.0666]	
Completeness to $\Theta = 28.02^\circ$	98.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5224 / 0 / 290	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0984	
R indices (all data)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1014	
Extinction coefficient	0.0056(14)	
Largest diff. peak and hole	0.708 and -1.320 e.Å <sup>-3</sup>	

## Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2 \cdot \text{Ueq}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. A numerical absorption correction was performed ( $T_{\text{min}}/\text{max} = 0.7305/0.9443$ ).

## 3.3.6. DFT-Rechnungen

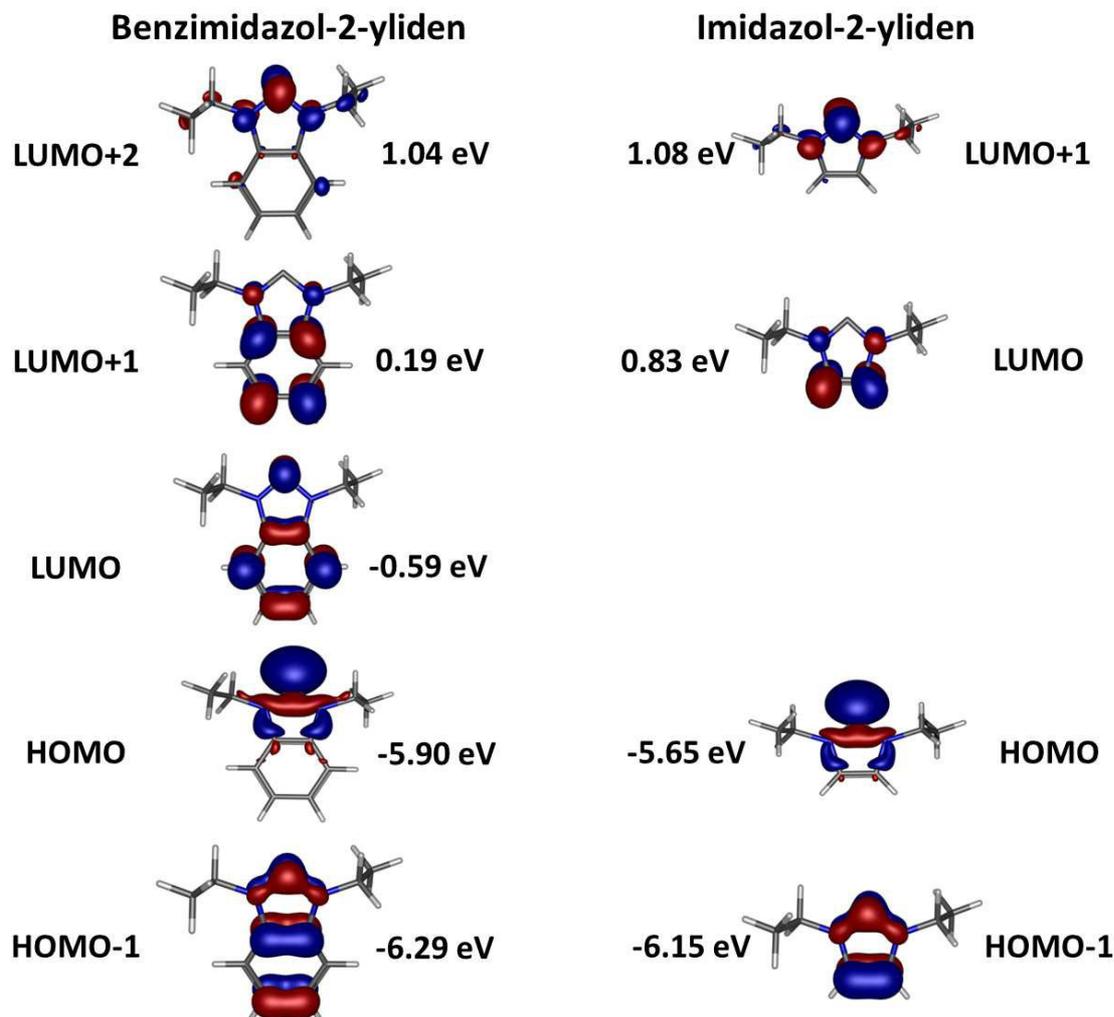


Abbildung 3.36.: Energien (eV) und grafische Darstellung der Grenzorbitale von Benzimidazol- und Imidazol-2-ylidenen.

In den spektroskopischen und quantenchemischen Untersuchungen zu den Imidazol-Systemen (Kap. 3.2) konnte bereits gezeigt werden, dass für die untersuchten Mo(0)-Systeme die NHC-Einheiten als reine  $\sigma$ -Donoren aufgefasst werden können, da in diesen Systemen eine exakte Aufhebung des (Metal-Ligand antibindenden) Beitrags der N-C-N  $\pi$ -Orbitale mit dem Beitrag der antibindenden  $d\pi$ -Orbitale des Molybdäns stattfindet. Die in diesem Kapitel diskutierten benzimidazolbasierten Systeme zeigen eine durchweg geringe Aktivierung der CO-Liganden (s. Schwingungsspekt. Kap. 3.3.3), was entweder durch eine geringere  $\sigma$ -Donorkapazität oder vorhandene  $\pi$ -Rückbindung verursacht wird. Im Zuge dieser Fragestellung wurden weiterführende DFT-Rechnungen durchgeführt.

Zur Einstufung der generellen Donor- und Akzeptorkapazitäten von Imidazol- und Benzimidazol-2-ylidenen wurden DFT-Berechnungen der unkoordinierten Donorgruppen durchgeführt. Eine grafische Darstellung der entsprechenden Grenzorbitale und dessen Energien sind in Abbildung 3.36 dargestellt. Die Berechnungen zeigen für das Benzimidazol-2-yliden ein zusätzliches Orbital mit  $\pi^*$ -Charakter, welches das LUMO bei -0.59 eV darstellt. Aus diesem Grund besitzt das Benzimidazol-2-yliden prinzipiell ein höheres Maß an  $\pi$ -Rückbindungskapazität als ein entsprechendes Imidazol-2-yliden; dies stellt eine mögliche Erklärung für die verkürzte Mo-C<sub>NHC</sub> in der Einkristallstruktur von [Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (**75**) im Vergleich zu [Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) dar.

Unter diesem Hintergrund wurden Strukturoptimierungen und Orbitalberechnungen für die untersuchten Carbonylkomplexe [Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCC)] (**73**), [Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCP)] (**74**) und [Mo(CO)<sub>3</sub>(dmbimPCP)] (**75**) mit benzannelierten NHC-Liganden durchgeführt. Eine grafische Darstellung der Grenzorbitale der Verbindungen **73-75** ist in Abbildung 3.37 gezeigt. Obgleich eine leicht verkürzte Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung für den Tris-carbonylkomplex **75** sowohl in den DFT-optimierten Struktur als auch in der Einkristallstruktur beobachtet wird, kann kein signifikanter Beitrag der  $\pi^*$ -Orbitale in den d $\pi$ -Orbitalen des Molybdänzentrums von **75** beobachtet werden. Für die Tetracarbonylkomplexe **73** und **74** wird ebenfalls in keinem der Metall d $\pi$ -Orbitale ein out-of-plane ( $\pi$ ) Beitrag am koordinierten C-Atom der NHC beobachtet. Die geringere Elektronendichte am Molybdänzentrum muss folglich durch eine geringere  $\sigma$ -Donorkapazität der Benzimidazolcarbene verursacht werden.

Die Schlussfolgerung der geringeren  $\sigma$ -Donorkapazität kann durch einen Vergleich der HOMO-Orbitalenergien der freien NHC-Einheiten erfolgen; diese entsprechen den  $\sigma$ -Elektronenpaaren und korrelieren direkt mit der  $\sigma$ -Donorkapazität des entsprechenden Carbens.<sup>[148]</sup> Für die Benzimidazoleinheit befindet sich dieses HOMO-Orbital bei leicht niedrigerer Energie (-5.90 eV) im Vergleich zum Imidazol-NHC (-5.65 eV), was eine geringfügig kleinere  $\sigma$ -Donorkapazität der benzimidazolbasierten NHC-Einheiten bestätigt (s. Abb. 3.36).

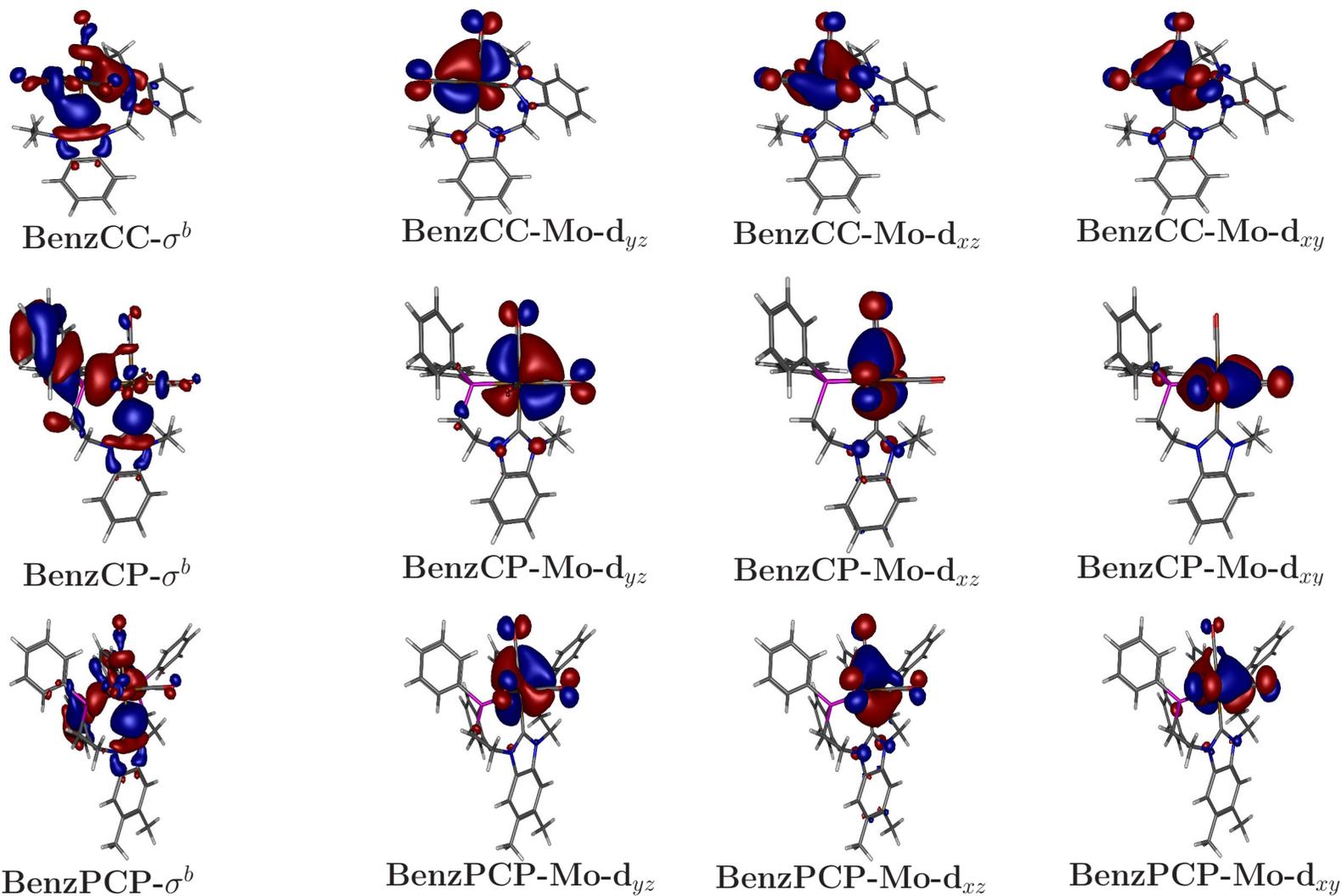


Abbildung 3.37.: Molekülorbitale ( $\sigma^b$ , Mo- $d_{yz}$ , Mo- $d_{xz}$  und Mo- $d_{xy}$ ) der Tris- und Tetracarbonylkomplexe **73**, **74** und **75** mit benzimidazolbasierten NHC-Liganden.

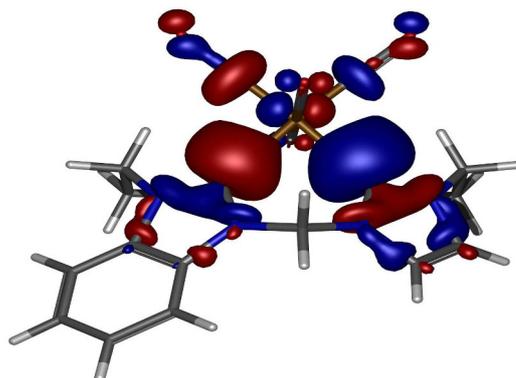


Abbildung 3.38.: Molekülorbital ( $CC-\sigma^b$ ) der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C-BenzC})]$  (**76**).

Die geringere Donorkapazität der benzimidazolbasierten NHC-Liganden kann überdies durch den gemischten Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C-BenzC})]$  (**76**, s. Abb. 3.38) veranschaulicht werden. Dieser Tetracarbonylkomplex **76**, für welchen ebenfalls DFT-Berechnungen durchgeführt wurden, trägt sowohl ein Imidazol- als auch ein Benzimidazolcarben. Der  $\sigma$ -Donorbeitrag zum Molybdänzentrum durch die Imidazol-NHC-Einheit ist in diesem Komplex **76** um ca. 33% höher im Vergleich zur Benzimidazol-Einheit. Da eine Quantifizierung der Donorbeiträge verschiedene Störfaktoren unterliegt, ist dieser Wert allerdings lediglich als Tendenz zu werten.

### 3.3.7. NMR Spektroskopie

Informationen über die Tris- und Tetracarbonylkomplexe in Lösung konnten mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gewonnen werden. Für sämtliche Verbindungen  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (**74**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**75**) wird im Einklang zum Festkörper jeweils nur ein Koordinationsisomer beobachtet. Wichtige NMR spektroskopische Daten sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

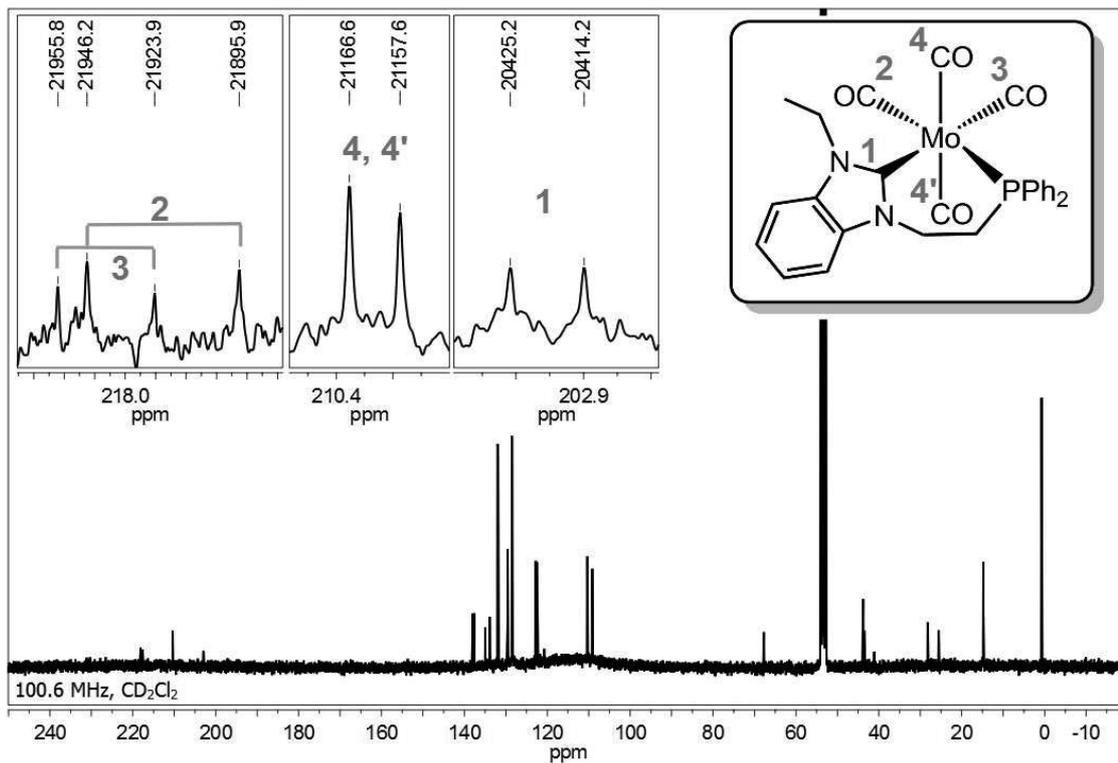
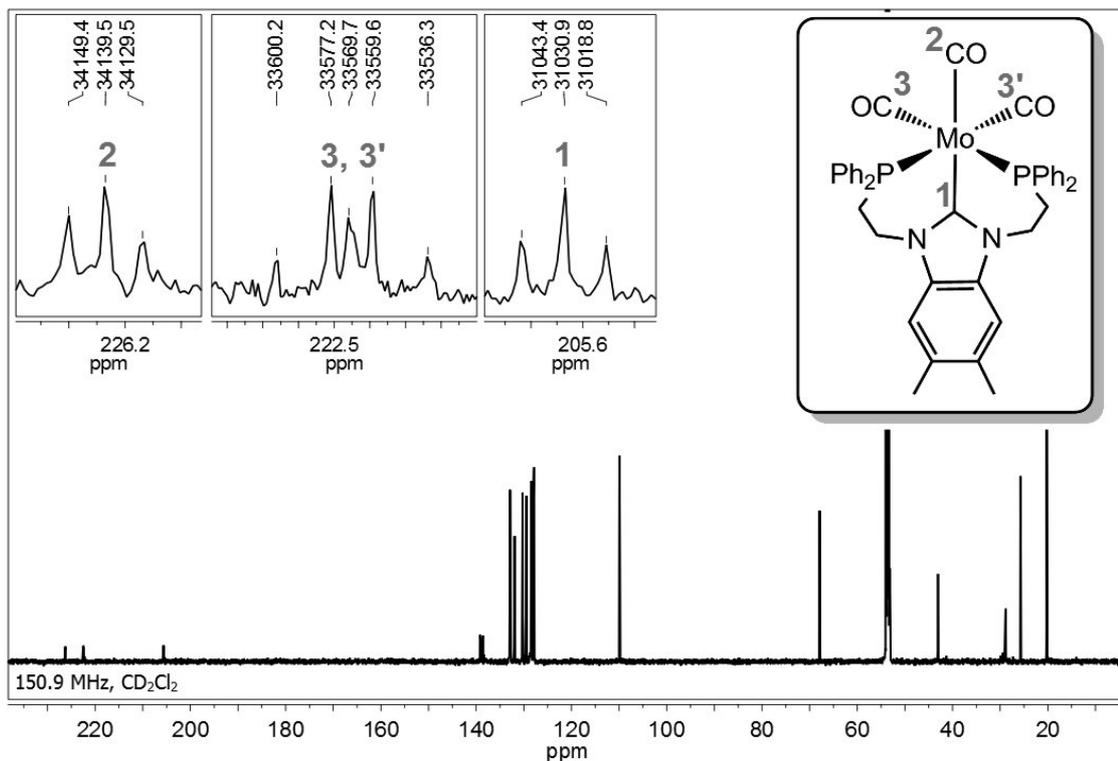
Für den methylverbrückten Biscarben-Komplex **73** kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie eine „Flügelschlag“-Bewegung (*endo*  $\leftrightarrow$  *exo* Konfiguration) bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Durch Kühlen der Probe kann die Koaleszenz bei 230 K beobachtet werden, bei 200 K sind beide Konfigurationen nebeneinander eingefroren, was zu einer Aufspaltung zum dd-Signal führt. Diese allgemeinen Beobachtungen und die Temperaturpunkte sind im Einklang mit den Untersuchungen zum imidazolbasierten CC-Komplex **57** (s. Kap. 3.2.7) als auch mit den Erkenntnissen von Öfele *et al.*, welche ein Ligandandensystem mit Methyl-Seitenketten untersuchten. <sup>[108]</sup>

Tabelle 3.15.:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (ppm) und  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (Hz) von Verbindungen **73**, **74** & **75** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Verbindung	$^{31}\text{P}$	$^{13}\text{C}_{\text{NHC}}(^2J_{\text{CP}})$	$^{13}\text{C}_{\text{CO}}(^2J_{\text{CP}})$
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ ( <b>73</b> )	-	209.4 (s)	220.6 (s), 210.4 (s)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$ ( <b>74</b> )	31.6	203.0 (d, 11.0)	218.2 (d, 9.7), 217.8 (d, 28.0), 210.3 (d, 9.0)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$ ( <b>75</b> )	27.3	205.6 (t, 12.3)	226.2 (t, 9.9), 224.2 (ABX, 10.8, 28.6)

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren wird für den CP- **74** und den PCP-Komplex **75** ein Singulett bei 31.6 bzw. 27.3 ppm beobachtet. Im Vergleich ist somit das  $^{31}\text{P}$ -Signal Für den BenzCP-Komplex **74** nur unwesentlich um 1.4 ppm zu tieferem Feld verschoben, für den DMBenzPCP-Komplex **75** kann hingegen keine messbare Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals im Vergleich zum Imidazol-PCP-Komplex **59** beobachtet werden.

Die Signale für die Carbenkohlenstoffatome der Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (**74**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dmbimPCP})]$  (**75**) können in den  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren in einem Bereich von 203-209 ppm beobachtet werden (s. Abb. 3.39 und 3.40). Die Signale der Carbenkohlenstoffatome sind folglich durchgehend zum Tieffeld verschoben, was mit der höheren Aromatizität in den Benzimidazol-2-ylidenen begründet werden kann. Für die Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome, als auch für die Größe der  $^2\text{J}$ -Kopplungskonstanten mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen werden hingegen keine größeren Änderungen zu den imidazolbasierten Komplexen **57-59** beobachtet.


 Abbildung 3.39.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (74).

 Abbildung 3.40.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (75).

### 3.4. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit 1,2,4-Triazol basierten NHC/Phosphin-Liganden

Bei Triazol-5-ylidenen handelt es sich um eine bislang wenig erforschte Klasse von NHCs, so sind von diesen Ligandentypen bislang nur wenige, meist monodentate Systeme bekannt. Ein Grund hierfür ist die für NHCs verhältnismäßig geringe Aktivierung, welche in etwa der von Triisopropylphosphin entspricht.<sup>[99,142]</sup> Eine weitere Ursache für die geringe Zahl an Triazol-NHC Ligandensystemen ist der synthetisch schwere Zugang, so sind sehr starke Elektrophile und hohe Temperaturen notwendig, um Quaternisierungen am 4-N-Atom des Triazols einzuleiten. In der Literatur wurde bislang lediglich von methylverbrückten Bistriazol-5-ylidenen als einzigen mehrzähligen Ligandensystemen mit Triazol-NHCs berichtet. Aufgrund des asymmetrischen Rings mit drei N-Atomen wird hierbei generell zwischen dem Triazol-CC Typ-A und Triazol-CC Typ-B Ligand unterschieden (s. Abb. 3.41).<sup>[157]</sup> Die Gruppe von Öfele war in der Lage den CC-Ligand des Typs A mit Methylresten an Molybdän(0) zu koordinieren.<sup>[108]</sup>

Um einen Vergleich der Triazolsysteme zu den übrigen imidazol- und benzimidazolbasierten Ligandensystemen zu schaffen, wird in diesem Kapitel die Synthese der Triazol-CC-Liganden des Typs A **77** und des Typs B **78** mit Ethylresten am N-Atom beschrieben. Die Bistriazol-5-ylidene wurden zu Molybdän(0)-Tetracarbonylkomplexen umgesetzt und mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie als auch durch DFT Rechnungen untersucht. Es werden überdies mögliche Syntheserouten für gemischten Phosphin-/Triazol-5-ylidene-Liganden untersucht.

#### 3.4.1. Ligandensynthesen

##### Triazol-CC-Liganden

Die Syntheserouten der methylenverbrückten Bistriazoliumsalze 4,4'-Dimethyl-1,1'-methylendi-1,2,4-triazoliumdibromid (TriazolCC\*2HBr Typ A **77**\*2HBr) und 1,1'-Dimethyl-4,4'-methylene-di-1,2,4-triazoliumdiiodid (TriazolCC\*2HBr Typ B, **78**\*2HI) starten beide von Triazol (**79**) und sind in Abbildung 3.41 dargestellt. Für Triazol (**79**) stehen überdies zwei tautomere Formen im Gleichgewicht, das 1,2,4-Tautomer mit dem H-Atom am N-NH-CH-Atom und das 1,3,4-Tautomer mit dem H-Atom am CH-NH-CH-Atom. Das Gleichgewicht beider Tautomere liegt stark auf der Seite der 1,2,4-Form, weshalb basenkatalysierten Substitutionsreaktionen nahezu selektiv am N-NH-CH-Atom stattfinden.

Für die Darstellung der Typ-A Ligandenvorstufe **77**\*2HBr wird in einem ersten Syn-

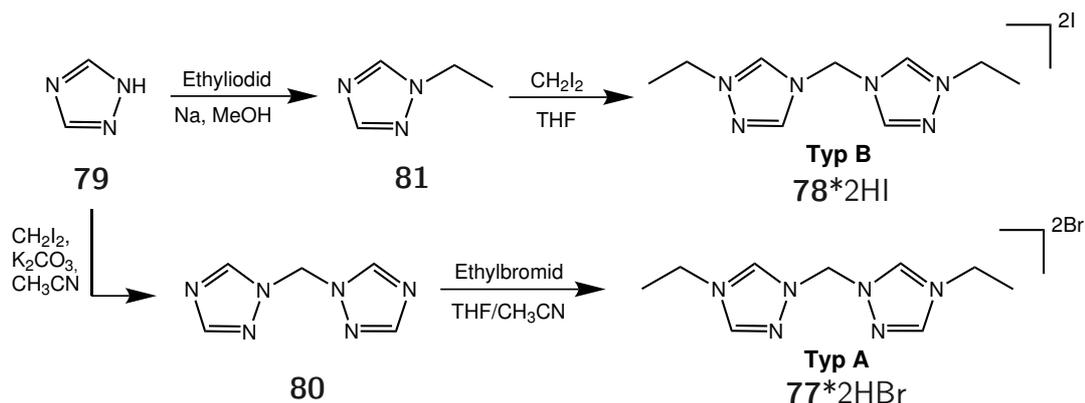


Abbildung 3.41.: Synthese der Bistriazoliumsalze TriazolCC\*2HBr-Typ B **78\*2HI** und TriazolCC\*2HBr-Typ A **77\*2HBr**.

theseschritt die Methylenbrücke eingeführt. Dies geschieht durch Umsetzung von Triazol (**79**) mit Diiodmethan als Elektrophil und Kaliumcarbonat als Base. Bei der Umsetzung entsteht selektiv das Zwischenprodukt **80**, in welchem die Backbone-N-Atome zur Methylenbrücke zeigen. Aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere konnte die anschließende Quaternisierungsreaktion mit Ethylbromid nur im Autoklaven bei 90°C über mehrere Tage eingeleitet werden, wodurch das Bistriazoliumsalz TriazolCC\*2HBr Typ A **77\*2HBr** mit einer Ausbeute von 45% entsteht.

Bei der Synthese des Typ-B Salzes **78\*2HI** wird als erstes die endständige Ethylgruppe eingeführt, dies geschieht durch Umsetzung von Triazol **79** mit Ethyliodid und Natriummethanolat als Deprotonierungsmittel. Das Zwischenprodukt 1-Ethyl-1,2,4-triazol (**81**) kann destillativ vom 1,3,4-Isomer abgetrennt werden. Anschließend kann das Bistriazoliumsalz **78\*2HI** (Typ B) durch eine Quaternisierungsreaktion mit Diiodmethan in THF erhalten werden. [157]

Die NMR-Spektren der beiden Bistriazoliumsalze **77\*2HBr** und **78\*2HI** unterscheiden sich unwesentlich, so sind z. B. die Protonen der CH-Gruppen im Triazolring für das Isomer A **77\*2HBr** im Vergleich zu Isomer B **78\*2HI** durchweg zu geringerem Feld verschoben.

### Gemischte Ligandensysteme

Um einen triazolbasierten PCP Liganden **82** darzustellen wurde 1,2,4-Triazol (**79**) unter Zusatz von Natriummethanolat mit einem Überschuss an 1-Brom-2-chlorethan umgesetzt, woraufhin das chlorethylierte Triazol **83** isoliert werden konnte (s. Abb. 3.42). Für die anschließende Quaternisierungsreaktion zum bischlorethylierten Triazoliumsalz

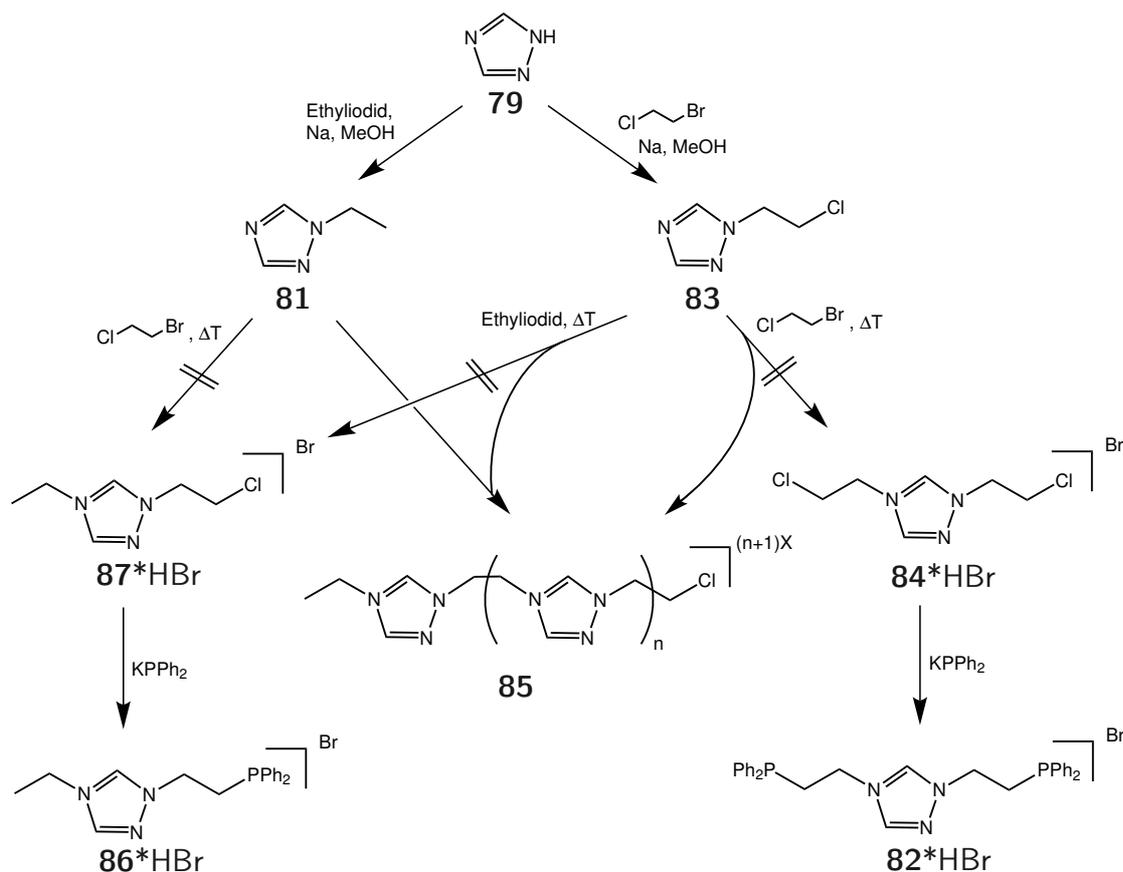


Abbildung 3.42.: Mögliche Syntheserouten zu den gemischten Ligandenvorstufen Triazol-CP\*HBr (**86\*HBr**) und Triazol-PCP\*HBr (**82\*HBr**).

**84\*HBr** wurde erneut 1-Brom-2-chlorethan als Elektrophil gewählt. Es wurden zahlreiche Umsetzungen mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und -dauern durchgeführt, jedoch konnte das gewünschte Produkt nicht sauber isoliert werden. Aufgrund der höheren Elektrophilie der CH<sub>2</sub>-Cl-Gruppe des einfach chlorethylierten Edukts **83** im Vergleich zu 1-Brom-2-chlorethan kommt es bei Temperaturen ab 60°C zu einer Polymerisation des Eduktes hin zum ungewünschten Produkt **85**. Die bevorzugte Entstehung dieses Produktes ließ sich auch durch den Einsatz von 1-Brom-2-chlorethan als Lösungsmittel nicht unterbinden.

Die Synthese einer triazolbasierten CP Ligandenvorstufe **86\*HBr** kann auf mindestens zwei Wegen erfolgen. Der erste startet analog zur Synthese von Triazol-PCP **82** mit der Synthese von 1-(2-Chlorethyl)-1,2,4-triazol (**83**), ausgehend von 1,2,4-Triazol (**79**) durch Umsetzung mit Natriummethanolat und 1-Brom-2-chlorethan. Eine anschließende Reaktion mit Ethyliodid führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt 1-(2-Chlorethyl)-2-ethyl-1,2,4-triazoliumbromid **87\*HBr** sondern erneut zum ungewünschten polymeri-

sierten Produkt **85**. Bei einem zweiten möglichen Syntheseweg zum CP Triazoliumsalz **86**\*HBr, wird als erstes die endständige Ethylgruppe eingeführt. Die entsprechende Umsetzung ausgehend von Triazol (**79**) mit Ethyliodid und Natriummethanolat zum Produkt 1-Ethyl-1,2,4-triazol (**88**) konnte erfolgreich durchgeführt werden, die anschließende Reaktion 1-Brom-2-chlorethan führte jedoch erneut zum Polymerisationsprodukt **85**.

Da die Quaternisierungsreaktionen am Triazolgerüst hohe Reaktionstemperaturen erfordern und die alkyhalogenierten Triazolintermediate ein starkes Elektrophil darstellen, ist die Polymerisationsreaktion stets bevorzugt und macht somit die Darstellung von gemischten triazolbasierten NHC/Phosphin Liganden auf diesem Wege nicht möglich. Eine vorgezogene Phosphonierung des Chlorethylrestes könnte zwar eine mögliche Polymerisationsreaktion unterbinden, beim Einsatz von weiteren Alkylhalogeniden (z.B. Ethyliodid) hätte dies jedoch die Quaternisierung der Phosphoratom zugeführt. Auch das Einführen von borangeschützten Phosphinen würde in diesem Falle zu keiner erfolgreichen Synthese führen, da es die basische Entschützung zur Entstehung des freien Carbens und somit zu Nebenreaktionen führt. Aus diesen Gründen wurde von weiteren Syntheseversuchen zu gemischten Ligandensystemen mit triazolhaltigen NHCs abgesehen.

### 3.4.2. Synthese der Carbonylkomplexe

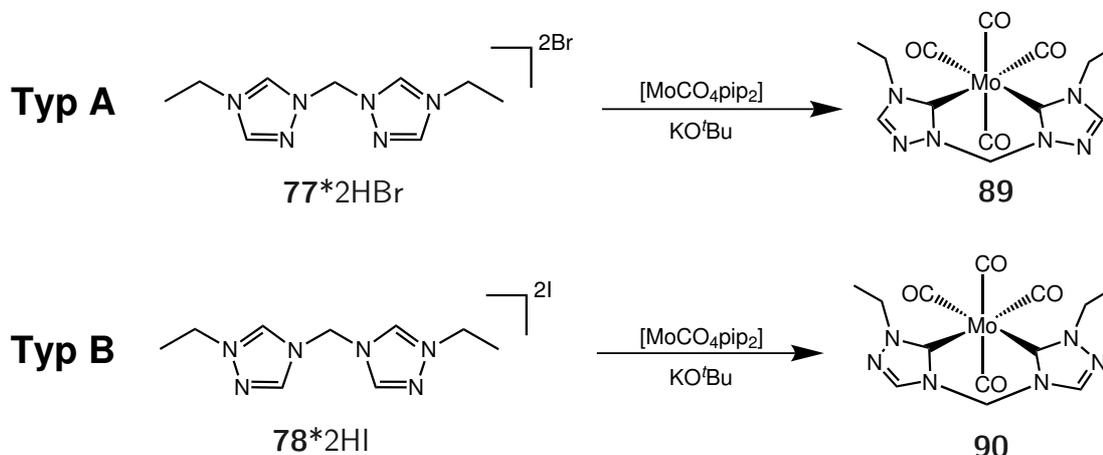


Abbildung 3.43.: Synthese der Tetracarbonylkomplexe **89** und **90**.

Da für die Bistriazoliumsalze **77**\*2HBr und **78**\*2HI durch Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat keine Dimerisierungs- oder Zersetzungsreaktionen beobachtet wurden, wurde für die Synthese der entsprechenden Tetracarbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ A (**89**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ B (**90**) die freie Carbenroute mit Kalium-*tert*-butanolat als Deprotonierungsmittel gewählt.

## 3.4.3. Schwingungsspektroskopie

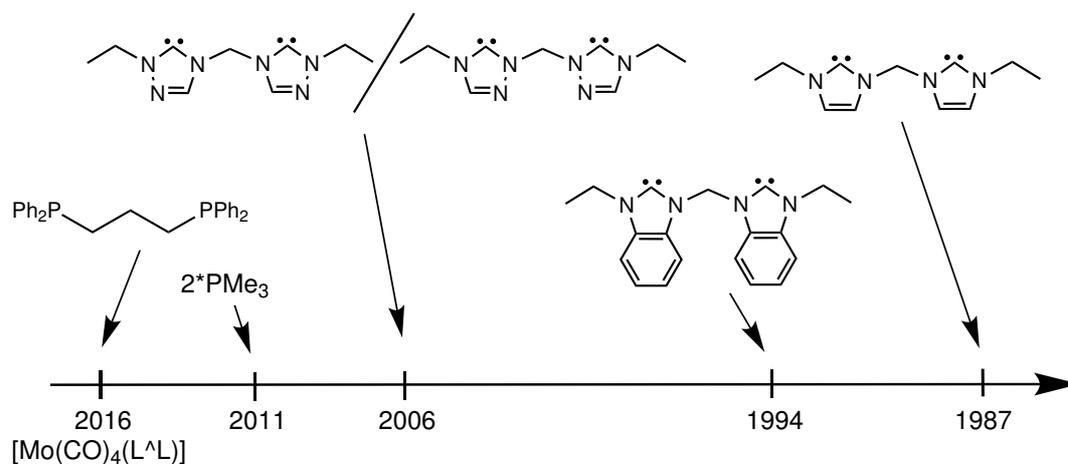


Abbildung 3.44.: Totalsymmetrische CO-Streckschwingung für ausgewählte Molybdän-Tetracarbonylkomplexe.

Für die Tetracarbonylkomplexe mit TriazolCC Liganden  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ A (**89**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ B (**90**) konnten jeweils vier CO-Streckschwingungen ( $A_{1(1)}$ ,  $A_{1(2)}$ ,  $B_1$  und  $B_2$ ) in den jeweiligen Schwingungsspektren zugeordnet werden (s. Abb. 3.45 & 3.46). Die totalsymmetrische Streckschwingung  $A_{1(1)}$  kann für beide Komplexe bei  $2006 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Anordnung der Triazolringe in den Liganden Typen A und B hat somit keinen meßbaren Einfluß auf das Maß der Aktivierung der Carbonylliganden. Die übrigen drei Carbonylstreckschwingungen werden für beide Komplexe ebenfalls bei den gleichen Werten bzw. sehr ähnlichen Werten beobachtet.

Vergleicht man die Lage der totalsymmetrischen Streckschwingung der TriazolCC Tetracarbonylkomplexe **89** und **90** mit den Werten für die entsprechenden imidazol- und benzimidazolbasierten Carbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**,  $A_{1(1)} = 1987 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**,  $A_{1(1)} = 1994 \text{ cm}^{-1}$ ), so zeigt sich, dass die Aktivierung der CO-Liganden durch Einführen des TriazolCC-Liganden **77** bzw. **78** deutlich verringert ist. Zieht man überdies die Carbonylkomplexe mit Aryl- und Alkylphosphinliganden  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{dppp}]$  (**43**,  $A_{1(1)} = 2016 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$  (**41**,  $A_{1(1)} = 2011 \text{ cm}^{-1}$ ) hinzu, so lässt sich das Maß der Aktivierung, welches von den TriazolCC-Liganden **89** und **90** ausgeht, etwas höher als das von Alkylphosphinen wie z.B. Trimethylphosphin einstufen (s. Abb. 3.44). Der Vergleich der ersten Streckschwingungen macht auch deutlich, dass die Variabilität der Donorkapazität der NHCs die der Phosphine übersteigt, zumal sich der aktivierende Charakter der NHCs durch Modifikation der N-Substituenten noch weiter steigern lässt. <sup>[142]</sup>

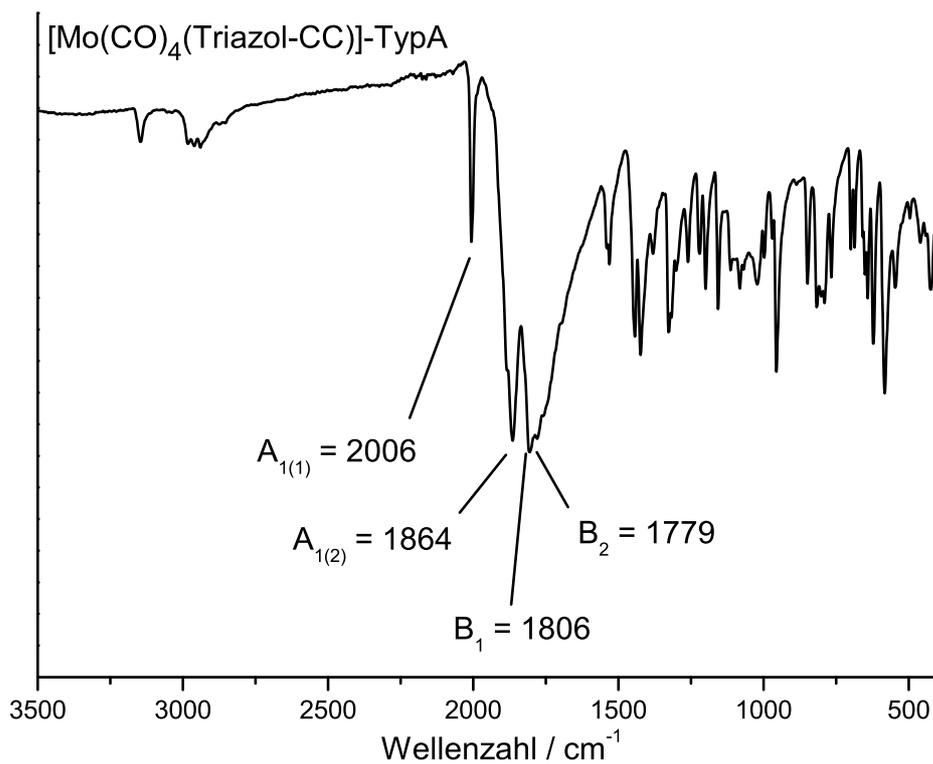


Abbildung 3.45.: IR-Spektrum von [Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)] Typ A (89)

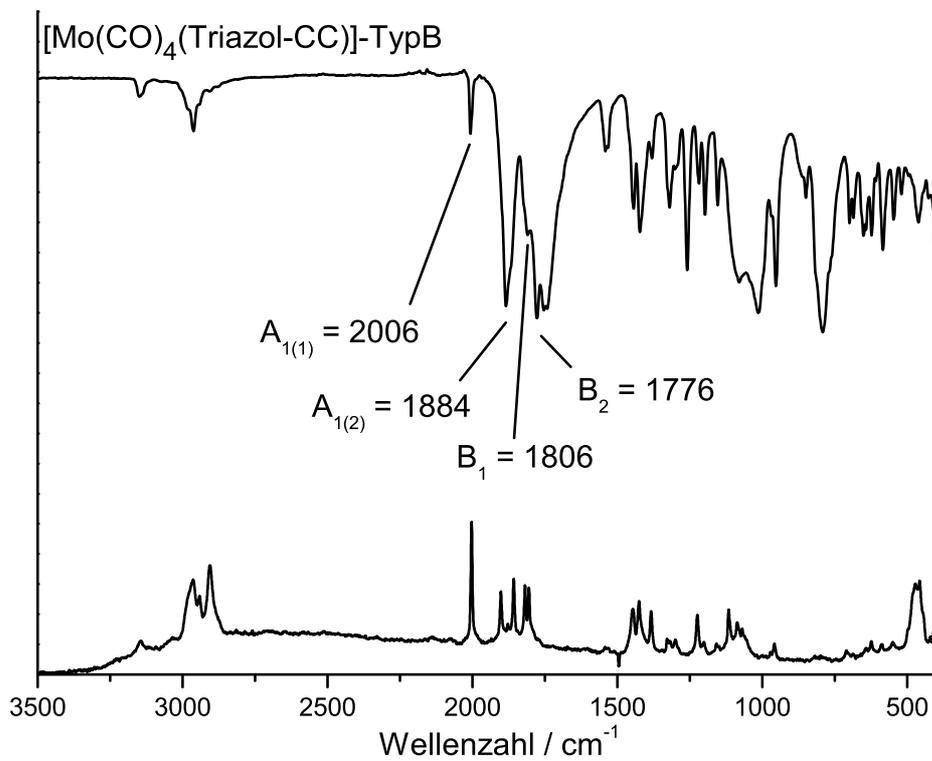


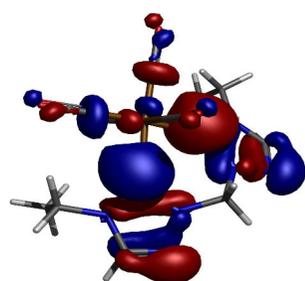
Abbildung 3.46.: IR- und Raman-Spektrum von [Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)] Typ B (90)

### 3.4.4. DFT-Rechnungen

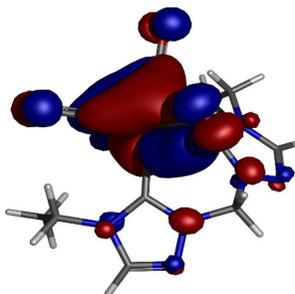
Für die Tetracarbonylkomplexe **89** und **90** mit den triazolbasierten CC-Liganden **77** und **78** wurden Strukturoptimierungen als auch Schwingungs- und Orbitalberechnungen durchgeführt. Bei der Betrachtung der optimierten Strukturen beider Isomere sind in den  $C_{NHC}$ -Mo- $C_{NHC}$ -Bindungswinkeln ( $80.7^\circ$ ) als auch in den Mo- $C_{NHC}$ - ( $2.27 \text{ \AA}$ ) und den Mo- $C_{Carbonyl}$ -Bindungslängen (*trans* zu NHC:  $1.16 \text{ \AA}$ , *trans* zu CO:  $1.15 \text{ \AA}$ ) keine signifikanten Unterschiede zwischen den Isomeren **89** und **90** abzulesen. Zieht man zusätzlich die optimierte Struktur des entsprechenden imidazolbasierten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**, s. Kap. 3.2.6) in die Betrachtung mit ein, so lassen sich auch zu dieser Struktur keine signifikanten Änderungen in den Mo- $C_{NHC}$ -, Mo- $C_{Carbonyl}$ - oder C-O-Bindungen erkennen. Die elektronischen Änderungen in den Tetracarbonylkomplexen zeigen sich folglich nur sehr unwesentlich in den optimierten Strukturen der Komplexe, dieses Ergebnis zeigte sich bereits bei einem Vergleich der optimierten Strukturen bzw. den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse der imidazol- und benzimidazolbasierten Carbonylkomplexe (s. Kap. 3.2 & 3.3).

Die elektronischen Unterschiede in den untersuchten Triazolsystemen **89** bzw. **90** im Vergleich zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) lassen sich u. a. durch die jeweils berechneten Orbitale der freien Liganden verdeutlichen. Das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) der freien Carbenliganden entspricht dem  $\sigma$ -Donororbital, die energetische Lage dieses Orbitals wiederum korreliert mit der  $\sigma$ -Donorkapazität der entsprechenden NHC-Einheit. Für das Triazol-5-yliden liegt dieses Orbital um  $0.423 \text{ eV}$  niedriger als das des entsprechenden Imidazol-5-ylidens, weshalb das Triazolcarben als deutlich schwächerer  $\sigma$ -Donor aufgefasst werden kann.

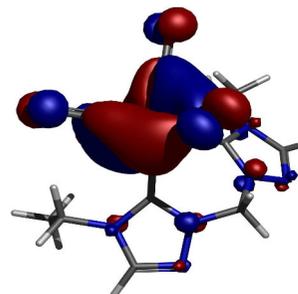
Eine Aussage über den  $\pi$ -Charakter der Mo-NHC-Bindung kann hingegen durch die Betrachtung der entsprechenden Molybdän d-Orbitale getroffen werden (s. Abb. 3.47). Sowohl für den Triazolkomplex des Typs A **89** als auch des Typs B **90** stellen die Mo- $d_{xy}$ , Mo- $d_{xz}$  und Mo- $d_{yz}$  die am höchsten besetzten Orbitale dar. In keinem der entsprechenden Orbitale kann eine  $\pi$ -Hin- oder eine  $\pi$ -Rückbindung zwischen Molybdänzentrum und Triazol-5-yliden beobachtet werden. Die Ursache hierfür liegt nicht in einer mangelnden  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Triazolrings, sondern in der fehlenden Drehbarkeit des Triazolrings um die Molybdän-NHC-Bindung, so dass es zu keiner entsprechenden Überlappung der Orbitale kommen kann. Das triazolbasierte NHC kann also in den untersuchten Komplexen analog zu den imidazol- und benzimidazolbasierten NHCs als nahezu reiner  $\sigma$ -Donor aufgefasst werden.



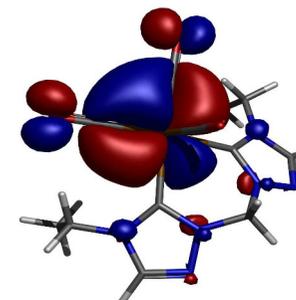
TriazolCC-Mo- $d_{x^2-y^2}$   
(Typ A)



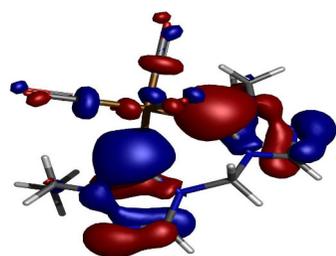
TriazolCC-Mo- $d_{xy}$   
(Typ A)



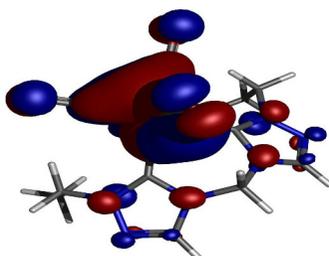
TriazolCC-Mo- $d_{xz}$   
(Typ A)



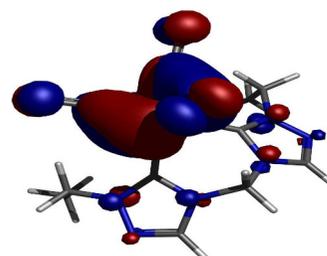
TriazolCC-Mo- $d_{yz}$   
(Typ A)



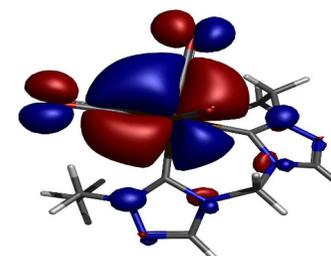
TriazolCC-Mo- $d_{x^2-y^2}$   
(Typ B)



TriazolCC-Mo- $d_{xy}$   
(Typ B)



TriazolCC-Mo- $d_{xz}$   
(Typ B)



TriazolCC-Mo- $d_{yz}$   
(Typ B)

Abbildung 3.47.: Molekülorbitale ( $\text{Mo-}d_{x^2-y^2}$ ,  $\text{Mo-}d_{z^2}$ ,  $\text{Mo-}d_{yz}$ ,  $\text{Mo-}d_{xz}$  und  $\text{Mo-}d_{xy}$ ) der Molybdän-Tetracarbonylkomplexe mit triazolbasierten NHC-Liganden **89** und **90**.

### 3.4.5. NMR-Spektroskopie

Durch die Koordination des Triazol-CC Liganden (Typ B, **78**) ist im Protonenspektrum des entsprechenden Tetracarbonylkomplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ B (**90**) neben dem Verschwinden des Signals für die aciden Protonen bei 10.31 ppm, ein Tieffeldshift für die Protonen im Triazolbackbone von 8.16 zu 9.37 ppm als auch der Methylenprotonen von 6.03 zu 6.82 ppm zu beobachten.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (s. Abb. 3.48) zeigt für die *trans* zum NHC ständigen Carbonylkohlenstoffatome des Triazolkomplexes **90** ein erwartetes Singulett bei 220.0 ppm, das Signal für die *cis*-ständigen CO-Gruppen wird bei 209.6 ppm beobachtet. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale für die Carbonylkohlenstoffatome sind somit nur unwesentlich von den entsprechenden Signalen der Tetracarbonylkomplexe mit imidazol- und benzimidazolbasierten CC-Liganden **57** und **73** verschoben (s. Tabelle 3.16). Für die koordinierten Carbenkohlenstoffatome des triazolbasierten Biscarbenliganden **78** wird ein Singulett bei 196.6 ppm beobachtet, die Verschiebung entspricht somit etwa der Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms in  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**).

Für den Tetracarbonylkomplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ A (**89**) konnten die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR aufgrund von Verunreinigungen und der damit verbundenen geringen Signalintensität der quartären Kohlenstoffatome nicht zugeordnet werden.

Tabelle 3.16.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (ppm) der Verbindungen  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**91**) &  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ B (**90**).

Verbindung	$^{13}\text{C}_{\text{NHC}}$	$^{13}\text{C}_{\text{CO}}$	
		<i>trans</i> zu NHC	<i>cis</i> zu NHC
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$ ( <b>57</b> )	196.3 (s)	221.1 (s)	210.4 (s)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ ( <b>73</b> )	209.4 (s)	220.6 (s)	210.7 (s)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$ Typ B ( <b>90</b> )	196.6 (s)	220.0 (s)	209.6 (s)

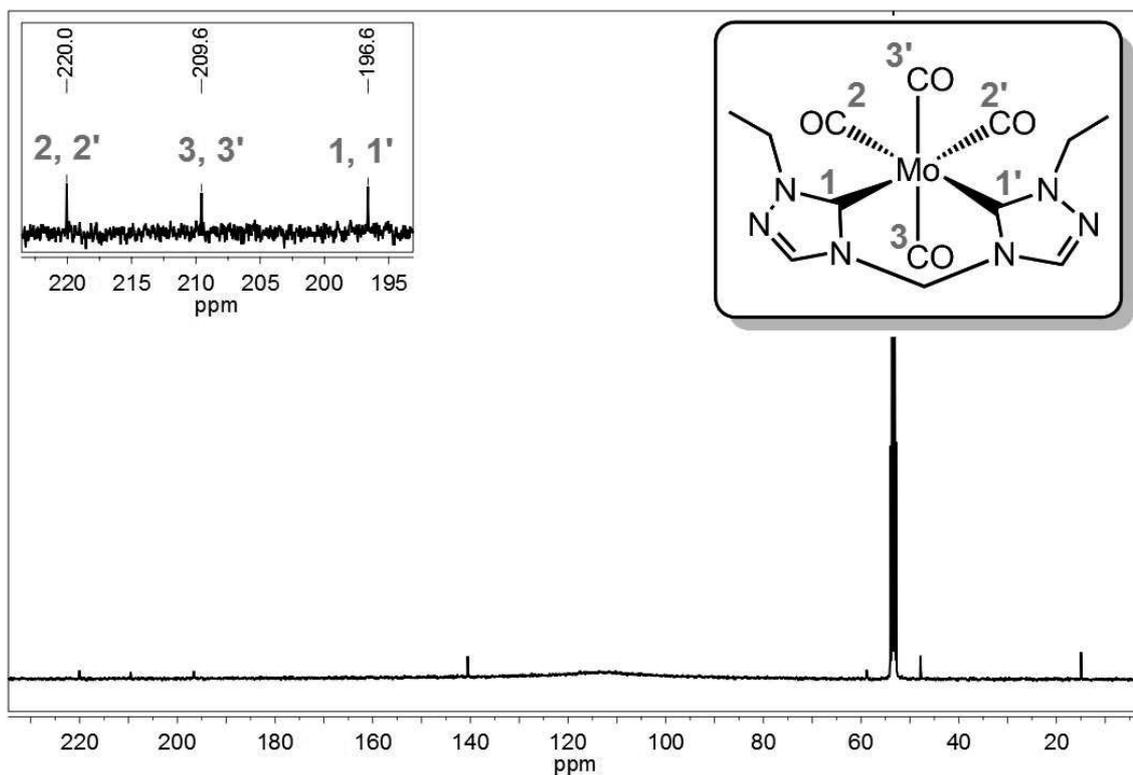


Abbildung 3.48.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TriazolCC})]$  Typ B (90).

## 3.5. 4,5-Dichlorimidazolbasierte NHC/Phosphin-Liganden

Ebenso wie die 1,2,4-triazolbasierten N-heterozyclischen Carbene handelt es sich bei den 4,5-Dichlorimidazol-2-ylidenen um eine bislang wenig erforschte Ligandenklasse. Der Gruppe um Arduengo gelang es 1997 erstmals ein solches Carben zu kristallisieren, das isolierte Produkt stellte sich überdies als das erste luftstabile NHC heraus.<sup>[158]</sup> Seit diesen grundlegenden Untersuchungen von Arduengo konnten allerdings bislang nur wenige weitere einzähnige Liganden basierend auf 4,5-Dichlorimidazol dargestellt werden. Bis auf einen propylverbrückten CC-Liganden sind überdies auch keine polydentaten Liganden mit 4,5-dichlorimidazolbasierten NHCs bekannt.<sup>[159–161]</sup>

Eine Einstufung der  $\sigma$ -Donorkapazität dieser Ligandenklasse lässt sich anhand der energetischen Lage des  $\sigma$ -Donororbitals (HOMO) treffen, dieses Orbital liegt 0.566 eV unter dem von imidazolbasierten NHCs, die  $\sigma$ -Donorstärke ist also in etwa mit der von Triazol-5-ylidenen (-0,423 eV) vergleichbar. Peris *et al.* stellten überdies einen Bezug zu Phosphindonoren her und setzten die Donorkapazität der 4,5-Dichlorimidazolcarbene mit denen von stark donierenden Alkylphosphinen wie z.B. dcpe (dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan) gleich.<sup>[161]</sup>

Da in der Literatur bislang geeignete polydentate Ligandensysteme, für einen möglichen Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung, fehlen, werden in diesem Kapitel mögliche Synthesewege zu gemischten NHC/Phosphin Liganden diskutiert und auf ihre Durchführbarkeit geprüft.

### 3.5.1. Ligandensynthesen

Neben dem synthetischen Zugang über Derivatisierungsreaktionen am N-Atom sind 4,5-Dichlorimidazoliumsalze auch über Chlorierungsreaktion am Rückrat von Imidazol-2-ylidenen zugänglich, was eine Besonderheit im Vergleich zu den bereits vorher untersuchten Azoliumsalzen (Imidazolium-, Benzimidazolium und Triazoliumsalze) darstellt.

#### Elektrophile Reaktionen am N-Atom

In einem ersten Schritt wurden für das 4,5-Dichlorimidazolsystem unterschiedliche Synthesewege zu einer gemischten CP-Ligandenvorstufe **92**\*HX verfolgt (s. Abb. 3.49). Da dieses Imidazoliumsalz **92**\*HX eine unreaktive Alkylkette an einem der N-Atome trägt sind bei der Synthese einer solchen Vorstufe weniger Angriffspunkte für unerwünschte

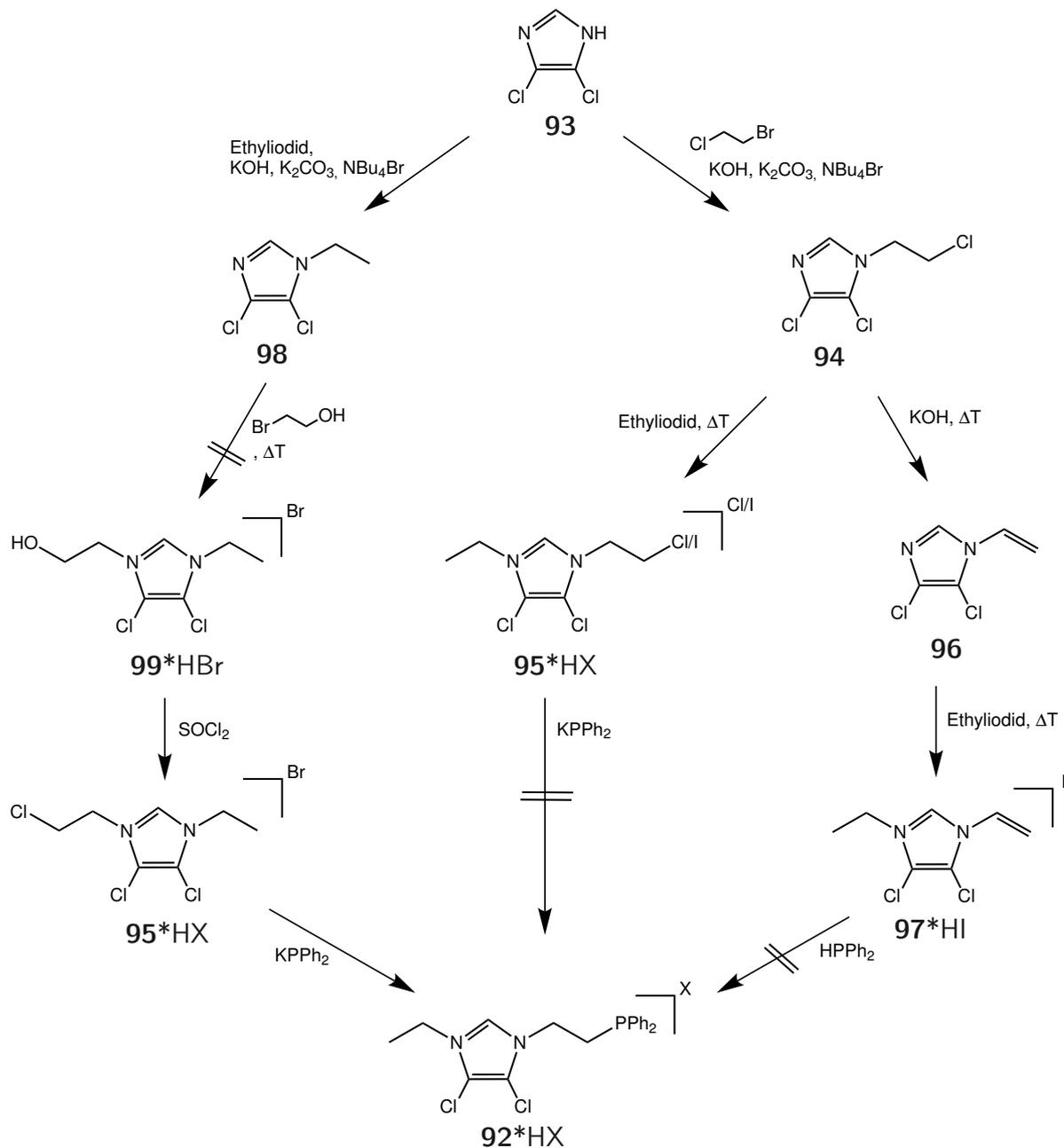


Abbildung 3.49.: Unterschiedliche Synthesewege zu einer 4,5-dichlorimidazolbasierten CP-Ligandenvorstufe **92\*HX**

Nebenreaktion als bei einen entsprechenden PCP-Liganden vorhanden.

Analog zu den imidazol-, benzimidazol- und triazolbasierten Systemen konnte 4,5-Dichlorimidazol (**93**) in einem ersten Schritt durch Zusatz von Base und Phasentransferkatalysator zum entsprechenden 1-(2-Chlorethyl)-4,5-dichlorimidazol (**94**) umgesetzt werden. Zur Darstellung der gemischten Ligandenvorstufe **92\*HX** muss eine anschließende

Quaternisierungsreaktion am zweiten N-Atom z.B. mittels eines Alkylhalogenids eingeleitet werden. Für das chlorethylierte Produkt **94** konnte zwar eine Reaktion mit Ethyliodid bei hohen Temperaturen eingeleitet werden, jedoch war hier eine teilweise Umhalogenierung des Chlorethylarmes zu beobachten. Das so entstandene Gemisch konnte nicht in das rein chlorethylierte Produkt **95**\*HX umgewandelt werden. Eine weitere Umsetzung des Gemisches mit Kaliumdiphenylphosphid führte aufgrund von Quaternisierungen am Phosphoratom nicht zum gewünschten 4,5-Dichlorimidazoliumsalz **92**\*HX.

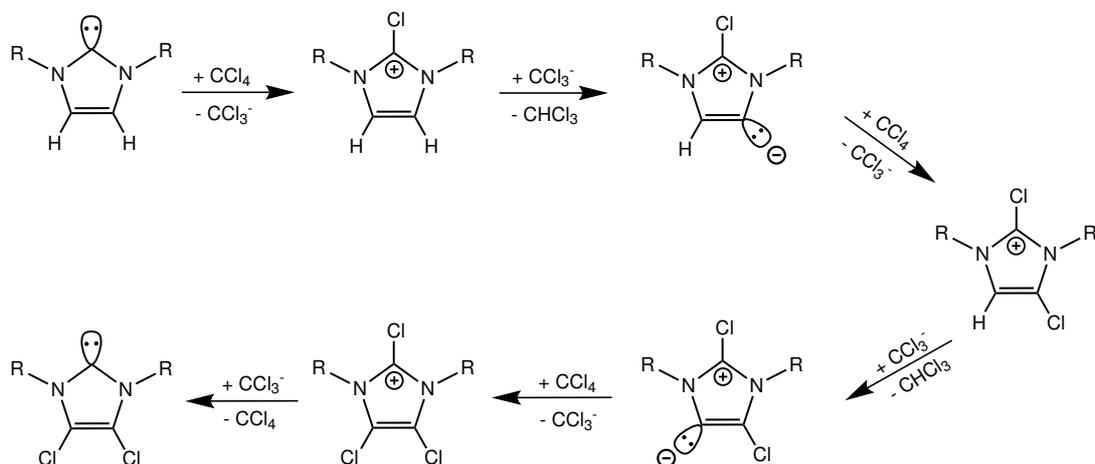
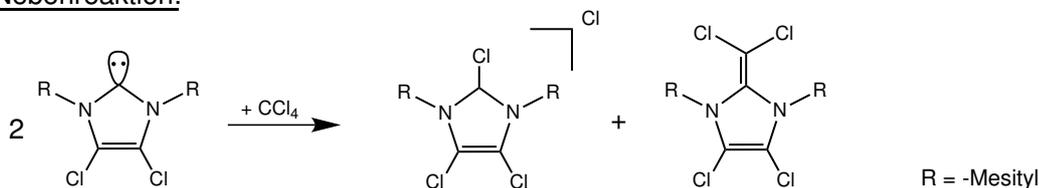
Um Polymerisationsreaktionen (wie bei den Syntheseversuchen zum 1,2,4-Triazol-system Abb. 3.42) als auch Umhalogenierungen zu vermeiden wurde am chlorethylierten Produkt **94** anschließend eine Eliminierungsreaktion hin zu 1-Vinyl-4,5-dichlorimidazol (**96**) durchgeführt. Das Eliminierungsprodukt **96** konnte anschließend durch Reaktion mit Ethyliodid erfolgreich zum 4,5-Dichlorimidazoliumsalz **97**\*HI umgesetzt werden. Analog zur Synthese des entsprechenden imidazolbasierten CP-Salzes (s. Abb. 3.3) erfolgte die Umsetzung mit Diphenylphosphin und katalytischen Mengen Kalium-*tert*-butanolat, jedoch konnte auch für diese Reaktion nicht das gewünschte Produkt **92**\*HX isoliert werden. Eine mögliche Begründung ist auch hier in den elektronischen Änderungen durch die Chlorsubstituenten zu finden, diese führen zu einem elektronenarmen aromatischen System und verhindern somit eine mögliche elektrophile Addition an die Doppelbindung.

Ein weiterer möglicher Syntheseweg zu einem zweizähligen gemischtem Liganden **92** startet ebenfalls von 4,5-Dichlorimidazol (**93**) mit dem Einführen des Ethylarmes im ersten Schritt. Das entsprechende Produkt 1-Ethyl-4,5-dichlorimidazol (**98**) konnte durch eine Umsetzung mit Ethyliodid, Base und Phasentransferkatalysator erhalten werden. Um eine Polymerisation bei der Quaternisierungsreaktion zu vermeiden sollte bei der Addition an das zweite N-Atom von **98** ein Produkt ohne endständiges Halogen entstehen. Der daraus folgende Einsatz von 1-Brom-2-ethanol bei hohen Temperaturen führte allerdings, aufgrund mangelnder Elektrophilie des substituierten Alkohols, nicht zu einem entsprechendem Dichlorimidazoliumsalz **99**.

Ebenso wie für die 1,2,4-triazolbasierten Systeme steht also die geringe Nukleophilie der Heterozyklen der Bildung von mehrzähligen gemischten Ligandensystemen im Wege.

### Chlorierungsreaktionen von Imidazolderivaten

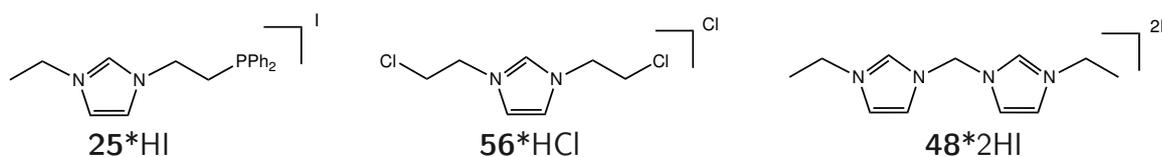
Eine Besonderheit der 4,5-Dichlorimidazoliumsalze ist, dass sie neben elektrophilen Reaktionen an den Stickstoffatomen noch einen weiteren synthetischen Zugang besitzen. So waren Arduengo *et al.* in der Lage ein Imidazol-2-yliden durch Zugabe von Tetrachlorme-

**Reaktionsmechanismus:**

**Nebenreaktion:**

 Abbildung 3.50.: Postulierter Reaktionsmechanismus der Chlorierung von Imidazol-2-ylidenen zu 4,5-Dichlorimidazol-2-ylidenen. <sup>[158]</sup>

than in ein entsprechendes 4,5-Dichlorimidazol-2-yliden umzuwandeln, an den N-Atomen des Heterozyklus befanden sich Mesitylgruppen. Obgleich nicht geklärt werden konnte ob die dabei Mesitylreste einen entscheidenden elektronischen oder sterische Einfluss auf die Reaktion haben, konnte ein entsprechender Reaktionsmechanismus postuliert werden (s. Abb. 3.50). Arduengo zeigte auch, dass zusätzlich zugeführtes Tetrachlorkohlenstoff zu einer irreversiblen Reaktion am Carbenkohlenstoff hin zu dreifachchlorierten Salzen und Carbendimeren führt. <sup>[158]</sup>

Um die Anwendbarkeit dieser Reaktion für die Synthese von mehrzähligen 4,5-dichlorimidazolbasierten Liganden zu prüfen wurden zahlreiche imidazolbasierte Liganden bzw. Ligandenvorstufen auf ihre Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff getestet (s. Abb. 3.51). Für die Umsetzung wurde als erstes das freie Carben durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalses erzeugt, die anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten Tetrachlorkohlenstoff sollte dann zur Entstehung des 4,5-Dichlorimidazol-2-ylidens führen. Obgleich Arduengo von einer hohen Luftstabilität dieser Verbindungenklasse berichtete, soll anschließend das freie NHC mittels Protonierung wieder in das entsprechende Salz umgewandelt werden, um luft- bzw. wasserbedingte Zersetzungsreaktionen auszu-

## Reaktanden:



## Reaktionsfolge:

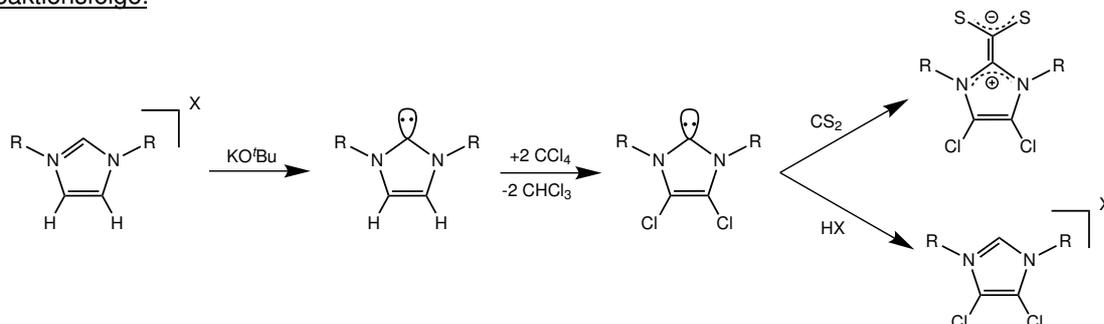


Abbildung 3.51.: Eingesetzte Imidazoliums Salze und Reaktionsroute für die Darstellung von 4,5-Dichlorimidazoliums Salzen mittels Chlorierung.

schließen. Eine Zugabe von Dischwefelkohlenstoff zur Reaktionslösung kann überdies als Nachweis für freies NHC dienen, da Dischwefelkohlenstoff mit N-heterocyclischen Carbenen ein charakteristisch rotgefärbtes und überaus stabiles NHC-CS<sub>2</sub>-Addukt bildet.

Als erstes wurde das Imidazoliumsalz CP\*HI (**25\*HI**) in einer Chlorierungsreaktion umgesetzt. Bei der Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff zum freien NHC **25** setzte ein Farbumschlag von gelb zu braun ein, jedoch konnte mittels Zugabe von Dischwefelkohlenstoff kein freies Carben nachgewiesen werden. Die anschließende NMR spektroskopischen Untersuchungen zeigten unter anderem Signale im positiven Bereich des <sup>31</sup>P-Spektrums, was auf quaternisierte Phosphoratome schließen lässt. Das Auftreten der quaternisierten Phosphine ist sehr wahrscheinlich auf eine Reaktion mit den überaus reaktiven Intermediaten der Chlorierungsreaktionen zurückzuführen.

Um Nebenreaktionen mit Phosphinen zu unterbinden wurde in einem zweiten Versuch das bischlorethylierte Imidazoliumsalz **56\*HCl** (s. Abb. 3.51) auf eine mögliche Umsetzung geprüft. Auch bei dieser Reaktion konnte jedoch nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff kein freies Carben mehr nachgewiesen werden, da es u. a. zu Nebenreaktionen durch die Deprotonierungsmittel mit den Chlorethylgruppen kommen kann. Die Reaktion wurde überdies mit unterschiedlichen Äquivalenten an Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, um die Entstehung von dreifachchlorierten Salzen oder Carbendimeren auszuschließen.

Da jegliche Art von reaktiven Seitengruppen an den N-Atomen des Imidazolderivats

eine mögliche Ursache für das Nichtgelingen der Chlorierungsreaktion darstellen, wurde in einem dritten Versuch das Bisimidazoliumsalz CC\*HI (**48**\*HI) auf eine Umsetzung hin getestet. Da der freie CC-Ligand **48** lediglich unter  $-30\text{ °C}$  stabil ist wurde die Umsetzung bei  $-78\text{ °C}$  durchgeführt. Trotz geringer Reaktionstemperaturen konnte auch bei dieser Reaktion kein 4,5-Dichlorimidazol-2-yliden isoliert werden.

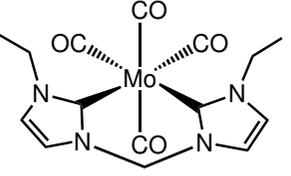
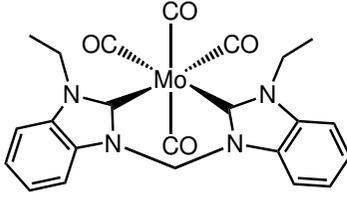
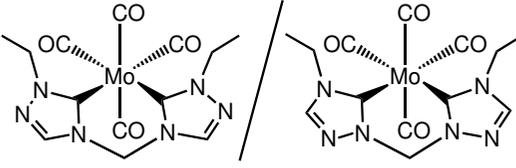
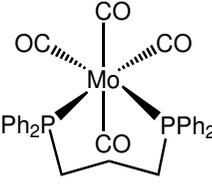
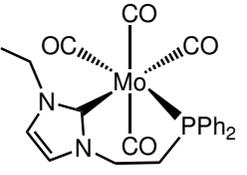
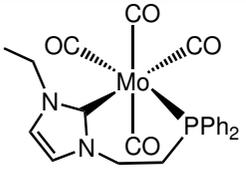
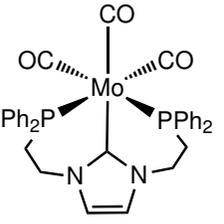
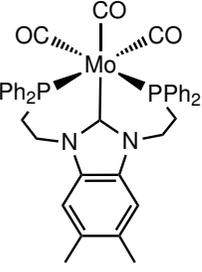
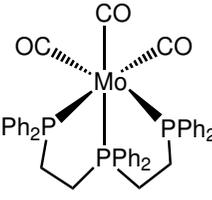
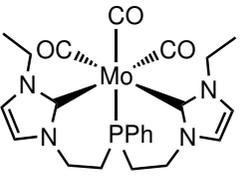
Anhand der durchgeführten Reaktionen lässt sich folgern, dass jegliche Art von reaktiven Seitengruppen der Bildung 4,5-Dichlorimidazol-2-yliden im Wege stehen bzw. zu Nebenreaktionen mit den entsprechenden Carbenen führen, auch der Einsatz des CC-Liganden **48** führte nicht zu einer erfolgreichen Umsetzung. Es ist also überdies davon auszugehen, dass die von Arduengo eingesetzten Mesitylreste an den N-Atomen entweder eine sterische Abschirmung schaffen und so Nebenreaktionen unterbinden oder aber, dass sie einen positiven elektronischen Einfluss auf den Reaktionsablauf haben. In jedem Fall scheint eine Synthese von mehrzähligen phosphinhaltigen Liganden mit 4,5-dichlorimidazolbasierten NHCs auch über die untersuchte Chlorierungsrouten nicht möglich.

### 3.6. Zusammenfassung und Diskussion

Durch Umsetzung von Imidazolium- und Benzimidazoliumsalzen mit der Molybdän(0)-Vorstufe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) konnten die ersten Molybdänkomplexe mit gemischten NHC/Phosphinliganden dargestellt werden. Die Eigenschaften dieser Tris- und Tetracarbonylkomplexe konnten durch die zusätzliche Synthese von entsprechenden Carbonylkomplexen mit reinen bidentaten Carbenliganden und mit reinen, ein- und mehrzähligen Phosphinliganden eingestuft werden. Eine Auswahl der synthetisierten Carbonylkomplexe ist in Tabelle 3.17 dargestellt. Aufgrund ihrer hohen Nukleophilie zeigen sowohl die imidazol-, benzimidazol als auch die triazolbasierten N-heterozyklischen Carbenliganden eine hohe Reaktivität gegenüber dem Molybdän(0)-Precursor **30**. So sind z. B. die tridentaten Liganden PCP (**26**), CPC (**27**) und DMBenzPCP (**29**) in der Lage ein Äquivalent CO des Precursors bei milden Temperaturen ( $40^\circ\text{C}$ ) auszutauschen, eine Reaktion die bei reinen Phosphinliganden wie dem dpepp-Ligand (**39**) lediglich bei hohen Temperaturen ( $>100^\circ\text{C}$ ) eingeleitet werden kann. Für die entstehenden Triscarbonylkomplexe wird dabei ausschließlich das faciale Produkt in Lösung als auch im Feststoff erhalten. Um die elektronische Vielfalt der Ligandenbibliothek zu erweitern, wurde überdies der Zugang zu neuen gemischten NHC/Phosphin Ligandensystemen basierend auf 1,2,4-Triazol (**79**) und 4,5-Dichlorimidazol (**93**) untersucht. Die geringe Nukleophilie und die damit verbundene geringe Reaktivität der untersuchten Heterozyklen gegenüber Elektrophilen ließ jedoch keine selektive Addition am N-Atom zu, so dass keine gemischten NHC/Phosphinsysteme mit den elektronenarmen Heterozyklen dargestellt werden konnten.

Eine Einstufung der donierenden Eigenschaften der NHC-Liganden konnte unter anderem anhand der Lage der ersten totalsymmetrischen CO-Streckschwingung in den entsprechenden IR- und Raman-Spektren getroffen werden. Von den imidazolbasierten NHCs geht eine weitaus höhere Aktivierung als von klassischen Phosphinliganden aus, sie stellen die am stärksten donierende Ligandenklasse in den untersuchten Systemen dar. Eine verhältnismäßig kleine Abschwächung der Donoreigenschaften konnte über die benzimidazolbasierten Ligandensysteme BenzCC (**62**), BenzCP (**28**) und DMBenzPCP (**72**) erreicht werden, von den untersuchten Triazol-CC Liganden **77** und **78** geht hingegen etwa die gleiche Aktivierung wie von starken Alkylphosphinen aus (s. Abb. 3.17).

Tabelle 3.17.: Synthetisierte Tris- und Tetracarbonylkomplexe, ihre erste CO-Streckschwingungsfrequenz und der  $^{13}\text{C}$ -Shift des koordinierten NHC-Kohlenstoffatoms.

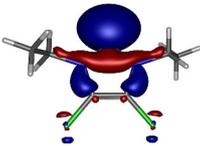
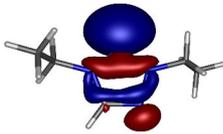
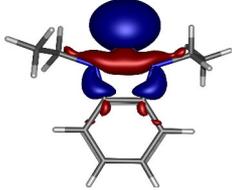
Imidazol	Benzimidazol	Triazol	Phosphin
 <p>(57) 1987 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 196.3 ppm</p>	 <p>(73) 1994 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 209.4 ppm</p>	 <p>(89)/(90) 2006 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 196.3 ppm</p>	 <p>(43) 2016 <math>\text{cm}^{-1}</math></p>
 <p>(58) 2005 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 188.9 ppm</p>	 <p>(74) 2008 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 203.0 ppm</p>		
 <p>(59) 1905 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 193.6 ppm</p>	 <p>(75) 1912 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 205.6 ppm</p>		 <p>(47) 1925 <math>\text{cm}^{-1}</math></p>
 <p>(60) 1889 <math>\text{cm}^{-1}</math> / 195.5 ppm</p>			

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der carbenhaltigen Tris- und Tetracarbonylkomplexe zeigen Signale für die koordinierten Carbenkohlenstoffatome in einem Bereich von 189-209 ppm, jedoch ist kein Trend zwischen den  $^{13}\text{C}$ -Shifts und den Elektronendichten am Molybdänzentrum bzw. am Carbenkohlenstoff zu beobachten. Ein Vergleich der NMR-Untersuchungen mit den Schwingungsspektren zeigt überdies, dass bei den Triscarbonylkomplexen **59**, **60** und **75** auch in Lösung jeweils nur das faciale Isomer vorliegt.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie konnten sowohl die Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  (**59**) als auch die entsprechenden benzimidazolbasierten Carbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (**73**) und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**75**) anhand ihrer Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die Strukturen zeigen, dass die NHC-haltigen Ligandensysteme generell ein ähnliches Koordinationsverhalten wie die entsprechenden reinen Phosphinliganden dppp (**35**) und dpepp (**39**) haben, obgleich die Mo- $\text{C}_{\text{NHC}}$ -Bindung (2.24-2.26 Å) im Vergleich zur Mo-P-Bindung (2.52-2.54 Å) deutlich verkürzt ist. Ein Vergleich der Mo- $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$  und C-O-Bindungslängen der Carbonylgruppen in *trans*-Position zu Phosphin und imidazolbasierten NHC ergab überdies, dass die hohe Aktivierung der NHCs auf eine fehlende  $\pi$ -Rückbindung zurückzuführen ist. Für die benzimidazolbasierten Komplexe **73** und **75** konnten hingegen keine klaren Tendenzen in den Bindungslängen der Carbonylgruppen nachgewiesen werden.

Eine genauere Beschreibung der Mo- $\text{C}_{\text{NHC}}$ -Bindung konnte mittels DFT-Rechnungen getroffen werden. Eine Analyse der Orbitalplots der synthetisierten Tris- und Tetracarbonylkomplexe zeigt, dass die Mo- $\text{C}_{\text{NHC}}$ -Bindung bei den imidazolbasierten NHC-Donoren als  $\pi$ -nichtbindende bzw. reine  $\sigma$ -Bindung aufgefasst werden kann. Der  $\pi$ -nichtbindende Charakter der NHCs kommt dabei durch eine exakte Aufhebung der  $\pi$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung zustande und führt somit zu der höheren Aktivierung durch die NHC-Einheiten im Vergleich zu den  $\pi$ -rückbindenden Phosphinen. Ein Vergleich der imidazolbasierten Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  **57** und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$  **59** mit den benzimidazolbasierten Gegenstücken **73** und **75** zeigt allerdings sowohl leicht verkürzte Mo- $\text{C}_{\text{NHC}}$ -Bindungslängen als auch ein zusätzliches Orbital mit  $\pi^*$ -Charakter in den benzimidazolbasierten Verbindungen **73** und **75**. Obgleich dies auf einen leichten  $\pi$ -Rückbindungsbeitrag der benzimidazolbasierten Carbene hindeutet, konnte in den entsprechenden Molekülorbitalplots der Carbonylkomplexe **73** und **75** kein signifikanter Beitrag der  $\pi^*$ -Orbitale in den  $d\pi$ -Orbitalen des Molybdänzentrums beobachtet werden, so dass auch die benzimidazolbasierten NHCs in den untersuchten Systemen als nahezu reine  $\sigma$ -Donoren aufgefasst werden können.

Tabelle 3.18.: HOMO-Orbitale und ihre Energien unterschiedlichen azolbasierten NHC-Typen.

	4,5-Dichlorimidazol	1,2,4-Triazol	Benzimidazol	Imidazol
				
Hartree	-0.2286	-0.2233	-0.2169	-0.2078
eV	-6.221	-6.077	-5.901	-5.654
$\Delta eV$	<b>-0.566</b>	<b>-0.423</b>	<b>-0.247</b>	<b>0.0</b>

Das Maß der  $\sigma$ -Donorkapazitäten der unterschiedlichen NHC-Gruppen ließ sich überdies mittels der HOMO-Energien der freien Liganden in Verbindung setzen (s. Abb. 3.18), die Energien geben eine Reihenfolge der  $\sigma$ -Donorkapazitäten von Imidazol-NHC  $>$  Benzimidazol-NHC  $>$  Triazol-NHC an. Die entsprechende Einordnung der Donorkapazität ist im Einklang mit den Daten aus der Schwingungsspektroskopie.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der NHCs in der molybdänbasierten synthetischen Stickstofffixierung können reine  $\sigma$ -Donoren durchaus vorteilhaft sein. Da end-on gebundenes  $N_2$  unter anderem durch Donierung aus besetzten Metall-d-Orbitalen in das unbesetzte antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Distickstoffmoleküls aktiviert wird, führt eine höhere Elektronendichte am Molybdänzentrum auch zu einer erhöhten Aktivierung des  $N_2$ -Moleküls. Liganden mit  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften sind im Hinblick auf die Aktivierung des  $N_2$ -Moleküls eher kontraproduktiv, da diese Elektronendichte aus dem Metallzentrum abziehen. Die Effekte von  $\pi$ -donierenden Liganden wiederum sind stark abhängig von der relativen Orientierung der Donororbitale zu den Metall-d-Orbitalen, die in die Rückbindung zum gebundenen Distickstoffmolekül involviert sind. Findet eine Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Donororbitalen der Donorliganden mit den  $\pi$ -rückbindenden Orbitalen des  $N_2$  statt, so ist sowohl die Aktivierung als auch die Bindung des Distickstoff benachteiligt, da die Energie der rückbindenden Orbitale erhöht wird. Sind die  $\pi$ -Donororbitale der Coliganden hingegen senkrecht zu den rückbindenden Orbitalen, so wird die Bindung und Aktivierung des  $N_2$ -Moleküls durch Übertragen von Elektronendichte in das Metallzentrum unterstützt. Bei reinen  $\sigma$ -Donoren, wie den in diesem Kapitel untersuchten NHC-Liganden, ist der Einfluss auf das zu aktivierende Molekül (z.B.  $N_2$ ) unabhängig von der Orientierung des Donorliganden.

# Kapitel 4.

## Quantenchemische Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von $N_2$ zu $NH_3$

Um, begleitend zu den synthetischen Untersuchungen (s. Kap. 3 & 5), eine mögliche Anwendbarkeit von N-heterocyclischen Carbenen in der synthetischen Stickstofffixierung basierend auf Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen zu ermitteln, wurden eingehende quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Ähnliche quantenchemische Untersuchungen wurden bereits in vorherigen Arbeiten von G. Stephan durchgeführt, in diesen wurde jedoch ein Pentaphosphin- $N_2$ -Komplex hin auf eine mögliche katalytische Reduktion von Distickstoff nach Vorbild des Chatt-Zyklus betrachtet. Anhand des stark vereinfachten Systems  $[Mo(N_2)(dpep)(dpm)]$  konnte gezeigt werden, dass ähnliche Intermediate wie beim Chatt-System durchlaufen werden. Eventuelle Kreuzreaktionen, die zur irreversiblen Zersetzung des Katalysators führen, konnten durch die Absättigung der *trans*-Position verhindert werden. <sup>[45,48,50]</sup>

In diesem Kapitel soll anhand eines vollständig betrachteten Systems der Einfluss einer NHC-Gruppe auf die katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak untersucht werden. Hierzu wurden verschiedene pentapodale  $P_4C$ -Ligandendesigns erst auf ihre strukturelle Kompatibilität zu Molybdän(0) getestet und anschließend eine mögliche katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak durch diese Verbindungen untersucht. Durch Strukturoptimierungen und anschließender Ermittlung der freien Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) wurden die möglichen Reaktionswege bestimmt und der Gesamtverlauf der Reaktionen anhand ihrer Energieschemata analysiert. Um den Ablauf des katalytischen Zyklus zu optimieren wurde überdies der Einfluss der Phosphorliganden durch die Variation der elektronischen Donoreigenschaften untersucht. Zur Struktur-

optimierung der einzelnen Intermediate als auch zur Ermittlung der freien Energien  $G$  wurde das Programm Gaussian 09 mit dem Funktional B3LYP verwendet. <sup>[162]</sup> Sämtliche Intermediate wurden sowohl mit 6-311g/LANL2DZ, 6-311g\*/LANL2DZ (ohne Solvenskorrektur) als auch mit 6-311g\*/LANL2DZ in Kombination mit einer Lösungsmittelkorrektur (n-Pentan) durchgeführt, der Basissatz LANL2DZ wurde dabei lediglich für das Molybdänatom verwendet. <sup>[163–168]</sup>

#### 4.0.1. Ligandendesign

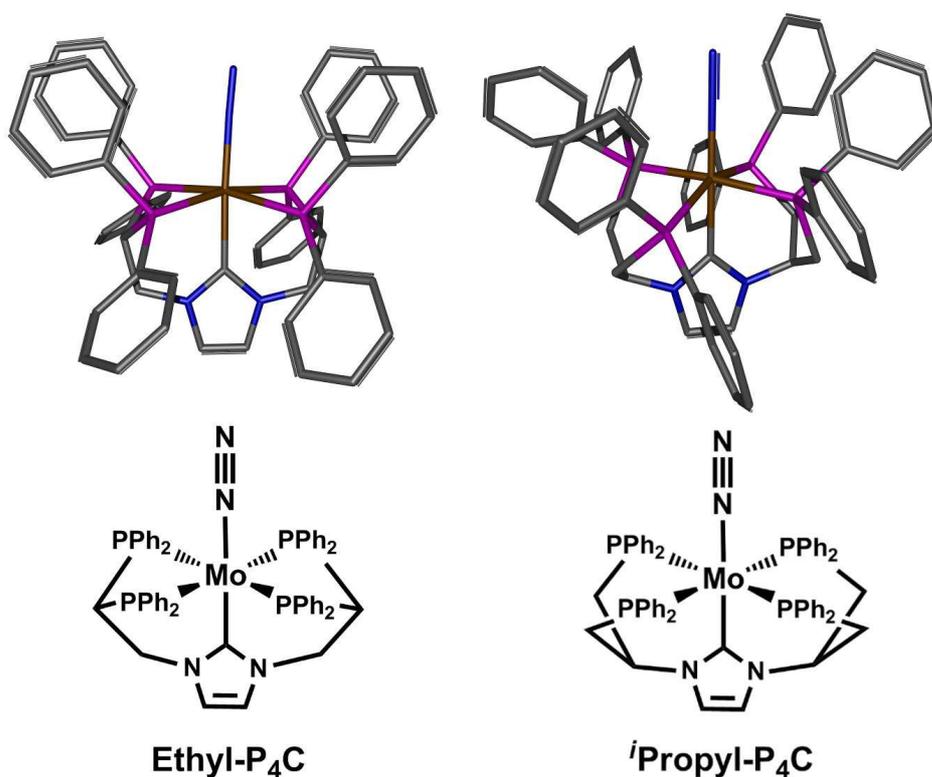


Abbildung 4.1.: Optimierte Strukturen von Mo- $N_2$ -Komplexen mit zwei unterschiedlichen  $P_4C$ -Ligandendesigns.

Durch die Wahl einer pentapodalen Ligandenstruktur soll die Problematik der Kreuzreaktionen als auch die der thermodynamischen Instabilität bei hohen Oxidationszahlen, wie sie beim Chatt-Zyklus auftreten, umgangen werden. Der pentapodale Ligand soll durch eine Kombination aus Phosphin- und NHC-Donoreinheiten aufgebaut sein, wobei für die NHC-Einheit(en) aufgrund ihrer nach HSAB harten Ligandeneigenschaften von einer terminalen Ligandenposition abgesehen wurde. Angesichts der stark donierenden Eigenschaften der Carbene soll neben vier Phosphineinheiten überdies nur eine NHC-

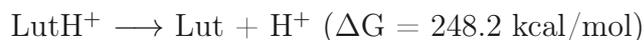
Einheit in den pentapodalen Liganden eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurden Strukturoptimierungen von Mo-N<sub>2</sub>-Komplexen mit zwei unterschiedlichen P<sub>4</sub>C-Ligandensystemen durchgeführt (s. Abb. 4.1). In beiden Systemen befinden sich jeweils vier Diphenylphosphingruppen in äquatorialer Ebene, die NHC-Einheit befindet sich in *trans*-Stellung zum Distickstoffliganden. Der Unterschied der beiden Ligandendesigns besteht in der Verbrückung der Phosphine zu den N-Atomen des Carbens, diese kann entweder durch eine Ethyl- (Ethyl-P<sub>4</sub>C) oder eine *iso*-Propyl-Einheit (*i*Pr-P<sub>4</sub>C) realisiert werden. Bei dem *iso*-Propylverknüpften Ligandensystem bilden jeweils zwei Phosphine einen 6-Ring in Verbindung mit dem Molybdänzentrum, was zu Bisswinkeln von 84.5° und einer Verschiebung der Phosphoratome heraus aus der äquatorialen Mo-P<sub>4</sub>-Ebene führt, die Struktur ist somit stark oktaedrisch verzerrt. Durch die Substitution eines sekundären Kohlenstoffatoms am NHC-Stickstoff kommt es überdies zu einer geringeren Flexibilität der C-N-C-Bindungen, was zu einem verringertem Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungsabstand (2.156 Å) und somit zu einer ungewollten Weitung der Mo-N-Bindung auf 2.054 Å führt. Beim Ethyl-P<sub>4</sub>C-Komplex hingegen betragen die Bisswinkel 67.8° und 69.9°, die Phosphor- und Molybdänatome befinden sich überdies nahezu in einer Ebene. Der Ethyl-P<sub>4</sub>C-Komplex besitzt somit eine deutlich weniger verzerrte oktaedrische Struktur. Dies ist bedingt durch eine höhere Flexibilität des Ligandensystems im Vergleich zum *i*Pr-P<sub>4</sub>C-System, welche durch das sekundäre Kohlenstoffatom am N-Atom des NHCs (Ethyl-P<sub>4</sub>C) im Gegensatz zu einem tertiären Kohlenstoffatom (*i*Pr-P<sub>4</sub>C) entsteht.

Neben den sterischen Nachteilen wäre auch die Synthese des *iso*-Propyl-Systems bedeutend schwieriger, da das sterisch anspruchsvollere sekundäre Kohlenstoffatom nur schwer mit der Imidazoleinheit verknüpft werden kann. Aus diesen Gründen wurde zur quantenchemische Betrachtung der katalytischen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> durch einen [Mo(0)N<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>C)]-Komplex (**Z-1**) lediglich das Ethyl-P<sub>4</sub>C-System weitergehend untersucht. Durch geeignete Wahl der Substituenten an den Phosphoratomen lassen sich in einem solchen System **Z-1** die elektronischen Eigenschaften und somit der Reaktionsverlauf variieren.

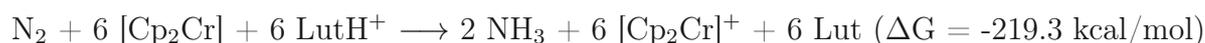
#### 4.0.2. Allgemeiner Katalysezyklus

Bei der katalytischen Reaktion durch den Komplex [Mo(0)N<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>C)] (**Z-1**) werden analog zum Schrock- und zum Chatt-Zyklus zwei äquivalente NH<sub>3</sub> aus einem Äquivalent N<sub>2</sub> je Umlauf umgewandelt.<sup>[45,48,51]</sup> Als Protonenquelle wurde dabei die Reaktion Lutidinium (LutH<sup>+</sup>) zu Lutidin (Lut) gewählt, als Reduktionsmittel dient Decame-

thylchromocen [Cp<sub>2</sub>Cr], welches unter Einelektronenabgabe zu Decamethylchromocenium [Cp<sub>2</sub>Cr]<sup>+</sup> reagiert. Die hier angegebenen freien Reaktionsenthalpien (ΔG) wurden auf dem 6-311g\*/LANL2DZ Level mit Solvenskorrektur in *n*-Pentan ermittelt:



Durch Einsatz von jeweils sechs Äquivalenten Lutidinium und Decamethylchromocen kommt es folglich zu einer Gesamtreaktion von:



Die freien Energien der Reaktanden, die freien Reaktionsenthalpien für die Reaktion des Lutidiniums, des Decamethylchromocens und für die Gesamtreaktion sind in Tabelle 4.1 für verschiedene Basissätze zusammengefasst.

Tabelle 4.1.: Freie Enthalpien (G) und freie Reaktionsenthalpien (ΔG) für Reaktanden der Katalysezyklen in kcal/mol.

	6-311g	6-311g*	6-311g*(solv)
N <sub>2</sub>	-68722.14	-68755.40	-68762.57
NH <sub>3</sub>	-35476.69	-35485.12	-35497.64
Lut	-205070.32	-205122.65	-205109.78
LutH <sup>+</sup>	-205305.56	-205353.72	-205357.96
[Cp <sub>2</sub> Cr]	-543443.22	-543600.56	-543434.13
[Cp <sub>2</sub> Cr] <sup>+</sup>	-543348.17	-543501.95	-543346.74
LutH <sup>+</sup> -> Lut + H <sup>+</sup>	235.2	231.1	248.2
[Cp <sub>2</sub> Cr] -> [Cp <sub>2</sub> Cr] <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	95.1	98.6	87.4
N <sub>2</sub> + 6 [Cp <sub>2</sub> Cr] + 6 LutH <sup>+</sup> -> 2 NH <sub>3</sub> + 6 [Cp <sub>2</sub> Cr] <sup>+</sup> + 6 Lut	-249.5	-236.7	-219.3

Durch eine unterschiedliche Abfolge der Reduktions- und Protonierungsschritte, als auch durch die Möglichkeit der α und β Protonierung des N<sub>2</sub>-Liganden, kann es zu unterschiedlichen Reaktionswegen und Intermediaten während einer katalytischen Umsetzung kommen. Mögliche Reaktionswege eines katalytischen Zyklus mit einem P<sub>4</sub>C-Ligandensystem sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Intermediate werden nachfolgend mit **Z-1** bis **Z-18** benannt. Unabhängig vom Reaktionsweg werden je Zyklus 14 Intermediate mit Oxidationsstufen von 0 bis +IV für das Molybdän durchlaufen. Die Abfolge der Intermediate als auch deren Energiediagramme wurden für das P<sub>4</sub>C-System mit Diphenylphosphinen (Zyklus-**A**, Kap. 4.1) und mit Dimethylphosphiten (Zyklus-**B**, Kap. 4.2) als Phosphordonoren ermittelt.

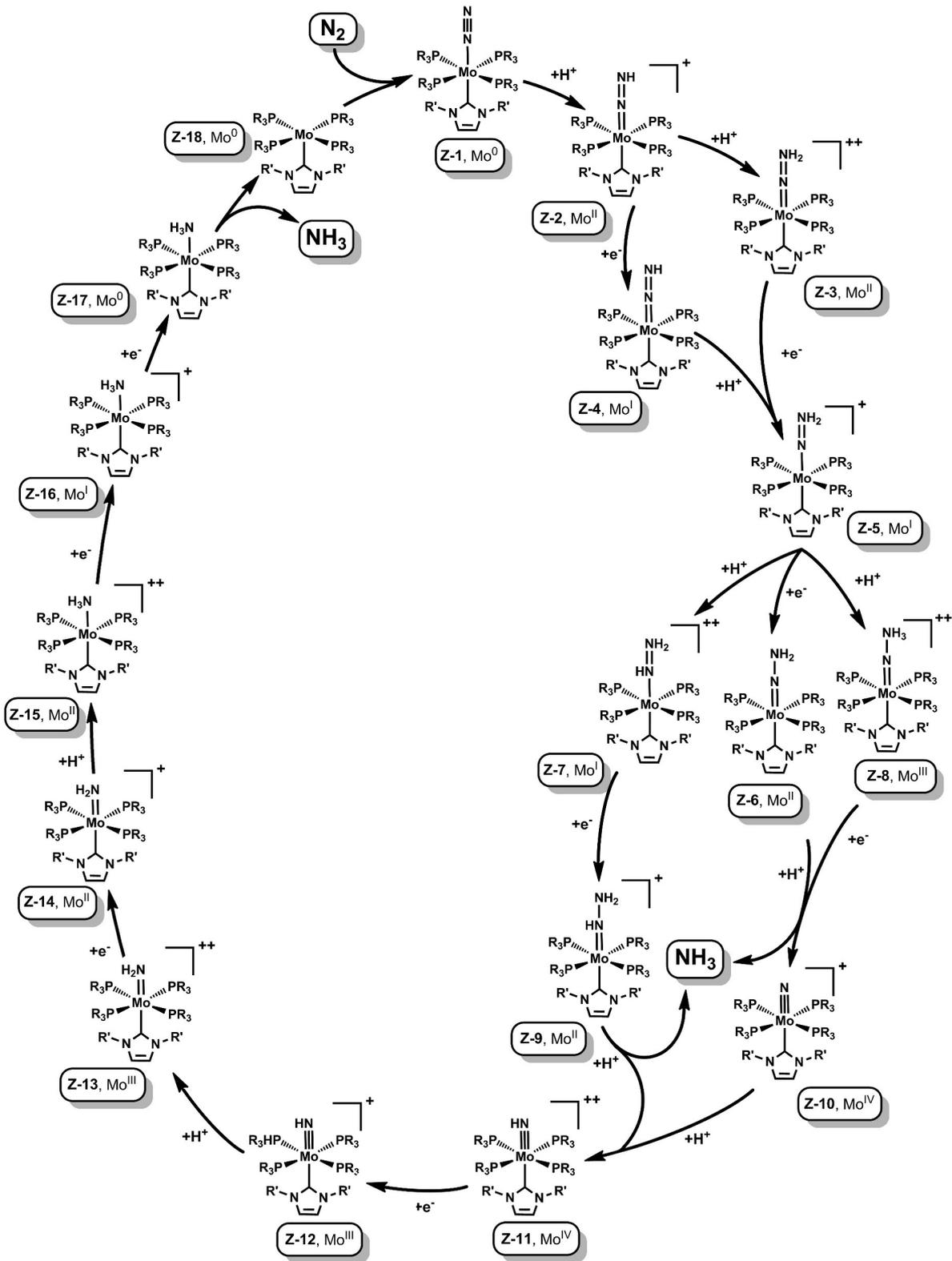


Abbildung 4.2.: Mögliche Synthesewege für die katalytische Reduktion von Distickstoff durch einen Molybdänkomplex mit  $P_4C$ -Ligandenumgebung

## 4.1. P<sub>4</sub>C-System mit Arylphosphinen (Zyklus A)

Als erstes System für eine mögliche katalytische Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> wird in diesem Kapitel das P<sub>4</sub>C-System mit Diphenylphosphingruppen (Zyklus **A**) eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurden für sämtliche Intermediate (**Z-A1** bis **Z-A18**) Struktur-optimierung als auch Berechnungen zur Thermochemie durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten dabei mittels der Basissätze 6-311G/6-311G\* und LANL2DZ. [162–168]

Wie bereits oben beschrieben bildet der P<sub>4</sub>C-Ligand im Molybdän-Distickstoffkomplex [Mo(0)N<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>C)] (**Z-A1**) eine leicht verzerrt oktaedrische Struktur, die N-N-Bindungslänge beträgt 1.128 Å und die N-N-Streckschwingung ist nach Solvenskorrektur bei 2102 cm<sup>-1</sup> zu finden. Ein Vergleich mit experimentellen Werten (Kap. 5) zeigt, dass die Schwingungsfrequenz durch die DFT-Rechnungen in diesem Falle deutlich zu hoch angezeigt werden.

Um die Abfolge der unterschiedlichen Reaktionsschritte und Intermediate zu bestimmen wurden für alle Intermediate die freien Enthalpien (G) mit verschiedenen Basisatzkombinationen ermittelt (s. Tab. 4.2). Unter Zuhilfenahme der freien Reaktionsenthalpien der Protonierungs- und Reduktionsreaktionen (Tab. 4.1) lässt sich nun das Maß

Tabelle 4.2.: Freie Enthalpien G für die Intermediate des Katalysezyklus **A** in kcal/mol.

		6-311g	6-311g*	6-311g*(solv)
Mo(0)-N <sub>2</sub>	<b>Z-A1</b>	-2369341.82	-2369787.43	-2369792.18
Mo(II)-NNH <sup>+</sup>	<b>Z-A2</b>	-2369601.98	-2370038.72	-2370055.50
Mo(II)-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-A3</b>	-2369814.62	-2370243.54	-2370292.51
Mo(I)-NNH	<b>Z-A4</b>	-2369673.63	-2370112.26	-2370116.10
Mo(I)-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-A5</b>	-2369959.82	-2370390.55	-2370405.86
Mo(II)-NNH <sub>2</sub>	<b>Z-A6</b>	-2370031.84	-2370467.24	-2370472.01
Mo(I)-NHNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-A7</b>	-2370170.17	-2370598.31	-2370647.95
Mo(III)-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-A8</b>	-2370151.76	-2370579.51	-2370630.02
Mo(II)-NHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-A9</b>	-2370327.74	-2370762.46	-2370777.49
Mo(IV)-N <sup>+</sup>	<b>Z-A10</b>	-2334885.35	-2335304.78	-2335320.38
Mo(IV)-NH <sup>++</sup>	<b>Z-A11</b>	-2335097.45	-2335514.35	-2335563.99
Mo(III)-NH <sup>+</sup>	<b>Z-A12</b>	-2335244.63	-2335663.10	-2335679.38
Mo(III)-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-A13</b>	-2335467.95	-2335885.19	-2335933.81
Mo(II)-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-A14</b>	-2335628.29	-2336050.93	-2336065.24
Mo(II)-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-A15</b>	-2335831.20	-2336253.25	-2336300.63
Mo(I)-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-A16</b>	-2336001.34	-2336426.13	-2336440.92
Mo(0)-NH <sub>3</sub>	<b>Z-A17</b>	-2336080.80	-2336509.97	-2336514.20
Mo(0)	<b>Z-A18</b>	-2300598.71	-2301019.29	-2301024.73

Tabelle 4.3.: Freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  für die möglichen Reaktionen innerhalb des Katalysezyklus **A** in kcal/mol.

	6-311g	6-311g*	6-311g*(solv)
<b>Z-A1 -&gt; Z-A2</b>			
Mo-N <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sup>+</sup>	-24.9	-20.2	-15.1
<b>Z-A2 -&gt; Z-A3</b>			
Mo-NNH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	22.6	26.2	11.2
<b>Z-A2 -&gt; Z-A4</b>			
Mo-NNH <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH	23.4	25.1	26.8
<b>Z-A3 -&gt; Z-A5</b>			
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-50.2	-48.4	-26.0
<b>Z-A4 -&gt; Z-A5</b>			
Mo-NNH + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-51.0	-47.2	-41.6
<b>Z-A5 -&gt; Z-A6</b>			
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub>	23.0	21.9	21.2
<b>Z-A5 -&gt; Z-A7</b>			
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NHNNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	24.9	23.3	6.1
<b>Z-A5 -&gt; Z-A8</b>			
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	43.3	42.1	24.0
<b>Z-A6 -&gt; Z-A10</b>			
Mo-NNH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> -> Mo-N <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	-95.0	-91.6	-97.8
<b>Z-A7 -&gt; Z-A9</b>			
Mo-NHNNH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NHNNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-62.5	-65.5	-42.2
<b>Z-A8 -&gt; Z-A10</b>			
Mo-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-N <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	-115.2	-111.8	-100.6
<b>Z-A9 -&gt; Z-A11</b>			
Mo-NHNNH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub>	-11.1	-5.9	-36.0
<b>Z-A10 -&gt; Z-A11</b>			
Mo-N <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sup>++</sup>	23.2	21.5	4.6
<b>Z-A11 -&gt; Z-A12</b>			
Mo-NH <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sup>+</sup>	-52.1	-50.2	-28.0
<b>Z-A12 -&gt; Z-A13</b>			
Mo-NH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	11.9	9.0	-6.3

<b>Z-A13 -&gt; Z-A14</b>			
Mo-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-65.3	-67.1	-44.0
<b>Z-A14 -&gt; Z-A15</b>			
Mo-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	32.3	28.8	12.8
<b>Z-A15 -&gt; Z-A16</b>			
Mo-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-75.1	-74.3	-52.9
<b>Z-A16 -&gt; Z-A17</b>			
Mo-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub>	15.6	14.8	14.1
<b>Z-A17 -&gt; Z-A18</b>			
Mo-NH <sub>3</sub> -> Mo + NH <sub>3</sub>	5.4	5.6	15.4
<b>Z-A18 -&gt; Z-A1</b>			
Mo + N <sub>2</sub> -> Mo-N <sub>2</sub>	-21.0	-12.7	-23.3

der Ender-/Exergonizität sämtlicher Teilreaktionen bestimmen (s. Tab. 4.3).

Vergleicht man die freien Reaktionsenthalpien der unterschiedlichen Basissatzkombinationen so werden zwischen den Kombinationen 6-311G/LANL2DZ und 6-311G\*/LANL2DZ nur zu sehr geringe Abweichungen von 1.1 bis 8.3 kcal/mol beobachtet. Dies führt dazu, dass durch beide Basissätze nahezu der gleiche Ablauf der Reaktionsschritte vorhergesagt wird. Durch die zusätzliche Einbeziehung der Lösungsmittelkorrektur (n-Pentan) ändern sich die freien Reaktionsenthalpien hingegen signifikant in einem Bereich von 0.7 bis 31.1 kcal/mol. Besonders deutlich werden diese Änderungen bei geladenen Intermediaten wie dem zweifach positiv geladenem Intermediat [Mo-NH]<sup>++</sup> **Z-A11**. In vorherigen Arbeiten von W. Thimm konnte gezeigt werden, dass mit dem 6-311G\*/LANL2DZ Niveau bereits eine sehr gute Annäherung an die Werte größerer Basissätze (z.B. def2-TZVP) bei moderatem Rechenaufwand erreicht werden kann.<sup>[169]</sup> Die Abfolge der Reaktionsschritte wurde folglich mittels der solvenskorrigierten Daten auf 6-311G\*-Level ermittelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Reihenfolge und Position von Protonierungs- und Reduktionsschritten kann es bis zur Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak zu unterschiedlichen Reaktionsverläufen kommen. Abbildung 4.3 zeigt die freien Reaktionsenthalpien der unterschiedlichen Reaktionsabfolgen bis hin zum Intermediat **Z-A11**. Im ersten Schritt des katalytischen Zyklus kommt es ausgehend vom Distickstoff-Komplex **Z-A1** zur Protonierungsreaktion am N<sub>β</sub>-Atom, was zum Diazenido-Intermediat **Z-A2**

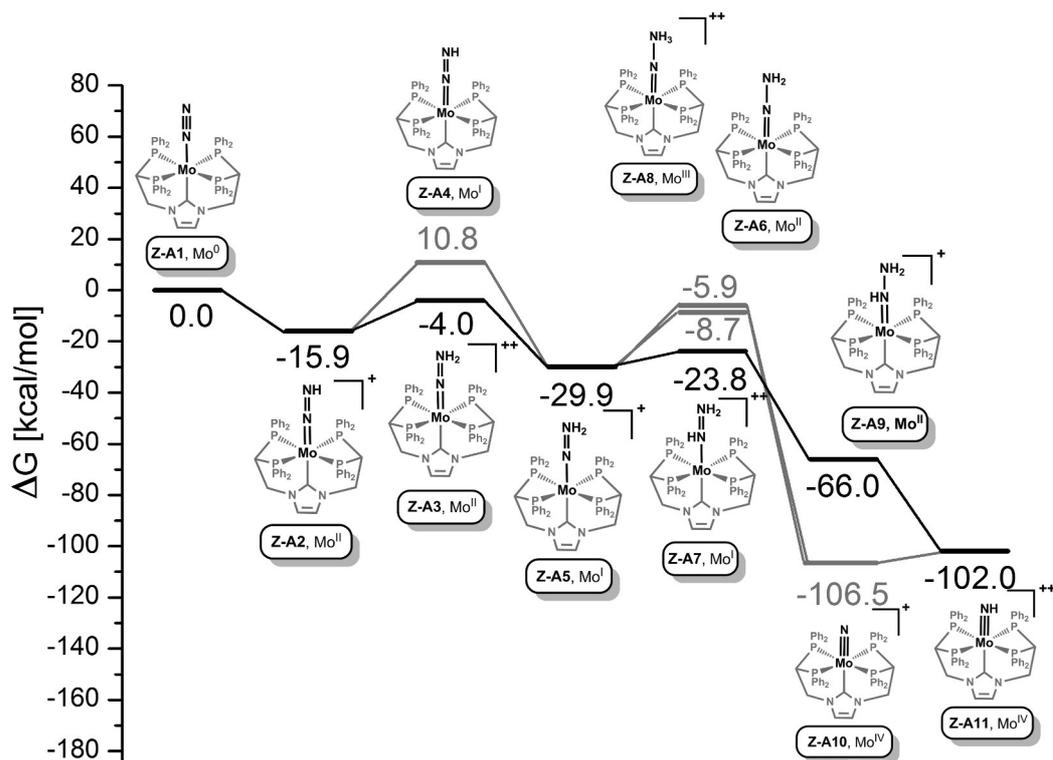


Abbildung 4.3.: Energieprofil der Bildung des ersten Moleküls NH<sub>3</sub> in Katalysezyklus A.

führt. Im Anschluss ist die zweite  $\beta$ -Protonierung zum Hydrazido-Komplex **Z-A3** gegenüber der Reduktion zum NNH-Komplex **Z-A4** um 14.8 kcal/mol bevorzugt. Die folgende Reaktion zur Molybdän(I)-Stufe **Z-A5** verläuft exergonisch mit -25.9 kcal/mol. Als nächster Schritt sind drei unterschiedliche Reaktionen denkbar: die  $\alpha$ -Protonierung zu **Z-A7**, die  $\beta$ -Protonierung zu **Z-A8** als auch die Einelektronenreduktion hin zu **Z-A6**. Im Einklang mit dem Mo-P<sub>5</sub>-System von G. Stephan ist hier die  $\alpha$ -Protonierung zum NH-NH<sub>2</sub><sup>++</sup>-Komplex **Z-A7** eindeutig bevorzugt, obgleich die Konkurrenzreaktionen thermisch erlaubt sind.<sup>[50]</sup> Durch anschließende Reduktion zum einfachgeladenen Intermediat **Z-A9** und Protonierung zum Imido(2+)-Komplex **Z-A11** kommt es in zwei stark exergonischen Schritten zur Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak. Ausgehend vom Imido(2+)-Komplex **Z-A11** verläuft der Katalysezyklus anschließend über fünf alternierende Reduktions- und Protonierungsschritte. Der gebildete Amin(1+)-Komplex **Z-A16** wird daraufhin zum Molybdän(0)-Komplex reduziert und tauscht in einem dissoziativen Mechanismus ein Ammoniak-Molekül durch ein Molekül Distickstoff in einer leicht exergonischen Gesamtreaktion (-13.1 kcal/mol) aus, wodurch der Ausgangskomplex **Z-A1** wiederhergestellt wird. Im Gegensatz zum Schrock-Zyklus findet in diesem Katalysezyklus der Austausch aufgrund der oktaedrischen Koordination dissoziativ statt.<sup>[58]</sup> Der

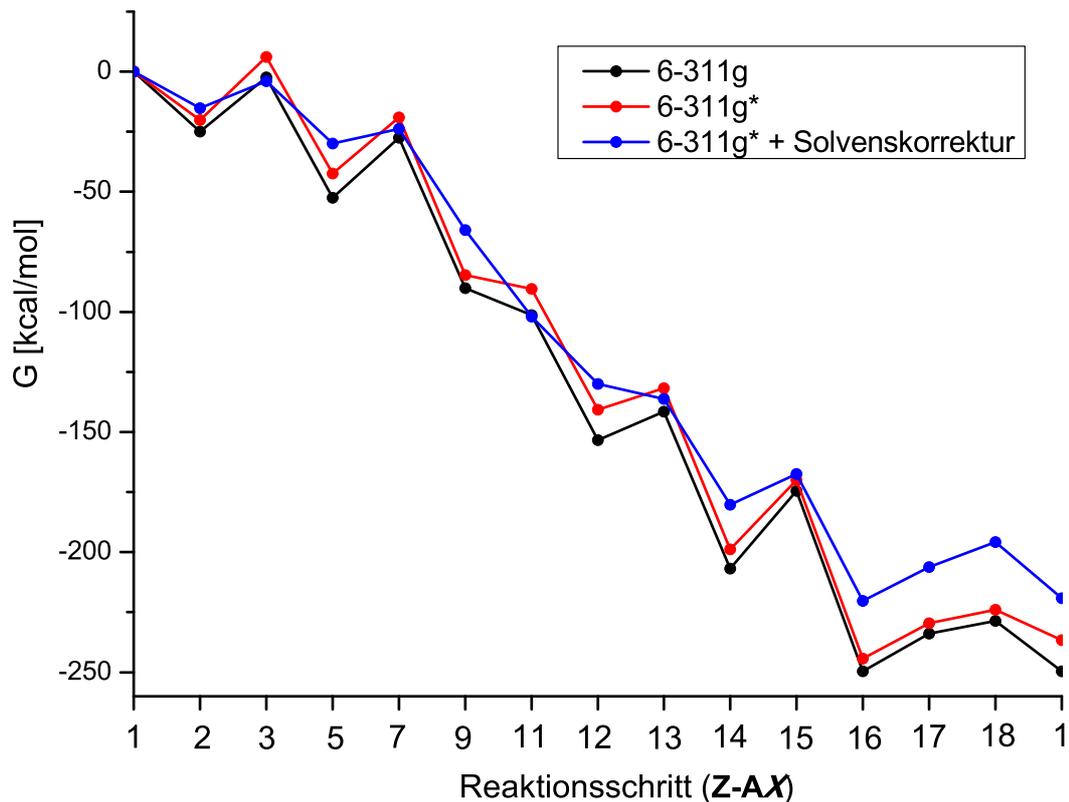


Abbildung 4.4.: Gesamtenergieschema für Katalysezyklus A

Katalysezyklus verläuft folglich über 14 Intermediate, welche in Abbildung 4.5 dargestellt sind. Sämtliche 14 Reaktionsschritte überschreiten nicht die Endergonizität von 24 kcal/mol und sind somit thermisch erlaubt.<sup>[50]</sup> Für die Gesamtreaktion des Zyklus ergibt sich eine Exergonizität von -219.3 kcal/mol (s. Tab. 4.1).

In Abbildung 4.4 ist das Energieprofil von Zyklus A für die unterschiedlichen Basissatzkombinationen gezeigt. Es wird deutlich, dass sich der Verlauf für den mit 6-311G und den mit 6-311G\* berechneten Zyklus sehr stark ähneln. Durch eine zusätzlich berücksichtigte Solvenskorrektur kommt es hingegen zu einer deutlichen Glättung des Energieprofils, dies wird hauptsächlich durch die erhöhte Stabilisierung der ein- oder zweifach positiv geladenen Intermediate verursacht. Durch die energetische Absenkung dieser Intermediate kommt es auch zum Ausbleiben von thermisch nicht erlaubten Reaktionsschritten, wie sie bei den Profilen ohne Solvenskorrektur auftreten. Ein Vergleich mit dem Energieprofil des  $[Mo(N_2)(dpep)(dpm)]$ -Systems ist aufgrund der unterschiedlichen Optimierungsbedingungen und Reduktionsmittel nur oberflächlich möglich, es zeigt allerdings neben den gleichen Reaktionsintermediaten auch in der Tendenz der Ender-/Exergonizitäten sehr große Ähnlichkeit.<sup>[50]</sup>

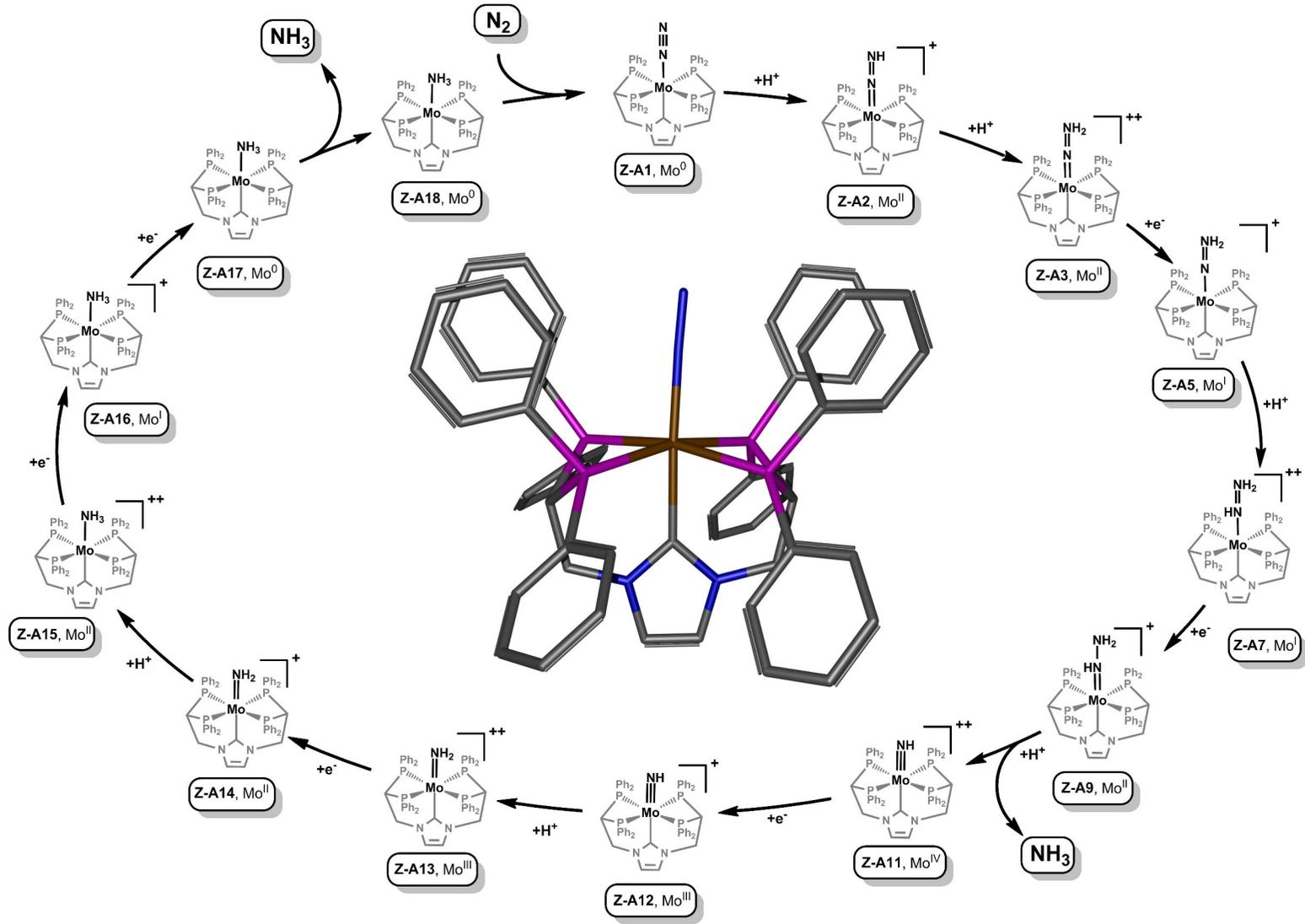


Abbildung 4.5.: Reaktionsverlauf für Katalysezyklus A und optimierte Struktur des Katalysators  $[Mo(N_2(P_4C))\text{-Phosphin}$  (**Z-A1**).

## 4.2. P<sub>4</sub>C-System mit Phosphiten (Zyklus B)

Um den elektronischen und sterischen Einfluss der Reste an den Phosphordonoren zu untersuchen, wurde zusätzlich zum P<sub>4</sub>C-System mit Diphenylphosphinen (Zyklus **A**) ein P<sub>4</sub>C-System mit Dimethylphosphiten (Zyklus **B**) mittels DFT-Rechnungen untersucht. Die optimierte Struktur des Bisdistickstoffkomplexes mit Phosphitliganden **Z-B1** ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Ein Vergleich zum entsprechenden Phosphinkomplex **Z-A1** zeigt, dass sich durch das Einführen der Dimethylphosphite nur geringe Änderungen in der verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung des Molybdän ergeben. Zwar sind die Mo-P-Bindungslängen im Phosphitkomplex **Z-B1** mit durchschnittlich 2.404 Å im Vergleich zum Phosphinkomplex **Z-A1** mit durchschnittlichen Mo-P-Bindungslängen von 2.478 Å leicht verkürzt, jedoch haben diese Änderungen nahezu keine Auswirkungen auf die P-Mo-P Bisswinkel der methylverknüpften Phosphoratome (**Z-A1**: 68.9°, **Z-B1**: 69.0°) oder die Bisswinkel der imidazolverknüpften Phosphoratome (**Z-A1**: 109.7°, **Z-B1**: 108.8°). Die elektronischen Änderungen im Molybdänkomplex, welche durch das Einführen der elektronenärmeren Phosphitgruppen entstehen, führen ebenfalls zu nur geringen strukturellen Änderungen,

Tabelle 4.4.: Freie Enthalpien G für die möglichen Intermediate des Katalysezyklus **B** in kcal/mol.

		6-311g	6-311g*	6-311g*(solv)
Mo(0)-N <sub>2</sub>	<b>Z-B1</b>	-1784689.24	-1785077.24	-1785082.01
Mo(II)-NNH <sup>+</sup>	<b>Z-B2</b>	-1784924.94	-1785316.42	-1785332.74
Mo(II)-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-B3</b>	-1785113.65	-1785503.50	-1785557.60
Mo(I)-NNH	<b>Z-B4</b>	-1785014.70	-1785399.43	-1785404.38
Mo(I)-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-B5</b>	-1785285.93	-1785668.99	-1785685.07
Mo(II)-NNH <sub>2</sub>	<b>Z-B6</b>	-1785383.75	-1785760.46	-1785765.25
Mo(III)-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-B8</b>	-1785458.96	-1785843.20	-1785900.44
Mo(II)-NHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-B9</b>	-1785664.52	-1786045.69	-1786062.28
Mo(IV)-N <sup>+</sup>	<b>Z-B10</b>	-1750196.42	-1750573.40	-1750590.50
Mo(IV)-NH <sup>++</sup>	<b>Z-B11</b>	-1750387.28	-1750769.57	-1750823.47
Mo(III)-NH <sup>+</sup>	<b>Z-B12</b>	-1750563.63	-1750935.78	-1750952.09
Mo(III)-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-B13</b>	-1750762.95	-1751142.61	-1751196.74
Mo(II)-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-B14</b>	-1750957.21	-1751331.25	-1751347.06
Mo(II)-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	<b>Z-B15</b>	-1751141.63	-1751520.50	-1751575.09
Mo(I)-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<b>Z-B16</b>	-1751339.06	-1751711.20	-1751727.27
Mo(0)-NH <sub>3</sub>	<b>Z-B17</b>	-1751439.70	-1751804.69	-1751809.55
Mo(0)	<b>Z-B18</b>	-1715948.35	-1716307.96	-1716313.14

Tabelle 4.5.: Vergleich der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  für die möglichen Reaktionen innerhalb der Katalysezyklen **A** und **B** in kcal/mol (6-311G\*/LANL2DZ, Solvenskorrektur (*n*-Pentan)).

	Zyklus A 6-311g* (solv)	Zyklus B 6-311g* (solv)
<b>Z-1 -&gt; Z-2</b>		
Mo-N <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sup>+</sup>	-15.1	-2.6
<b>Z-2 -&gt; Z-3</b>		
Mo-NNH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	11.2	23.3
<b>Z-2 -&gt; Z-4</b>		
Mo-NNH <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH	26.8	15.8
<b>Z-3 -&gt; Z-5</b>		
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-26.0	-40.1
<b>Z-4 -&gt; Z-5</b>		
Mo-NNH + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-41.6	-32.5
<b>Z-5 -&gt; Z-6</b>		
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NNH <sub>2</sub>	21.2	7.2
<b>Z-5 -&gt; Z-8</b>		
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	24.0	32.8
<b>Z-5 -&gt; Z-9</b>		
Mo-NNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-36.1	-41.6
<b>Z-6 -&gt; Z-10</b>		
Mo-NNH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> -> Mo-N <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	-97.8	-74.7
<b>Z-8 -&gt; Z-10</b>		
Mo-NNH <sub>3</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-N <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>	-100.6	-100.3
<b>Z-9 -&gt; Z-11</b>		
Mo-NHNH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sup>++</sup> + NH <sub>3</sub>	-36.0	-10.7
<b>Z-10 -&gt; Z-11</b>		
Mo-N <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sup>++</sup>	4.6	15.2
<b>Z-11 -&gt; Z-12</b>		
Mo-NH <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sup>+</sup>	-28.0	-41.2
<b>Z-12 -&gt; Z-13</b>		
Mo-NH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup>	-6.3	3.5

<b>Z-13 -&gt; Z-14</b>		
Mo-NH <sub>2</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-44.0	-62.9
<b>Z-14 -&gt; Z-15</b>		
Mo-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup>	12.8	20.2
<b>Z-15 -&gt; Z-16</b>		
Mo-NH <sub>3</sub> <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-52.9	-64.8
<b>Z-16 -&gt; Z-17</b>		
Mo-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> -> Mo-NH <sub>3</sub>	14.1	5.1
<b>Z-17 -&gt; Z-18</b>		
Mo-NH <sub>3</sub> -> Mo + NH <sub>3</sub>	15.4	-1.23
<b>Z-18 -&gt; Z-1</b>		
Mo + N <sub>2</sub> -> Mo-N <sub>2</sub>	-23.3	-6.3

so verlängert sich die Mo-N-Bindungslänge im Phosphitkomplex **Z-B1** unwesentlich auf 2.080 Å von ursprünglichen 2.050 Å im Phosphinkomplex **Z-A1**. Die geringere Aktivierung des Distickstoffliganden im Phosphitkomplex **Z-B1** spiegelt sich in einer verkürzten NN-Bindungslänge von 1.120 Å im Vergleich zu 1.127 Å im Phosphinkomplex **Z-A1** leicht wieder. Obgleich die Basissatzkombination 6-311G\*/LANL2DZ die Lage der Schwingungsfrequenzen durchweg zu hoch vorher zusagen scheint, kann die geringere Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden im Phosphitkomplex **Z-B1** durch die Verschiebung der Lage der NN-Streckschwingung hin zu 2170 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu vorherigen 2102 cm<sup>-1</sup> in **Z-A1** verdeutlicht werden.

Ebenso wie für das System **A** wurden für mögliche Intermediate **Z-B1** - **Z-B18** des Phosphitsystems **B** Strukturoptimierungen mit unterschiedlichen Basissatzkombinationen als auch unter Lösungsmiteleinfluss durchgeführt. Durch anschließende Berechnungen zur Thermochemie konnten die freien Enthalpien G für sämtliche Intermediate **Z-B1** - **Z-B18** bestimmt werden (s. Tab. 4.4). Unter Einbeziehung der zuvor ermittelten (s. Kap. 4.1) freien Reaktionsenthalpien für die Reduktion durch Decamethylchromocen und die Protonierung mittels Lutidinium als auch der freien Enthalpien von Distickstoff und Ammoniak konnten die freien Reaktionsenthalpien für die möglichen Reaktionen eines katalytischen Zyklus ermittelt werden. Die mit den Basissätzen 6-311G\*/LANL2DZ und Solvenskorrektur ermittelten freien Reaktionsenthalpien für den Zyklus **B** werden in Tabelle 4.5 den entsprechenden Werten von Zyklus **A** gegenüber gestellt.

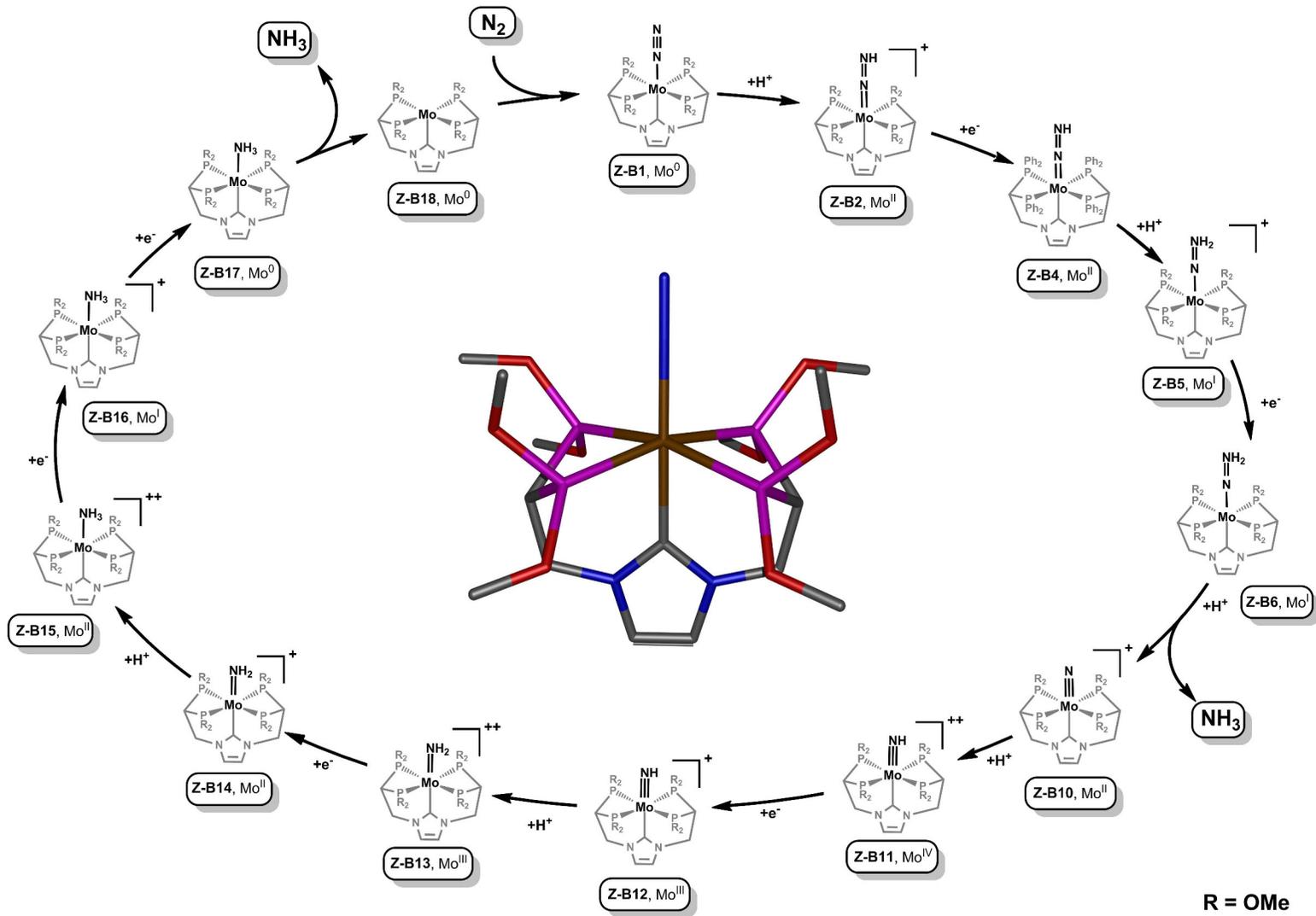


Abbildung 4.6.: Reaktionsverlauf für Katalysezyklus **B** und optimierte Struktur des Katalysators  $[Mo(N_2(P_4C))]$ -Phosphit (**Z-B1**).

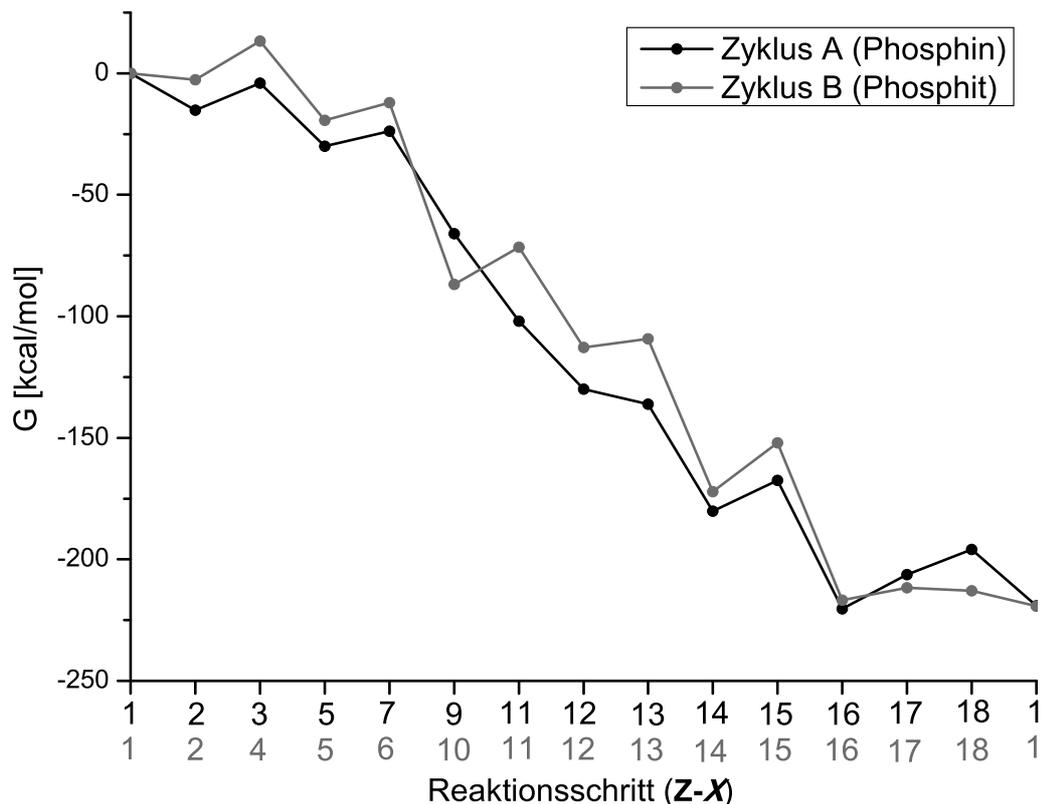


Abbildung 4.7.: Vergleich der Gesamtenergieschemata für Katalysezyklen **A** und **B**

Ein Vergleich der freien Reaktionsenthalpien beider Systeme zeigt, dass durch die weniger donierenden Phosphitliganden bzw. das elektronenärmere Molybdänzentrum die kationischen Intermediate weniger stark stabilisiert werden und somit die Exergonizität der Protonierungsreaktionen ansteigt (s. Tabelle 4.5). So ist z.B. der erste Teilschritt, die Protonierung des Molybdän- $N_2$ -Komplexes (**Z-1**  $\rightarrow$  **Z-2**) für das Phosphitsystem **B** mit  $-2.6$  kcal/mol deutlich weniger exergonisch als im Phosphinsystem **A** ( $\Delta G = -15.1$  kcal/mol). Im Gegenzug zu den Protonierungs- werden die Reduktionsschritte im elektronenärmeren System **B** bevorzugt. So kommt es in Kombination dieser beiden Effekte dazu, dass im System **B** die Reduktion der Protonierung oftmals vorgezogen wird und sich somit die Abfolge der Teilreaktionen im Vergleich zum Phosphinsystem **A** teilweise ändert. Für den zweiten Teilschritt des katalytischen Zyklus wird in System **B** beispielsweise eine Reduktion des Mo- $NNH^+$ -Intermediats **Z-B2** der Protonierungsreaktion vorgezogen, so dass die Bildung des  $NNH_2^+$ -Komplexes **Z-B5** über das neutrale Mo- $NNH$ -Intermediat **Z-B4** verläuft. Beim Phosphinsystem **A** wird aufgrund der höheren Nukleophilie hingegen ein Reaktionsverlauf über das kationische Hydrazido(2+)-Intermediat **Z-A3** beobachtet. Das in beiden Systemen gebilde-

te NNH<sub>2</sub><sup>+</sup> Intermediat **Z-A5** bzw. **Z-B5** wird im Phosphitsystem **B** durch einen Reduktionsschritt mit anschließender terminaler Protonierung in den Nitrido(+)-Komplex **Z-B10** überführt (s. Abb. 4.6). Im Rahmen der Protonierungsreaktion kommt es dabei zum NN-Bindungsbruch und der Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak in einer mit -74.7 kcal/mol stark exergonischen Reaktion. Im Arylphosphinsystem **A** hingegen verläuft der NN-Bindungsbruch über die Bildung des *alpha*-protonierten Mo-NHNH<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Intermediats **Z-A7**. Eine optimierte Struktur der Zwischenstufe **Z-7** konnte für das Phosphitsystem **B** hingegen nicht erstellt werden, da das Molybdänzentrum für einen entsprechenden Komplex **Z-B7** zu elektronenarm ist. Obwohl bei der Bildung des ersten Äquivalents Ammoniak in beiden Systemen eine unterschiedliche Abfolge der Reduktions- und Protonierungsschritte beobachtet wird, kommt es in beiden Systemen zur Bildung des Imido(2+)-Komplexes **Z-11**, von welchem an beide Systeme über die gleichen Intermediate **Z11-Z18** verlaufen.

Durch vier Reduktions- und zwei Protonierungsschritte kommt es in der zweiten Hälfte des Zyklus zur Entstehung des zweiten Äquivalents Ammoniak. In dieser Hälfte des Zyklus ist die Reduktion des Molybdän(I)-Amino(+) Komplexes **Z-16** zum entsprechenden Molybdän(0)-Komplex **Z-17** von besonderem Interesse. Im verwandten Chatt-System kommt es auf Höhe der Molybdän(I)-Stufe zu Nebenreaktionen, da die entsprechende Reduktion von Molybdän(I) zu Molybdän(0) zu endergonisch ist. Stattdessen führen die dadurch bevorzugten Disproportionierungsreaktionen zu einer irreversiblen Zerstörung eines Großteils des Katalysators. In den untersuchten P<sub>4</sub>C-Systemen **A** und **B** ist die Reduktion mit 14.1 bzw. 5.1 kcal/mol thermisch erlaubt. Somit kommt es in der zweiten Hälfte des Katalysezyklus zur Bildung des zweiten Äquivalents Ammoniak und durch die Rekoordination von N<sub>2</sub> zur erneuten Bildung des Distickstoffkomplexes (**Z-1**).

Ein Vergleich der Gesamtenergieschemen (s. Abb. 4.7) der Katalysezyklen **A** und **B** ist nur eingeschränkt möglich, da in beiden Zyklen unterschiedliche Intermediate durchlaufen werden. Es zeigt sich jedoch, dass obgleich die Endergonizität einiger Teilschritte im Katalysezyklus **B** im Vergleich zum Zyklus **A** höher ist, auch im Zyklus **B** keine Teilreaktionen mit einer Endergonizität über den bei Raumtemperatur thermisch erlaubten 24 kcal/mol durchlaufen werden. Somit ist also auch ein katalytischer Zyklus zur Reduktion von Distickstoff mit einem gemischten NHC/Phosphit Molybdänkomplex generell möglich.

### 4.3. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen mittels DFT Rechnungen zu einer möglichen Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak anhand eines Molybdän(0)-Distickstoffkomplexes mit NHC-Coliganden vorgestellt. Beschreibungen mittels DFT-Rechnungen waren bereits für das Chatt-System bekannt. Dieses basiert ebenfalls auf einem Molybdän(0)-Komplex mit end-on gebundenem Distickstoff, allerdings mit einer reinen Tetraphosphinumgebung. Aus vorherigen Berechnungen von G. Stephan konnte ermittelt werden, dass die geringe katalytische Aktivität dieses Systems durch eine zu geringe thermodynamische Stabilität und eine mangelnde Abschirmung der *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden verursacht wird. Die dadurch möglichen Nebenreaktion könnten durch eine Pentadonorumgebung, wie z. B. im von G. Stepahn untersuchten System [Mo(N<sub>2</sub>)(dpep)(dpm)], unterbunden werden. Rechnungen an diesem vereinfachten System zeigten, dass ein katalytische Umsatz von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub>, ohne das Einsetzen der beim Chatt-System auftretenden Nebenreaktionen, theoretisch möglich ist. Die Bildung unterschiedlicher Konfigurationsisomere als auch die begrenzte Derivatisierbarkeit eines synthetisierten dpepp-N<sub>2</sub>-Komplexes stand einer erfolgreichen katalytischen Umsetzung jedoch im Wege. <sup>[45,50]</sup>

Um unterschiedliche Konfigurationsisomere zu vermeiden als auch eine höhere Aktivierung des Distickstoffliganden zu erreichen, wurde in diesem Kapitel der Einsatz von NHC-haltigen pentapodalen Ligandensystemen hinsichtlich einer möglichen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> theoretisch untersucht. Zur Ermittlung der entsprechenden DFT-Daten wurde Gaussian09 in Verbindung mit den Basissatzkombinationen 6-311G/LANL2DZ, 6-311G\*/LANL2DZ, als auch 6-311G\*/LANL2DZ mit zusätzlicher Lösungsmittelkorrektur verwendet. Überdies wurden, im Gegenzug zu den vorherigen Arbeiten von G. Stephan, die vollständigen Ligandensysteme für sämtliche Untersuchungen herangezogen. <sup>[162–168]</sup>

Die Ermittlung einer geeigneten Ligandengeometrie ergab ein P<sub>4</sub>C-System mit vier elektronisch variierbaren Phosphordonoren und einer NHC-Gruppe in *trans*-Position zum Distickstoffliganden, so dass sich Komplexe vom Typ [Mo(N<sub>2</sub>)P<sub>4</sub>C] (**Z-A1**, **Z-B1**) ergeben. Die Phosphordonoren werden in diesem System mittels Ethylgruppen zum Carbondonor verknüpft und ergeben zusammen mit dem Molybdän eine oktaedrische Struktur. Durch die pentapodale Koordinationssphäre wird sowohl die thermodynamische Stabilität erhöht als auch mögliche Nebenreaktionen, wie sie im Chatt-System auftreten, unterbunden.

Für die untersuchten Komplexsysteme wurde sowohl der Einsatz von Diphenylphos-

phinen (System-**A**) als auch Dimethylphosphiten (System-**B**) als Phosphordonoren getestet. Der Austausch der Donorgruppen führt zwar nur zu unwesentlichen strukturellen Änderungen, allerdings ist im Phosphinsystem **A** der N<sub>2</sub>-Ligand um 70 cm<sup>-1</sup> stärker aktiviert als im entsprechenden Phosphitsystem **B**.

Für beide Systeme wurden mögliche Intermediate eines katalytischen Zyklus berechnet und die freie Reaktionsenthalpie für mögliche Teilschritte bestimmt. Zur Umwandlung dieser Intermediate wurde analog zum Schrock-System Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und Lutidinium als Protonenquelle verwendet.<sup>[51]</sup> Ein Vergleich des Phosphin- (System-**A**) und des Phosphitsystems (System-**B**) zeigte, dass im elektronreicheren System **A** die Protonierungsreaktionen im Vergleich zu System **B** generell bevorzugt sind. Aufgrund der höheren Elektrophilie sind im Phosphitsystem **B** hingegen die Reduktionsreaktionen bevorzugt. Durch einen Vergleich der konkurrierenden Teilreaktionen konnten für beide Systeme die jeweils bevorzugten 14 Teilschritte ermittelt werden, so dass in diesen Systemen durch den Einsatz von sechs Äquivalenten Decamethylchromocen und Lutidinium je zwei Äquivalente Ammoniak aus einem Äquivalent Distickstoff in einer mit -219.3 kcal/mol exergonischen Gesamtreaktion gebildet werden.

Zwar werden für die Systeme **A** und **B** unterschiedliche Abfolgen der Reduktions- und Protonierungsschritte und somit auch unterschiedliche Reaktionsintermediate beobachtet, jedoch sind für beide Systeme (**A** & **B**) sämtliche Teilschritte bei Raumtemperatur thermisch erlaubt. Ein Vergleich des untersuchten Phosphin/NHC Systems **A** mit dem Pentaphosphinsystem [Mo(N<sub>2</sub>)(dpep)(dpm)] von G. Stephan zeigt, dass generell die gleichen Intermediate durchlaufen werden.<sup>[50]</sup> Durch die hohe Donorstärke der NHC-Einheit ist zusätzlich die Abschwächung der Phosphordonoren (System **B**) möglich, ohne dass die Endergonizität einzelner Teilschritte zu stark ansteigt.

Eine katalytische Reduktion von Distickstoff unter Einsatz eines NHC-haltigen Molybdänkomplexes ist also prinzipiell möglich. Überdies führt die hohe Donorstärke des NHC-Liganden zu einer erhöhten Reaktivität des N<sub>2</sub>-Liganden gegenüber Derivatisierungen im Vergleich zu einem reinen Phosphinsystem.



## Kapitel 5.

# Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe mit NHC-Liganden

Obgleich das zentrale Atom im FeMoco, dem aktiven Zentrum der Nitrogenase, mittlerweile als Carbid-Kohlenstoffatom identifiziert werden konnte, ist der genaue Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung bislang noch ungeklärt (s. Kap. 1.1).<sup>[9,11]</sup>

Die Gruppe um Peters konnte erst kürzlich einen Eisen-Komplex **9** (s. Abb. 2.6) mit einem *trans* zum N<sub>2</sub>-Molekül angeordneten Kohlenstoffatom entwickeln, welcher die Koordinationsumgebung im FeMoco nachahmt. Der synthetisierte Komplex **9** konnte allerdings die strukturelle bzw. elektronische Rolle des Kohlenstoffatoms im FeMoco nicht klären (s. Kap. 2.1.5).<sup>[31]</sup> Molybdän-Distickstoffkomplexe mit einem in *trans* zum N<sub>2</sub> ständigen Kohlenstoffatom könnten wichtige Kenntnisse zur Aufklärung dieses Mechanismus beitragen; allerdings ist bislang von keinen Molybdän-Distickstoffkomplexen mit Kohlenstoff-Donorliganden in der Literatur berichtet worden.<sup>[42]</sup> In diesem Kapitel wird deshalb die Synthese und Charakterisierung der ersten NHC-haltigen Molybdän-Distickstoffkomplexe beschrieben, und es werden daraus Rückschlüsse auf die Bedeutung des zentralen Kohlenstoffatoms im FeMoco gezogen.

Die Synthese von Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen mit einer gewünschten Ligandenumgebung kann generell auf mindestens zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Ein weit verbreiteter synthetischer Zugang ist z.B. die Reduktion entsprechender Trihalogenidomolybdän(III)-Vorstufen mit bereits drei koordinierten Donorgruppen (s. Kap. 5.1 & 5.4). Die zweite Möglichkeit besteht im Ligandenaustausch an Molybdän(0)-Komplexen mit bereits koordinierten Distickstoffliganden (s. Kap. 5.2 & 5.3). Beide Syntheserouten wurden eingehend hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für NHC-haltige Ligandensysteme untersucht und die gewonnenen Erkenntnisse in diesem Kapitel diskutiert.

Die Untersuchungen aus den vorherigen Kapiteln 3 & 4 zeigen, dass NHCs generell in

der Lage sind, an Molybdän(0) zu binden. Da von den NHCs im Vergleich zu Phosphinen eine besonders starke Aktivierung ausgeht, sollen zunächst Liganden mit lediglich einer Carbengruppe hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die synthetische Stickstofffixierung untersucht werden. Als mögliche Liganden sind deshalb die CP- und PCP-Systeme geeignet. Um die elektronische Vielfalt der NHCs zu nutzen, wurden synthetische Bemühungen sowohl mit imidazol- als auch mit benzimidazolbasierten Liganden durchgeführt. Die tridentaten PCP-Systeme besitzen überdies eine hohe sterische Variabilität und können sowohl in der meridionalen als auch in der facialen Form koordinieren. Durch die zentrale Anordnung der NHC-Gruppe wird bei den tridentaten Liganden PCP (**26**) und DMBenzPCP **29** die Koordination des Kohlenstoffdonors thermodynamisch begünstigt.

Durch die zusätzliche Koordination eines Diphosphin- bzw. von zwei Monophosphinliganden kann eine fünffache Donorumgebung geschaffen werden, welche dem in Kapitel 4 diskutierten pentapodalen Design bereits sehr nahe kommt. Die sterische als auch elektronische Variation der Phosphorcoliganden stellt überdies eine weitere Möglichkeit dar, die Stabilität und Aktivierung der erhaltenen Komplexe zu beeinflussen.

## 5.1. Syntheseroute über Mo(III)-Vorstufen mit Phosphincoliganden

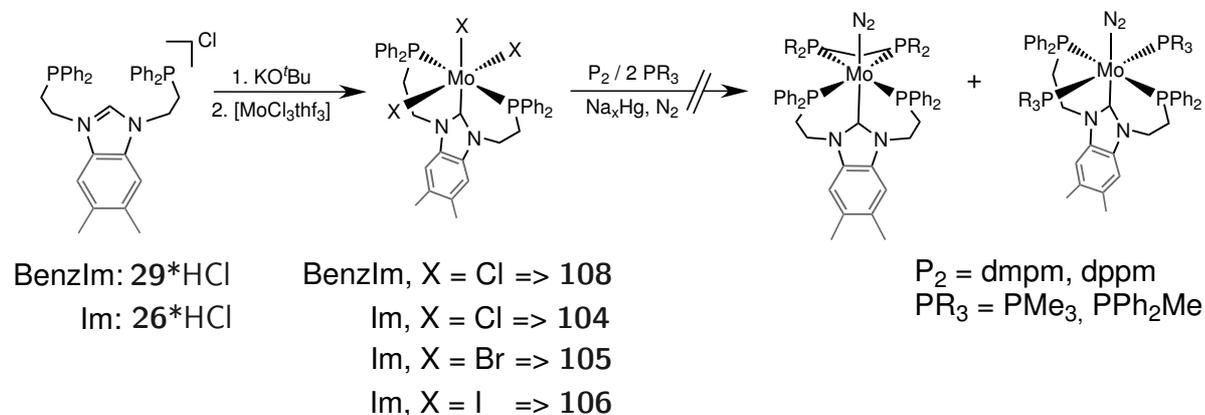


Abbildung 5.1.: Syntheseroute von NHC-haltigen Mo-N<sub>2</sub>-Komplexen mit Phosphincoliganden über Trihalogenidomolybdän(III)-Vorstufen.

Als erste Strategie wurde die Syntheseroute über Mo(III)-Vorstufen mit anschließender Natriumamalgamreduktion verfolgt. Vorangegangene Untersuchungen von George *et al.* als auch von G. Stephan mit dem reinen Trident-Phosphinliganden dpepp (**39**) zeigten bereits, dass eine Umsetzung mit  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  (**100**) zum meridionalen Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  (**101**) führt. Eine anschließende Natriumamalgamreduktion in Gegenwart von einem Äquiv. Diphosphin bzw. zwei Äquiv. Monophosphin führte zu den entsprechenden Distickstoffkomplexen des Typs  $[\text{Mo}(\text{N})_2(\text{dpepp})(\text{P}_2)]$ .<sup>[50, 170]</sup> In folgenden Arbeiten konnten zusätzlich die Trihalogenidokomplexe  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  (**102**) und  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  (**103**) als Mo(III)-Vorstufen erschlossen werden.<sup>[85, 171, 172]</sup>

In Analogie zu den synthetischen Untersuchungen mit dem dpepp-Liganden (**39**) wurden die imidazol- und benzimidazolbasierten PCP-Liganden **26** und **29** hinsichtlich einer Koordination an die Mo(III)-Vorstufen **100**, **102** und **103** untersucht und anschließend Reduktionsreaktionen in Gegenwart von unterschiedlichen Phosphincoliganden durchgeführt (s. Abb. 5.1).

### 5.1.1. Synthese der $[\text{Mo(III)X}_3(\text{PCP})]$ -Verbindungen

Die Synthese der  $[\text{Mo(III)X}_3\text{PCP}]$ -Vorstufen erfolgte analog zur Synthese der entsprechenden Tricarbonylkomplexe (s. Kap. 3) über das freie Carben in Lösung. Das freie

Carben wurde dabei mit Kalium-*tert*-butanolat in THF aus dem entsprechenden Imidazoliumsalz erzeugt und zu den  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ -Vorstufen **100**, **102** und **103** gegeben.

Umsetzungen mit dem imidazolbasierten Liganden PCP (**26**) konnten bei Raumtemperatur eingeleitet werden und führten in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Trihalogenidokomplexen  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**),  $[\text{MoBr}_3(\text{PCP})]$  (**105**) und  $[\text{MoI}_3(\text{PCP})]$  (**106**). Die analoge Reaktion mit DMBenzPCP (**107**) und der Trichloridovorstufe **100** führte ebenfalls zum entsprechenden Mo(III)-Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**108**).

### 5.1.2. Messung der magnetischen Suszeptibilität

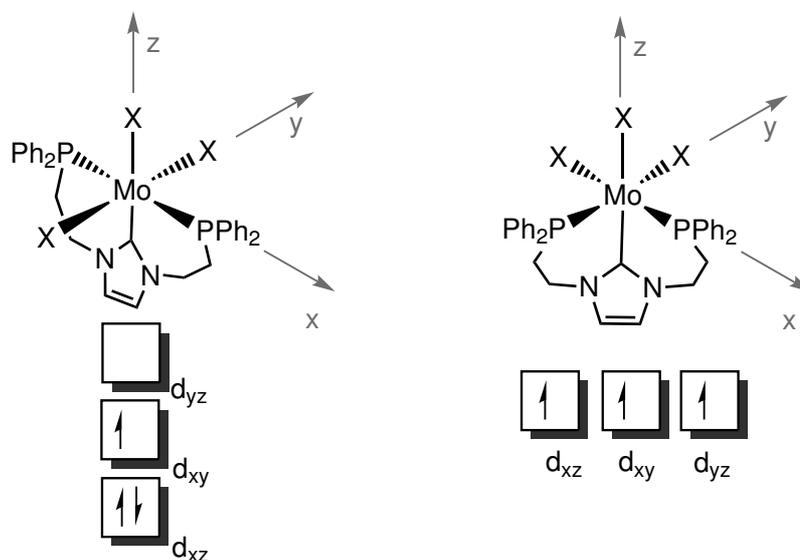


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Mo- $d_{xz}$ , Mo- $d_{xy}$  und Mo- $d_{yz}$  Orbitale für das meridionale (links) und faciale (rechts) Isomer von Verbindungen des Typs  $[\text{MoX}_3(\text{PCP})]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Für die erhaltenen Trihalogenidokomplexe **104-108** wurde bei den Messungen der magnetischen Suszeptibilität jeweils ein ungepaartes Elektron und somit ein Spin von  $S = 1/2$  ermittelt. Der  $S = 1/2$  Zustand der Mo(III)-Komplexe **104-108** spricht für eine meridionale Koordination der tridentaten Liganden **26** bzw. **29**. Durch diesen Koordinationsmodus sind die Mo- $d_{xz}$ , Mo- $d_{xy}$  und Mo- $d_{yz}$  Orbitale von unterschiedlicher Energie, so dass das  $d_{xz}$ -Orbital doppelt und das  $d_{yz}$ -Orbital einfach besetzt ist (s. Abb. 5.2). Bei einer facialen Koordination mit einer *pseudo*- $C_{3v}$ -Symmetrie käme es hingegen zu einer Entartung der Mo- $d_{xz}$ , Mo- $d_{xy}$  und Mo- $d_{yz}$  Orbitale und folglich zu einem  $S = 3/2$  Zustand, wie er z.B. bei facialen Mo(III)-Komplexen mit tripodalen  $P_3$ -Liganden zu beobachten ist. <sup>[86]</sup>

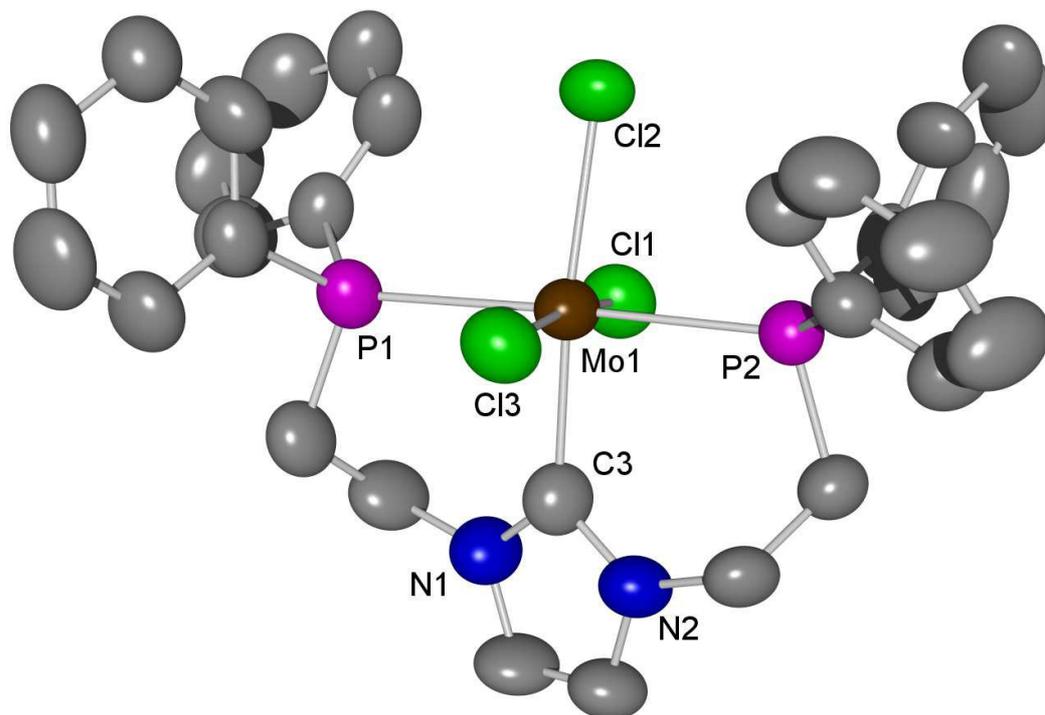
5.1.3. Kristallstruktur von *mer*-[MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (104)

Abbildung 5.3.: Einer von drei unabhängigen Komplexen der Verbindung *mer*-[MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104a**).

Für den Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) konnten durch langsames Abdampfen einer verdünnten Lösung der Verbindung **104** in Tetrahydrofuran grüne Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwölf Molekülen **104** als auch unkoordiniertem THF in der Elementarzelle. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 5.2 zu finden. Die Kristallstruktur enthält drei unabhängige Komplexe der Verbindung [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**), welche nachfolgend mit **104 a-c** bezeichnet werden. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Komplexe **104 a-c** sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Alle drei Komplexe der Verbindung **104** zeigen ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Molybdänzentrum mit jeweils drei meridional koordinierten Chloridoliganden und dem entsprechend meridional koordinierten PCP-Liganden (**26**, s. Abb. 5.3 & 5.4). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Messungen zur magnetischen Suszeptibilität. Obgleich die Bindungswinkel und -längen der drei Komplexe **104 a-c** teilweise signifikant voneinander abweichen, lassen sich einige allgemeine Tendenzen ablesen. Der P-Mo-P Winkel ist in allen drei Komplexen **104 a-c** in einem Bereich von 175.72(6)° bis 178.45(6)°. Der PCP-Ligand (**26**) hat demzufolge die richtige Größe, um, neben der

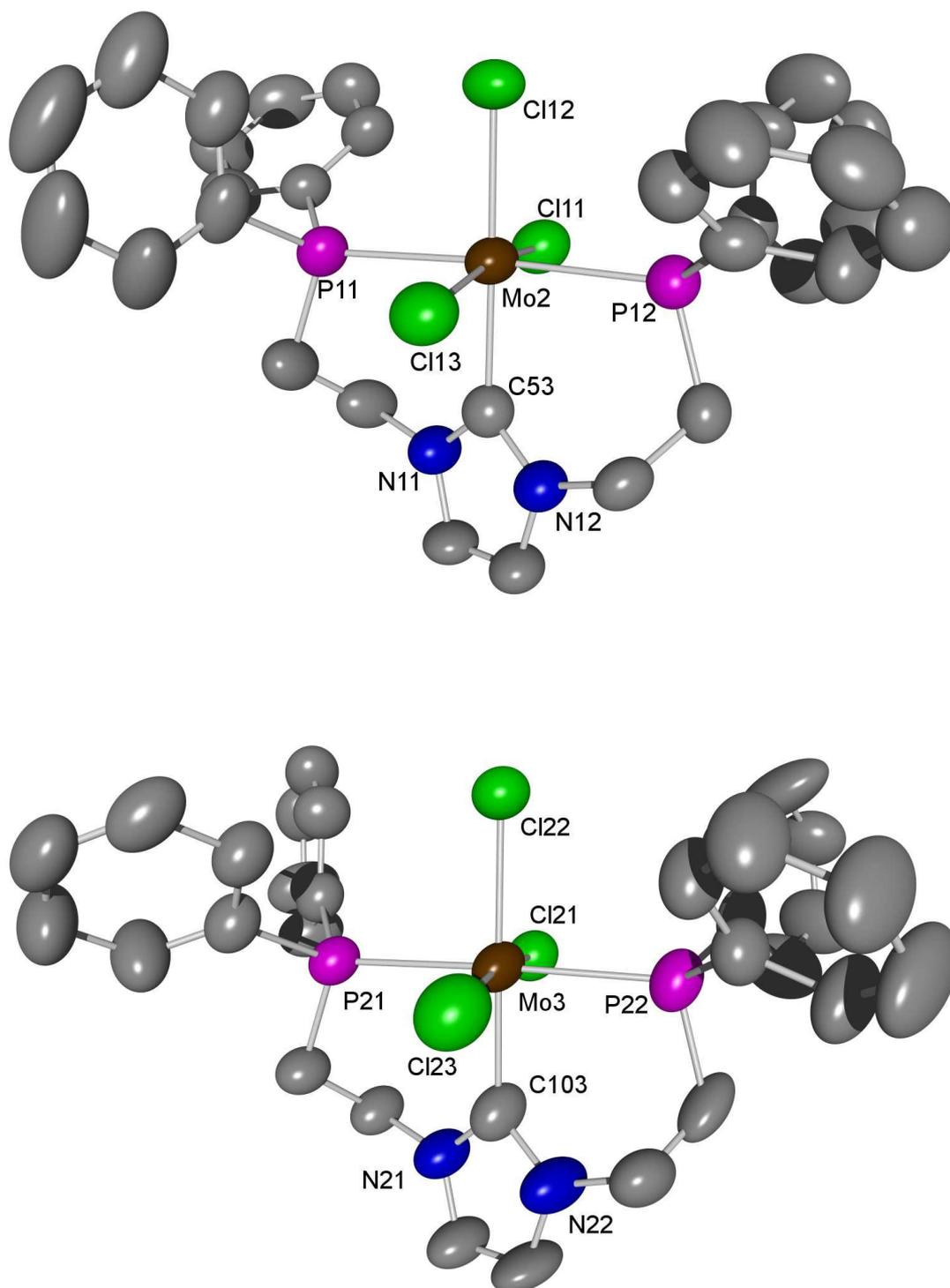


Abbildung 5.4.: Zwei von drei unabhängigen Komplexen der Verbindung  $mer\text{-}[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104b**, oben) und (**104c**, unten).

facialen Koordination in *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**), auch in der meridionalen Form an das Molybdän zu binden, ohne dessen Koordinationssphäre bedeutend zu einer trigonal antiprismatischen Struktur hin zu verzerren. Durch die Flexibilität des PCP-Liganden **26** wird der Koordinationsmodus am Molybdänzentrum folglich durch die elektronisch und sterisch bedingte Vorzugsorientierung der Coliganden bestimmt.

Durch die meridionale Koordination des Pincerliganden **26** kommt es zu einer Verdrillung der NHC-Einheit im Verhältnis zur P-C<sub>NHC</sub>-P Ebene um durchschnittlich 24.0°. Die NHC-Einheit orientiert sich somit im Vergleich zur facialen Koordination (33.2°, s. Kap. 3.2.4) mehr in die Achsen, welche durch die äquatorialen Liganden (hier: Phosphin und Chlorido) definiert werden.

Die *trans* zueinander stehenden Chloridoliganden sind durch ihre Abstoßung zum dritten Chloridoliganden (Cl2, Cl12, Cl22) aus der Ebene hin zur Carbeneinheit verschoben, was sich in verkleinerten *trans* Cl-Mo-Cl Winkeln (169.08(6)° bis 172.63(6)°) zeigt. Durch die hohe  $\sigma$ -Donorkapazität des Carbens sind die Mo-Cl-Bindungslängen ( $\varnothing = 2.461 \text{ \AA}$ ) in *trans* zur NHC-Einheit gegenüber den übrigen Mo-Cl-Bindungen ( $\varnothing = 2.367 \text{ \AA}$ ) signifikant verlängert.

Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungen ( $\varnothing = 2.180 \text{ \AA}$ ) sind in allen drei Komplexen **104 a-c** im Vergleich zu den Mo-P-Bindungen ( $\varnothing = 2.546 \text{ \AA}$ ) stark verkürzt. Aufgrund der meridionalen Koordination ist die Mo-C-Bindung auch im Vergleich zum facial koordinierten CO-Komplex **59** (2.263(2)  $\text{ \AA}$ ) bedeutend kürzer.

Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *mer*-[MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**).

<b>104a</b>			
Mo(1)-C(3)	2.189(7)	Mo(1)-P(1)	2.5418(17)
Mo(1)-P(2)	2.5462(3)	Mo(1)-Cl(1)	2.3750(18)
Mo(1)-Cl(2)	2.4793(15)	Mo(1)-Cl(3)	2.3878(17)
C(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.73(16)	C(3)-Mo(1)-Cl(2)	174.12(17)
C(3)-Mo(1)-Cl(3)	90.15(16)	C(3)-Mo(1)-P(1)	88.75(17)
C(3)-Mo(1)-P(2)	89.29(17)	P(1)-Mo(1)-P(2)	178.45(6)
P(1)-Mo(1)-Cl(1)	90.45(6)	P(1)-Mo(1)-Cl(2)	95.36(6)
P(1)-Mo(1)-Cl(3)	87.48(6)	P(2)-Mo(1)-Cl(1)	89.23(6)
P(2)-Mo(1)-Cl(2)	86.58(5)	P(2)-Mo(1)-Cl(3)	92.60(6)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	93.03(6)	Cl(1)-Mo(1)-Cl(3)	172.63(6)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(3)	94.21(6)		
<b>104b</b>			
Mo(2)-C(53)	2.181(6)	Mo(2)-P(11)	2.55562(16)
Mo(2)-P(12)	2.5585(16)	Mo(2)-Cl(11)	2.4001(18)
Mo(2)-Cl(12)	2.4666(15)	Mo(2)-Cl(13)	2.3450(19)
C(53)-Mo(2)-Cl(11)	82.75(16)	C(53)-Mo(2)-Cl(12)	177.72(16)
C(53)-Mo(2)-Cl(13)	86.42(16)	C(53)-Mo(2)-P(11)	87.70(15)
C(53)-Mo(2)-P(12)	88.79(15)	P(11)-Mo(2)-P(12)	176.48(5)
P(11)-Mo(2)-Cl(11)	93.09(6)	P(11)-Mo(2)-Cl(12)	92.32(5)
P(11)-Mo(2)-Cl(13)	87.87(6)	P(12)-Mo(2)-Cl(11)	86.66(6)
P(12)-Mo(2)-Cl(12)	91.20(5)	P(12)-Mo(2)-Cl(13)	91.71(6)
Cl(11)-Mo(2)-Cl(12)	94.97(6)	Cl(11)-Mo(2)-Cl(13)	169.08(6)
Cl(12)-Mo(2)-Cl(13)	95.86(6)		
<b>104c</b>			
Mo(3)-C(103)	2.171(7)	Mo(3)-P(21)	2.5358(17)
Mo(3)-P(22)	2.5388(16)	Mo(3)-Cl(21)	2.281(2)
Mo(3)-Cl(22)	2.4839(16)	Mo(3)-Cl(23)	2.4159(16)
C(103)-Mo(3)-Cl(21)	84.84(18)	C(103)-Mo(3)-Cl(22)	179.0(2)
C(103)-Mo(3)-Cl(23)	84.97(18)	C(103)-Mo(3)-P(21)	87.87(17)
C(103)-Mo(3)-P(22)	89.47(17)	P(21)-Mo(3)-P(22)	175.72(6)
P(21)-Mo(3)-Cl(21)	92.29(7)	P(21)-Mo(3)-Cl(22)	91.58(6)
P(21)-Mo(3)-Cl(23)	88.46(6)	P(22)-Mo(3)-Cl(21)	90.76(6)
P(22)-Mo(3)-Cl(22)	91.09(5)	P(22)-Mo(3)-Cl(23)	88.01(5)
Cl(21)-Mo(3)-Cl(22)	96.03(7)	Cl(21)-Mo(3)-Cl(23)	169.74(7)
Cl(22)-Mo(3)-Cl(23)	94.17(6)		

Tabelle 5.2.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *mer*-[MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (104)

Identification code	felix102	
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> C <sub>13</sub> MoN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	694.80	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 19.0629(4) Å	α = 90°
	b = 18.9267(3) Å	β = 87.461(2)°
	c = 33.4392(8) Å	γ = 90°
Volume	11962.6(4) Å <sup>3</sup>	
Z	12	
Density (calculated)	1.157 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.629 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4236	
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	1.23 to 23.15°	
Index ranges	-19<=h<=20, -18<=k<=20, -36<=l<=36	
Reflections collected	51402	
Independent reflections	16785 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to Θ = 23.15°	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	16785 / 0 / 1054	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	0.997	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1398	
R indices (all data)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1518	
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.882 e.Å <sup>-3</sup>	

## Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C-H H-atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with  $U_{iso}(H) = 1.2 \cdot U_{eq}(C)$  using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max = 0.6647/0.8618). The crystal structure contains additional THF as solvent, which is disordered and for which no reasonable split model was found. Therefore, the data were corrected for disorder solvent using the SQUEEZE option in Platon.

### 5.1.4. Schwingungsspektroskopie der $[\text{Mo(III)X}_3(\text{PCP})]$ -Verbindungen

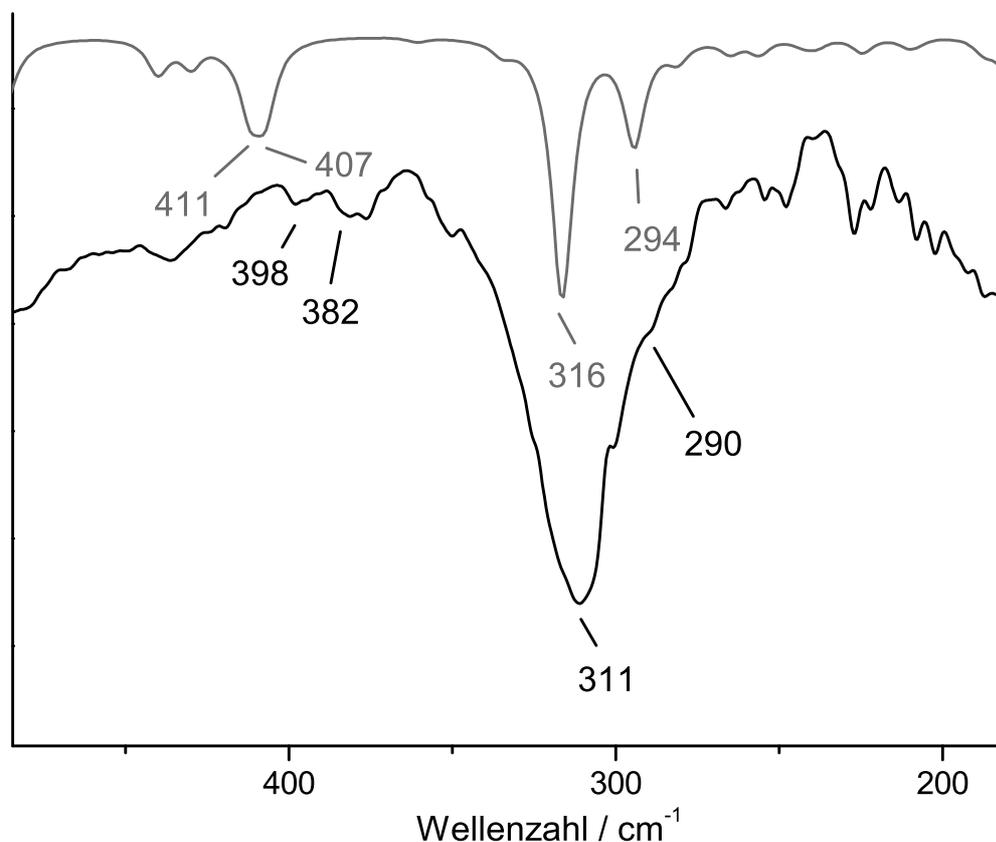


Abbildung 5.5.: Berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) FIR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**).

Neben den Messungen zur Suszeptibilität und der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  **104** wurden die neu synthetisierten Trihalogenidokomplexe **104-108** mittels Schwingungsspektroskopie untersucht. Von besonderem Interesse sind dabei die charakteristischen Molybdän-Halogenido-Schwingungen, welche im FIR-Bereich beobachtet werden können. Die Zuordnung der Schwingungen konnte durch begleitende Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgen. Eine Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten FIR-Spektrums von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) verdeutlicht die hohe Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten (s. Abb. 5.5).

Aufgrund der *pseudo*- $C_{2v}$ -Symmetrie werden für alle synthetisierten Trihalogenidokomplexe **104-108** zwei Molybdän-Halogen-Schwingungen im FIR-Bereich beobachtet (s. Tab. 5.3). Im Fall des Trichloridokomplexes  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) sind die Mo-Cl

Tabelle 5.3.: Experimentelle und berechnete Molybdän-Halogen Schwingungsfrequenzen der synthetisierten Trihalogenidokomplexe **104-108**.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	
	Exp.	Ber.
[MoCl <sub>3</sub> (PCP)] ( <b>104</b> )	311 / 290	316 / 294
[MoBr <sub>3</sub> (PCP)] ( <b>105</b> )	244 / 227	232 / 216
[MoI <sub>3</sub> (PCP)] ( <b>106</b> )	180 / 171	181 / 172
[MoCl <sub>3</sub> (DMBenzPCP)] ( <b>108</b> )	314 / 307	319 / 294

Schwingungen bei 311 und 290 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Im entsprechenden benzimidazolbasierten Komplex **108** sind die Mo-Cl Schwingungen mit 314 und 307 cm<sup>-1</sup> nur unwesentlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Aufgrund der höheren Atommasse werden die Molybdän-Halogen-Schwingungen von [MoBr<sub>3</sub>(PCP)] (**105**, 244/227 cm<sup>-1</sup>) und [MoI<sub>3</sub>(PCP)] (**106**, 180/181 cm<sup>-1</sup>) bei geringeren Frequenzen beobachtet.

Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Schwingungen sind in sämtlichen Spektren von nur sehr geringer Intensität, was im Fall des Tribromido- **105** und des Triiodidokomplexes **106** einer eindeutigen Zuordnung im Wege steht. Für den imidazolbasierten Trichloridokomplex **104** konnten zwei Mo-C<sub>NHC</sub>-Schwingungen bei 398 und 382 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden (DFT:  $\tilde{\nu} = 411$  & 407 cm<sup>-1</sup>, s. Abb. 5.5). Die Anwesenheit von zwei Molybdän-Kohlenstoff-Schwingungen ist auf eine geringfügig verringerte *pseudo*-C<sub>2v</sub>-Symmetrie zurückzuführen. Für den benzimidazolbasierten Komplex **108** sind die Schwingungen mit 314 und 307 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zu **104** nur unwesentlich verschoben.

### 5.1.5. Reduktion der [MoX<sub>3</sub>(PCP)]-Verbindungen unter Zugabe von Phosphinen

Um die Darstellung von Molybdän-Distickstoffkomplexen mit NHC-haltigen Liganden zu verwirklichen, wurden die neu synthetisierten Mo(III)-Komplexe **104-108** einer Umsetzung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Phosphinen unterworfen. Durch die Reaktion mit Natriumamalgam kommt es dabei zur Reduktion des Molybdänzentrums von der Oxidationsstufe +III zur Oxidationsstufe 0. Die Reaktion beinhaltet die Dekoordination der drei Halogenidoliganden, wodurch freie Koordinationsstellen am Molybdänzentrum zur Verfügung stehen. Durch die Zugabe von zwei Äquiv. Phosphin bzw. einem Äquiv. Disphosphin und durch die Gegenwart von Distickstoff sollen die freien Koordinationsstellen so besetzt werden, dass ein N<sub>2</sub>-Ligand und fünf weitere Donorgruppen an das Molybdän(0)-Zentrum koordiniert sind.

Durch den Wechsel der Coliganden von Halogeniden hin zu Phosphinen und Distickstoff kann es, analog zu Systemen mit dem reinen Phosphinliganden dpepp (**39**), zu einer Änderung des meridionalen Koordinationsmodus des PCP- bzw. DMBenzPCP-Liganden (**26** bzw. **107**) hin zum facialen Modus kommen (s. Abb. 5.1). Die vorherigen Untersuchungen mit Carbonyl- und Halogenidocoliganden zeigten bereits, dass der Koordinationsmodus stark von der Vorzugsorientierung der Coliganden abhängt.

### Durchführung der Natriumamalgamreduktion

Zur Umsetzung der Molybdän(III)-Komplexe mit imidazolbasierten NHC-Liganden **104-106** wurden die Verbindungen in THF suspendiert und zu einem Überschuss an Natriumamalgam in THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit zwei Äquiv. Phosphin bzw. einem Äquiv. Disphosphin versetzt und über Nacht gerührt. Die Reduktionsreaktionen wurden mit Trimethylphosphin (**33**), Methyldiphenylphosphin (**34**), dmpm (**109**) als auch dpmm (**110**) als Coliganden durchgeführt. Unabhängig von der Art des Phosphincoliganden als auch von der Art der Molybdänvorstufe **104-106** konnte jedoch kein Distickstoffkomplex isoliert werden (s. Abb. 5.1).

Um die Elektronendichte am Molybdänatom zu verringern und somit die Bildung eines Distickstoffkomplexes eventuell zu begünstigen, wurden die oben genannten Reaktionen analog mit  $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**108**) durchgeführt. Allerdings konnten auch bei diesen Umsetzungen keine Distickstoffkomplexe isoliert werden.

Aufgrund der mangelnden Verfolgbarkeit der Natriumamalgamreduktion als auch aufgrund der Tatsache, dass kein identifizierbares Produkt bei den Reaktionen isoliert werden konnte, können die Gründe für die ausbleibenden Reaktionen nicht genau angegeben werden. Eine mögliche Ursache ist in Nebenreaktionen während der Reduktion zu finden; so ist bislang von keiner erfolgreichen Natriumamalgamreduktion von NHC-Gruppen an Molybdän berichtet worden. Durch den überaus harten Charakter der NHC-Einheit könnte überdies eine Dekoordination des NHCs vom Molybdän(0)-Zentrum und somit die Zersetzung des Zielproduktes erfolgen. Auch der stark  $\sigma$ -donierende Charakter der NHC-Einheit könnte zu einer erhöhten Abgangswahrscheinlichkeit des  $\text{N}_2$ -Liganden und somit zu einer hohen Instabilität möglicher Produkte führen.

Um eine höhere Verfolgbarkeit der Reaktion zu erreichen und somit mögliche Gründe für die ausbleibende Bildung von Distickstoffkomplexen mit NHC-Liganden zu ermitteln, wurden anschließend Ligandenaustauschreaktionen mit Mo(0)-Bisdistickstoffvorstufen durchgeführt.

## 5.2. Syntheseroute über Mo(0)-Bisdickstoffvorstufen mit Phosphincoliganden

Eine weitere Syntheseroute zu Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen mit gewünschter Ligandenumgebung verläuft über Molybdän(0)-Vorstufen mit bereits koordinierten Distickstoff Liganden und austauschbaren Monophosphinen. Nishibayashi *et al.* konnten beispielsweise an dem Molybdän(0)-Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) Substitutionsreaktionen einleiten und zwei bzw. vier Monophosphine, durch die von ihnen gewünschten Diphosphinliganden, austauschen.<sup>[173–176]</sup> Bei derartigen Ligandenaustauschreaktionen finden keine Redoxprozesse statt, so dass die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann. Da sich die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden im Ausgangskomplex und den möglichen Produkten meist unterscheidet, kann der Reaktionsverlauf folglich auch schwingungsspektroskopisch anhand der Position der N<sub>2</sub>-Streckschwingung verfolgt werden.

### 5.2.1. Synthese der Bisdickstoffvorstufen

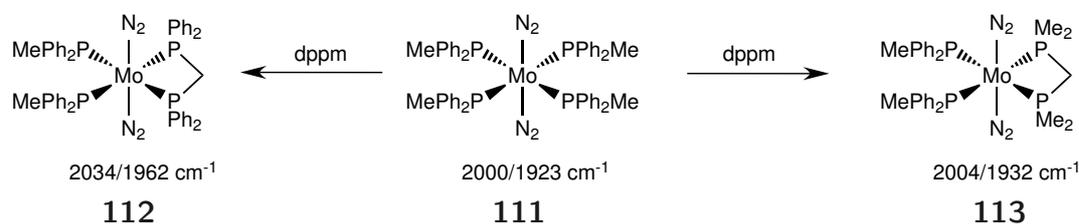


Abbildung 5.6.: Synthese der Distickstoffkomplexe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**112**) und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**).

Die Bisdickstoff-Vorstufe *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) kann durch Reduktion von Molybdänpentachlorid (**114**) oder [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**100**) mit Natriumamalgam oder Magnesium unter Gegenwart von Methyldiphenylphosphin **34** dargestellt werden.<sup>[173]</sup> Durch die sterisch anspruchsvollen und somit labilen Methyldiphenylphosphine **34** können Substitutionsreaktionen an *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) bereits bei geringen Temperaturen eingeleitet werden. Um die geeigneten Bedingungen für die Koordination von NHC-Liganden an Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe zu ermitteln, ist es notwendig, eine breite sterische und elektronische Vielfalt in den Ausgangsverbindungen zu schaffen.

Der litaturbekannte Ausgangskomplex **111** wurde deshalb hinsichtlich einer Umsetzung mit den Diphosphinliganden dmpm **109** und dppm **110** untersucht.

Die Zugabe eines Äquivalents an Diphosphin **109** bzw. **110** zum Distickstoffkomplex **111** bei 40-50 °C führte zur selektiven Substitution zweier Methyldiphenylphosphine **34** binnen weniger Stunden, so dass die neuen gemischten Bisdistickstoffkomplexe  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**) und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**) isoliert werden konnten (s. Abb. 5.6).

### 5.2.2. Schwingungsspektroskopie der Bisdistickstoffvorstufen

In der literaturbekannten Ausgangsverbindung *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) sind die symmetrische und antisymmetrische  $\text{N}_2$ -Streckschwingung bei 2000 bzw. 1923  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[173]</sup> Ein Vergleich mit sonstigen Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen wie dem ähnlichen Arylphosphinkomplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  (**115**, 2020/1970  $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt, dass von den Methyldiphenylphosphin-Liganden (**34**) eine für Arylphosphine verhältnismäßig starke Aktivierung ausgeht.<sup>[177]</sup>

Der neu synthetisierte Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**) zeigt im Raman-Spektrum die symmetrische  $\text{N}_2$ -Streckschwingung bei 2034  $\text{cm}^{-1}$  und im IR-Spektrum die antisymmetrische  $\text{N}_2$ -Streckschwingung bei 1962  $\text{cm}^{-1}$  (s. Abb. 5.7). Die Anordnung der  $\text{N}_2$ -Streckschwingungen zeigt, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt **112** um das *trans*-Isomer handeln muss. Das Vorhandensein der symmetrischen  $\text{N}_2$ -Streckschwingung von geringer Intensität im IR-Spektrum bzw. der antisymmetrischen Schwingung im Raman-Spektrum kann durch die Symmetriernidrigung von  $D_{4h}$  im Ausgangskomplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) zu  $C_{2v}$  im neu synthetisierten Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**) erklärt werden. Ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung **111** zeigt auch, dass die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{N}_2$ -Streckschwingung durch Einführen des weniger donierenden dppm-Liganden um 30  $\text{cm}^{-1}$  zu geringerer Aktivierung verschoben werden (s. Abb. 5.6).

Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**) zeigt analog zum entsprechenden dppm-Komplex **112** im Raman- und IR-Spektrum jeweils eine  $\text{N}_2$ -Streckschwingung, weshalb es sich auch beim dmpm-Komplex **113** um das *trans*-Isomer mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie handeln muss. Aufgrund der stärker donierenden Alkylphosphingruppen sind im dmpm-Komplex **113** die  $\text{N}_2$ -Streckschwingungen hin zu höherer Aktivierung verschoben und können bei 2004 bzw. 1932  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Auch hier verdeutlicht ein Vergleich mit dem Ausgangskomplex **111** die starke Aktivierung, die von den Methyldiphenylphosphin-Liganden (**34**) ausgeht (s. Abb. 5.6).

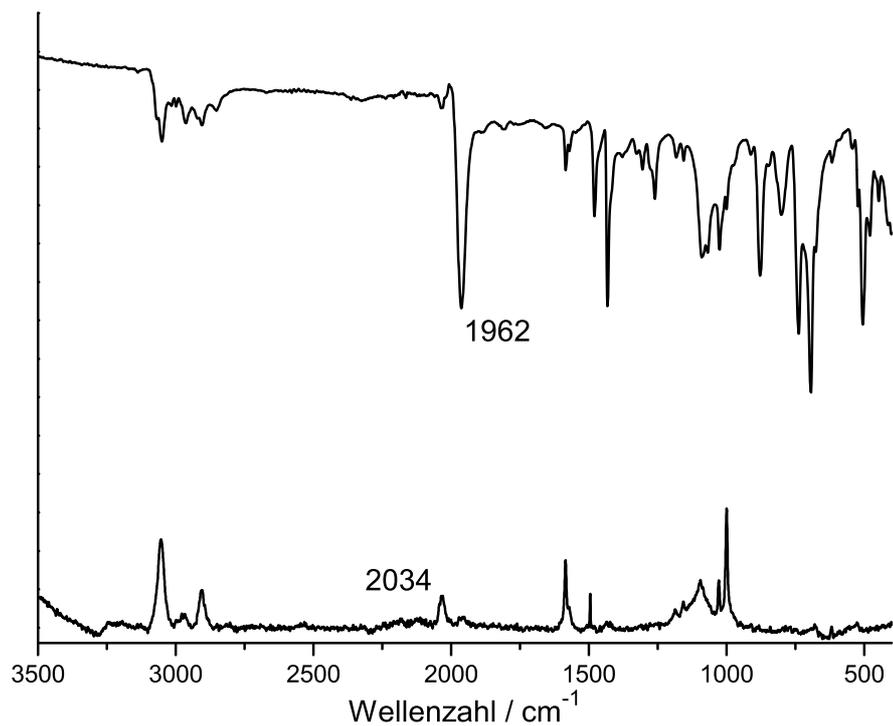


Abbildung 5.7.: IR- und Raman-Spektrum von  $trans\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**).

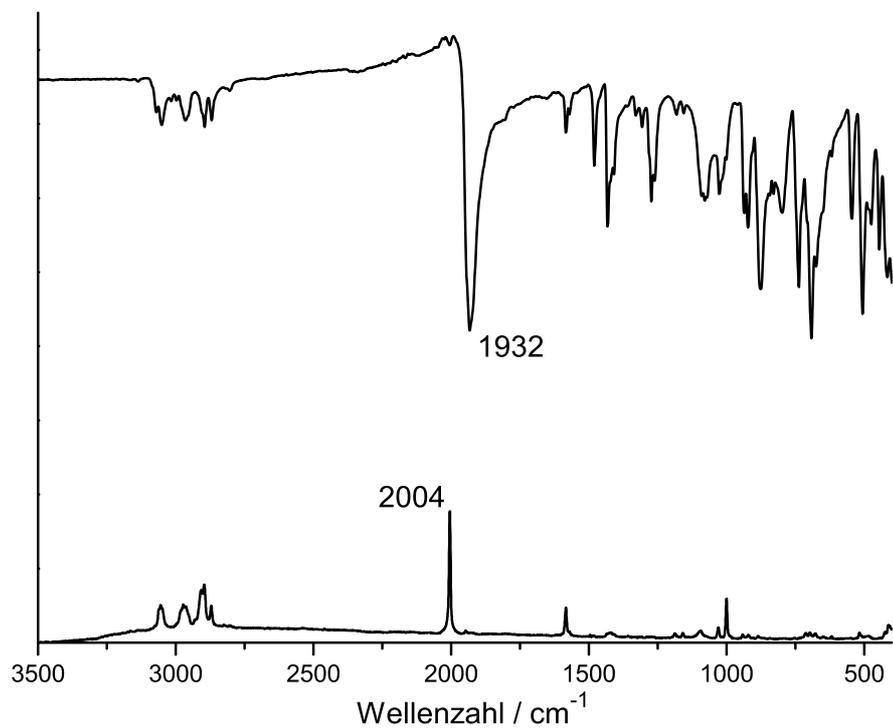


Abbildung 5.8.: IR- und Raman-Spektrum von  $trans\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**).

### 5.2.3. NMR-Spektroskopie der Bisdistickstoffvorstufen

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  **112** kommt es durch das Einführen des dppm-Liganden (**110**) zur Entstehung eines AA'XX'-Kopplungsmusters (s. Abb. 5.9). Das Halbspektrum der koordinierten Monophosphine **34** ist bei 29.1 ppm mit einer metallvermittelten Kopplung von -6.6 Hz untereinander zu beobachten. Der Signalsatz des dppm-Liganden (**110**) hingegen kann im erhaltenen Spektrum bei 11.8 ppm beobachtet werden; die entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -Kerne koppeln dabei mit -11.0 Hz sowohl über das Molybdänzentrum als auch über die Methylenbrücke miteinander. Zwischen den unterschiedlichen Donorliganden konnten eine *trans*-Kopplung von 104.3 Hz und eine *cis*-Kopplung von -23.0 Hz ermittelt werden (s. Tab. 5.4). Die Güte der ermittelten Kopplungskonstanten konnte anhand einer Simulation des erhaltenen Spektrums bestätigt werden.

Für den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**) mit dem Alkylphosphinliganden **109** wird ebenfalls ein AA'XX'-Kopplungsmuster erhalten (s. Abb. 5.10). Im Vergleich zum dppm-Liganden (**110**) ist das Signal für das koordinierte dmpm (**109**) im erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -Spektrum deutlich ins Hochfeld verschoben und bei -17.5 ppm zu beobachten. Das Signal für die Monophosphine **34** ist mit 31.8 ppm im Vergleich zum dppm-Komplex **112** nur geringfügig verschoben. Die Kopplung zwischen den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen des dmpm-Liganden (**109**) ist mit -12.3 Hz, ebenso wie die Kopplung zwischen den Monophosphinen ( $^2J_{cis} = -11.4$  Hz) und die Kopplung zwischen den chemisch unterschiedlichen Kernen ( $^2J_{trans} = 109.2$  Hz und  $^2J_{cis} = -23.9$  Hz) nahezu unverändert (s. Tab. 5.4). Auch im Falle des dmpm-Komplexes konnte anhand der ermittelten Kopplungskonstanten das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erfolgreich simuliert werden.

### 5.2.4. Umsetzungen der Bisdistickstoffvorstufen mit CP

Um zu Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen mit NHC-haltiger Ligandenumgebung zu gelangen, wurden die synthetisierten *trans*-Distickstoffvorstufen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  **111**,  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  **112** und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  **113** hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber NHC-haltigen Liganden untersucht. Die Umsetzungen erfolgten dabei, analog zur Synthese der in Kapitel 3 beschriebenen Carbonylkomplexe, durch Umsetzung der Metallvorstufen mit dem freien Carben in Lösung.

Die ersten Umsetzungen erfolgten durch Zugabe des CP-Liganden (**25**) zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  **111** in THF. Der Verlauf der Reaktionen wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte jedoch für keine Reaktion die Entstehung eines

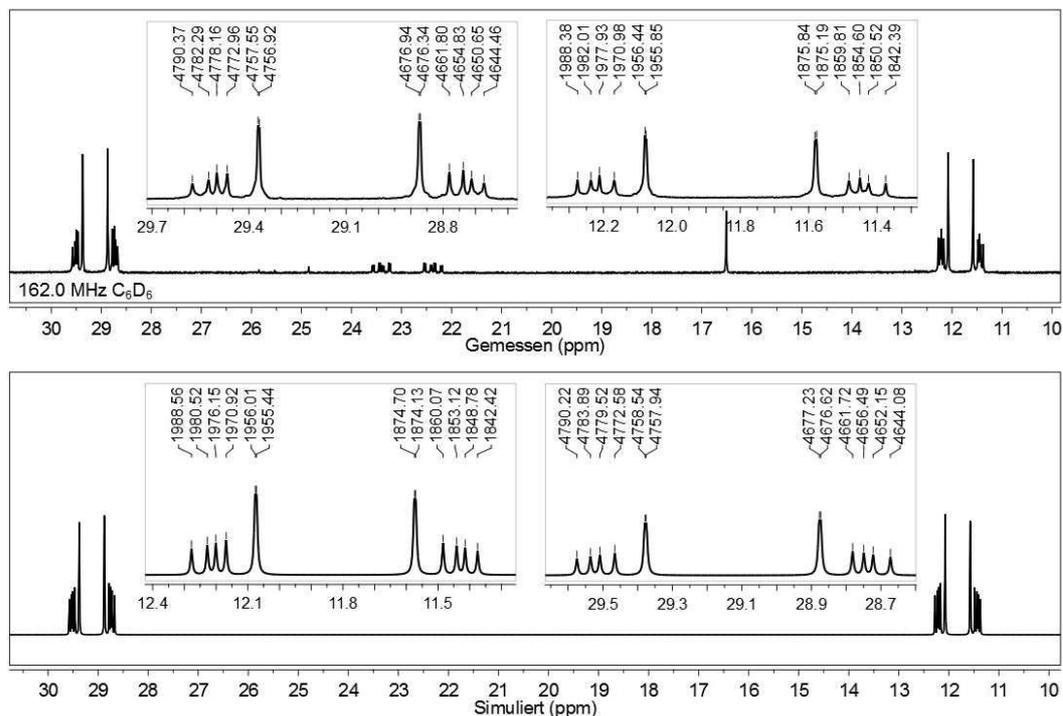


Abbildung 5.9.: Gemessenes und simuliertes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**).

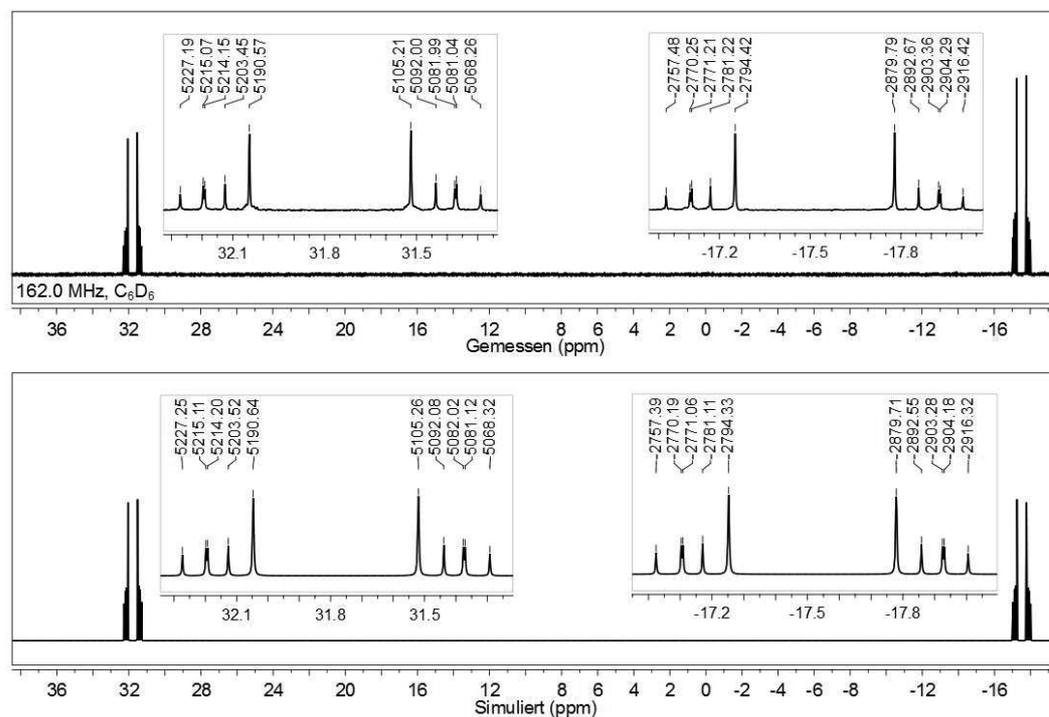


Abbildung 5.10.: Gemessenes und simuliertes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**).

neuen Bisdistickstoffkomplexes beobachtet werden, stattdessen erfolgte die Zersetzung der Distickstoffvorstufe **111** innerhalb von 48 h bei Raumtemperatur bzw. 6 h bei 45 °C. Reaktionsansätze bei geringeren Temperaturen (-20 °C bzw. -78 °C) führten zu keinerlei Umsetzung der Edukte.

Eine mögliche Erklärung für die Zersetzung der Bisdistickstoff-Vorstufe **111** durch Zugabe des CP-Liganden **25** ist im HSAB-Prinzip zu finden. In Kapitel 3 konnte bereits gezeigt werden, dass es sich bei N-heterozyklischen Carbenen um sehr harte Liganden handelt. Die Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung zwischen dem NHC-Liganden und dem weicheren Molybdän(0)zentrum des Bisdistickstoffkomplexes **111** könnte somit labil und anfällig für Nebenreaktionen sein.

### 5.2.5. Umsetzungen der Bisdistickstoffvorstufen mit PCP

Durch den Einsatz des tridentaten PCP-Liganden (**26**) wird der Chelateffekt im Vergleich zum entsprechenden CP-Liganden (**25**) erhöht und somit die Koordination der NHC-Gruppe begünstigt. Die Koordinationsversuche mit dem PCP-Liganden erfolgten über das freie Carben in Lösung durch vorherige Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes PCP\*HCl (**26**\*HCl) in THF (s. Abb. 5.11).

Die Tatsache, dass der PCP-Ligand (**26**) sowohl meridional als auch facial koordinieren und sich die NHC-Einheit theoretisch in *trans*- sowie in *cis*-Stellung zum Distickstoffliganden anordnen kann, führt dazu, dass für die Koordination des Pinzetten-Liganden **26** theoretisch zahlreiche unterschiedliche Isomere entstehen können. Durch den Einsatz der Distickstoffvorstufen [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**), [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**112**) und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**) mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Coliganden kann jedoch gezielt die Bildung einzelner Isomere bevorzugt werden.

#### Reaktion von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] mit PCP

Die ersten Umsetzungen des PCP-Liganden (**26**) mit einer Mo(0)-Distickstoff-Vorstufe erfolgten unter Einsatz der Bisdistickstoffkomplexes **111** mit vier Monophosphinen. Bereits bei der Synthese der übrigen Distickstoffvorstufen **112** und **113** konnte gezeigt werden, dass sich die Methylphenylphosphin-Liganden (**34**) aufgrund ihres sterischen Anspruchs besonders leicht durch die Zugabe von konkurrierenden Liganden substituieren lassen.

Der Verlauf der Substitutionsreaktion von PCP(**26**) an [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) wurde anhand der Verschiebung der N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenz im IR-Spektrum

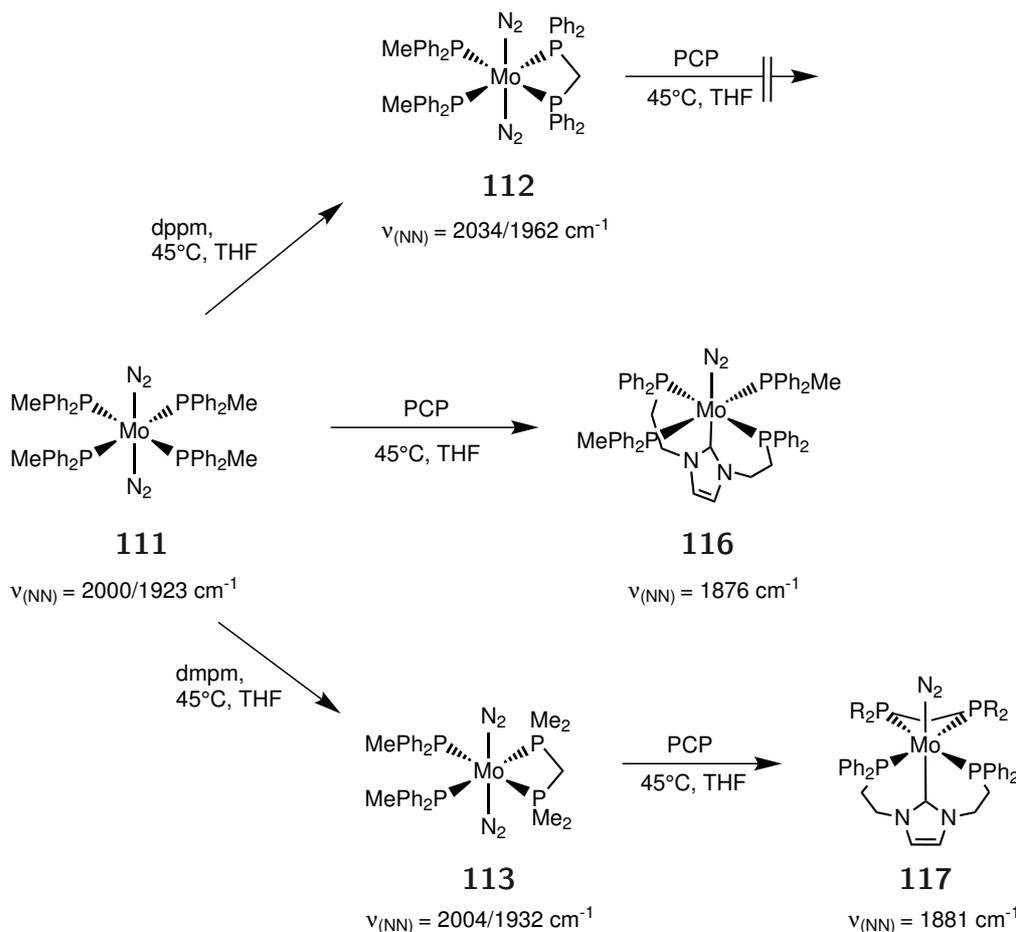


Abbildung 5.11.: Syntheschema zu Darstellung der NHC-haltigen  $N_2$ -Komplexe **116** und **117** durch Substitutionsreaktionen am  $N_2$ -Komplex **111**.

durch die Entnahme von Proben aus der Reaktionslösung verfolgt. Reaktionsansätze bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten, dass eine Koordination des Trident-Liganden **26** erst bei einer Reaktionstemperatur von  $45^\circ\text{C}$  innerhalb von wenigen Stunden stattfindet.

Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum des isolierten Produktes **116** ist ein Peak bei  $1876 \text{ cm}^{-1}$ , welcher der  $N_2$ -Streckschwingung zuzuordnen ist, zu beobachten (s. Abb. 5.12). Die Signalstruktur der  $N_2$ -Streckschwingung weist folglich eindeutig auf die Entstehung eines Komplexes mit lediglich einem koordinierten Distickstoffliganden hin. Aufgrund der überaus hohen Aktivierung des  $N_2$ -Liganden im Vergleich zum Ausgangsprodukt  $trans-[Mo(N_2)_2(PPh_2Me)_4]$  (**111**,  $1923 \text{ cm}^{-1}$ ) ist überdies davon auszugehen, dass die NHC-Einheit in *trans*-Position zum Distickstoffliganden angeordnet ist. Der erhaltene Distickstoffkomplex **116** stellt somit den ersten Molybdän-Distickstoffkomplex mit

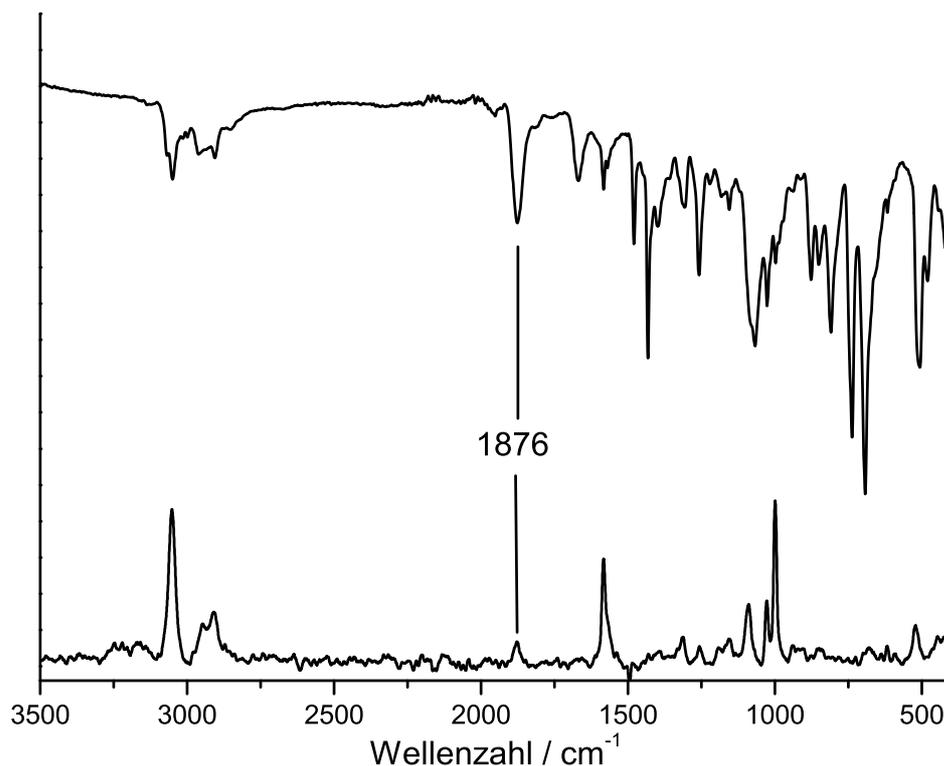


Abbildung 5.12.: IR- und Raman-Spektrum des Distickstoffkomplexes [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**).

einem Kohlenstoffdonor in der Koordinationssphäre dar und weist weiterhin die bislang stärkste Aktivierung eines N<sub>2</sub>-Liganden durch einen Molybdänkomplex auf.

Der erhaltene N<sub>2</sub>-Komplex **116** zeigt jedoch eine überaus hohe thermische Instabilität als auch eine Sensitivität gegenüber Vakuum und protischen Lösungsmitteln. Die thermische Instabilität von **116** in Verbindung mit der zu überwindenden Aktivierungsbarriere für die Koordination des PCP-Liganden **26** führte dazu, dass das Produkt **26** spektroskopisch nicht näher untersucht werden konnte. Zeitabhängige <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung bei Raumtemperatur zeigte keine Umsetzung der Edukte zu einem identifizierbaren Produkt. Jedoch konnte die Zersetzung der Edukte innerhalb von 24 Stunden beobachtet werden.

Um dennoch den Koordinationsmodus des PCP-Liganden **26** und die Gründe für die überaus hohe Instabilität von Verbindung **116** zu klären, wurden mittels DFT zahlreiche Strukturoptimierungen der möglichen meridionalen und facialen Isomere durchgeführt. Im möglichen Produkt *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**) steht die NHC-Gruppe in *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden und die chemisch äquivalenten Phosphorgruppen jeweils in *cis*-Position zueinander. Die Strukturoptimierung des facialen Isomers zeigt, dass es

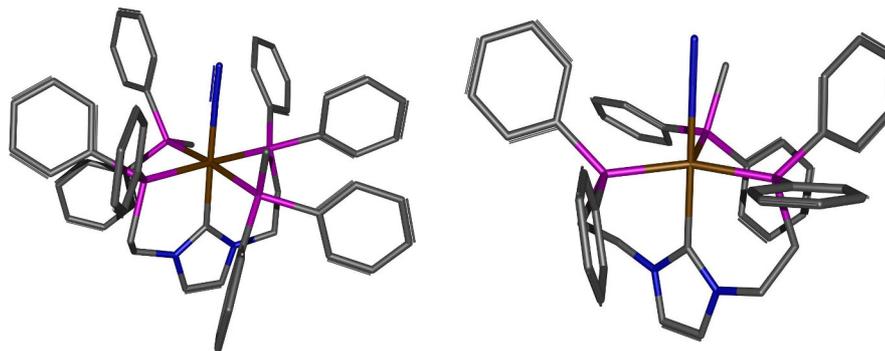


Abbildung 5.13.: Optimierte Struktur von *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**) und mögliches Zersetzungsprodukt [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)] (**118**, rechts).

durch den hohen sterischen Anspruch der PPh<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Verdrängung einzelner Liganden aus der Koordinationssphäre des Molybdäns kommen kann, wodurch das fünf-fach koordinierte Produkt [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)] (**118**) und andere Zersetzungsprodukte entstehen können (s. Abb. 5.13). Im Isomer *mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**) ist der PCP-Ligand (**26**) meridional und die sterisch anspruchsvollen PPh<sub>2</sub>Me-Gruppen somit in *trans*-Position zueinander angeordnet. Aufgrund der *trans*-Koordination der sterisch anspruchsvollen Phosphine zueinander weist das meridionale gegenüber dem facialen Isomer ein höhere Stabilität auf. Die DFT-Rechnungen lassen den Schluss zu, dass es sich bei dem isolierten Produkt **116** um das meridionale Isomer handelt und der hohe sterische Anspruch der Coliganden eine mögliche Ursache für die Instabilität der Verbindung darstellt.

### Reaktion von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] mit PCP

Um die sterische Hinderung und somit die hohe Instabilität des zuvor dargestellten NHC-Distickstoffkomplexes **116** zu verringern, wurde der Molybdän-Distickstoffkomplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**) mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Diphosphinliganden dmpm (**109**) hinsichtlich einer Umsetzung mit dem PCP-Liganden **26** untersucht.

Die Synthesen erfolgten analog wie bei den vorherigen Umsetzungen mit der Vorstufe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) über das freie Carben. Die Verfolgung der Reaktion mittels IR-Spektroskopie zeigte, dass eine Umsetzung der Edukte innerhalb von wenigen Stunden ebenfalls erst ab einer Reaktionstemperatur von 45 °C erfolgt. Durch die Substitution des PCP-Liganden (**26**) kommt es im IR-Spektrum zu einer Verschiebung der NN-Streckschwingungsfrequenz von 1932 cm<sup>-1</sup> in der Ausgangsverbindung **113** hin

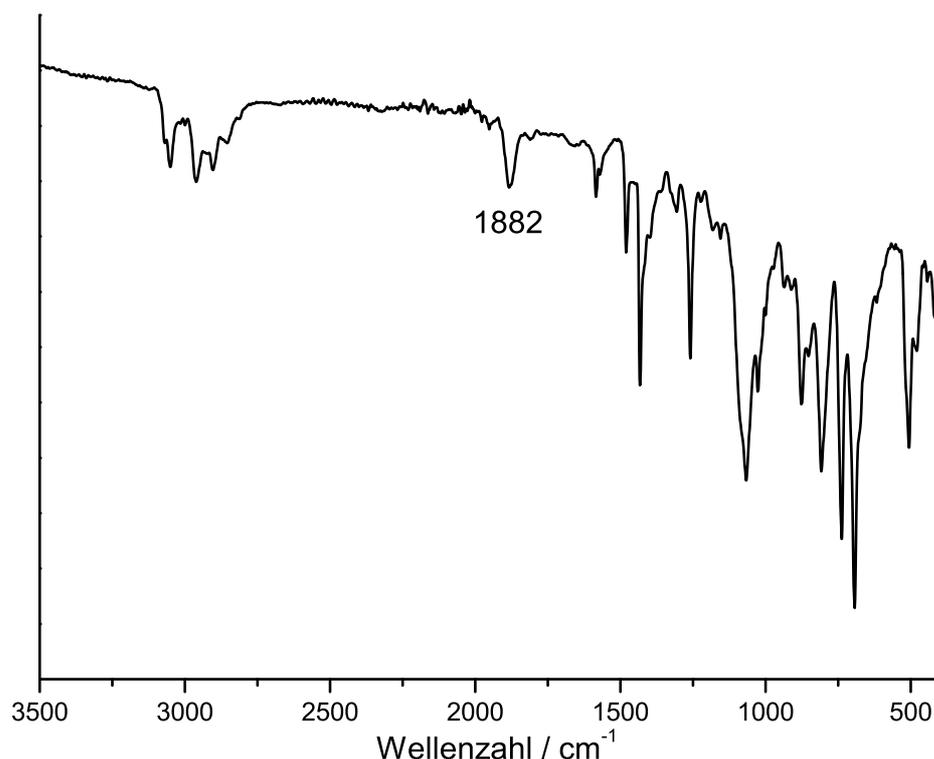


Abbildung 5.14.: IR-Spektrum von *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**).

zu 1882 cm<sup>-1</sup> im erhaltenen Produkt **117**. Im Vergleich zum zuvor dargestellten Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**) ist die N<sub>2</sub>-Bande im IR-Spektrum folglich um 6 cm<sup>-1</sup> zu geringerer Aktivierung verschoben. Es ist somit davon auszugehen, dass bei der Umsetzung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] **113** mit PCP (**26**) die PPh<sub>2</sub>Me-Gruppen substituiert wurden, so dass das Produkt [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**) entstanden ist. Weitere Untersuchungen zeigten allerdings, dass auch Produkt **117** sowohl eine thermische Instabilität als auch Zersetzungserscheinungen gegenüber Vakuum und protischen Lösungsmittel aufweist, so dass es nicht in Reinform isoliert werden konnte.

Anschließende zeitabhängige <sup>31</sup>P-NMR-Messungen zeigen, dass bei Raumtemperatur eine teilweise Umsetzung der Edukte stattfindet. In Abbildung 5.15 ist zu sehen, dass das AA'XX'-Signal des Ausgangskomplexes *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**, blau) und das Singulett des PCP-Liganden (**26**, grün) sich teilweise in ein neues Signal mit einem AA'XX'-Muster (rot) umwandeln. Das AA'XX'-Kopplungsmuster bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um die Verbindung *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**) handelt, da nur in diesem Isomer die jeweils chemisch gleichen <sup>31</sup>P-Kerne entsprechend in *cis*-Stellung zueinander angeordnet sind. In den zeitabhängigen <sup>31</sup>P-Messungen ist zu beobachten, dass nach 48 Stunden der Ausgangskomplex

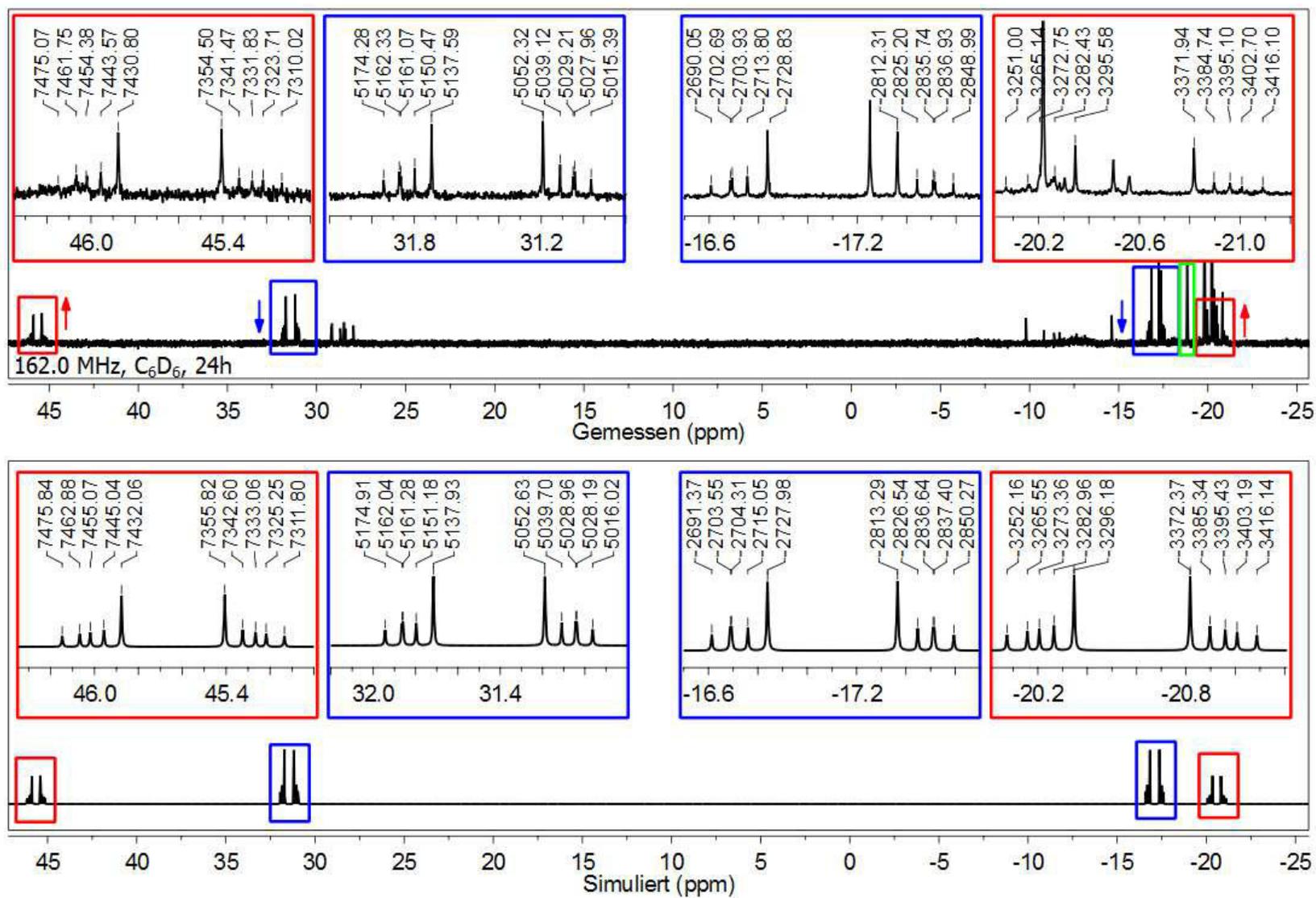
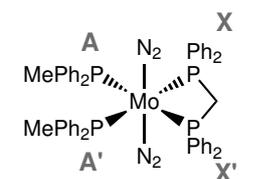
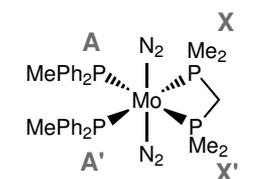
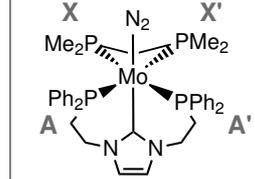


Abbildung 5.15.: <sup>31</sup>P-NMR Spektrum der Umsetzung von *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**, blau) mit PCP (**26**) zu *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**, rot) nach 14 h.

**113** und das NHC-haltige Produkt **117** in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Längere Reaktionszeiten zeigten jedoch, dass vor der vollständigen Umsetzung der Edukte eine Zersetzung des Produktes stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte auch durch eine höhere Konzentration des PCP-Liganden nicht beschleunigt werden.

Obgleich das Produkt *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**) folglich nur in verunreinigter Form untersucht werden konnte, konnte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktes **117** erfolgreich ausgewertet und simuliert werden. Im AA'XX'-Spektrum des Distickstoffkomplexes **117** sind die <sup>31</sup>P-Signale des PCP-Liganden bei 45.6 ppm zu beobachten, die PPh<sub>2</sub>-Gruppen koppeln dabei mit -11.5 Hz untereinander. Das Signalset des dmpm-Liganden erscheint bei -20.6 ppm mit einer Kopplung von -19.3 Hz, welche sowohl über das Metall als auch über die CH<sub>2</sub>-Gruppe stattfindet. Die chemisch unterschiedlichen <sup>31</sup>P-Kerne koppeln wiederum mit 102.9 (*trans*) und -26.7 Hz (*cis*) miteinander. Ein Vergleich mit der Metallvorstufe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**, s. Tab. 5.4) zeigt, dass nur unwesentliche Änderungen in den Kopplungskonstanten durch die Koordination des PCP-Liganden (**26**) beobachtet werden können (s. Tab. 5.4).

Tabelle 5.4.: Signalpositionen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der erhaltenen AA'XX' Signalsätze in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **112**, **113** und **117**.

	 [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dppm)(PPh <sub>2</sub> Me)] <b>112</b>	 [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dmpm)(PPh <sub>2</sub> Me)] <b>113</b>	 [Mo(N <sub>2</sub> )(PCP)(dmpm)] <b>117</b>
$\delta(\text{AA}')$	29.1	31.8	45.6
$\delta(\text{XX}')$	11.8	-17.5	-20.6
${}^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}$	104.3	109.2	102.9
${}^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'}$	-23.0	-23.9	-26.7
${}^2J_{\text{AA}'}$	-6.6	-11.4	-11.5
${}^2J_{\text{XX}'}$	-11.0	-12.3	-19.3

Die optimierte Struktur von *fac*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**) zeigt, dass durch das Einführen des sterisch wenig anspruchsvollen dmpm-Liganden (**109**) keinerlei sterische Hinderung, wie im zuvor dargestellten Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**), auftritt (s. Abb. 5.16). Folglich muss das hohe Maß an Aktivierung, welches durch das Carben auf den N<sub>2</sub>-Liganden übertragen wird, mit einer erhöhten Instabilität der Verbindungen einhergehen.

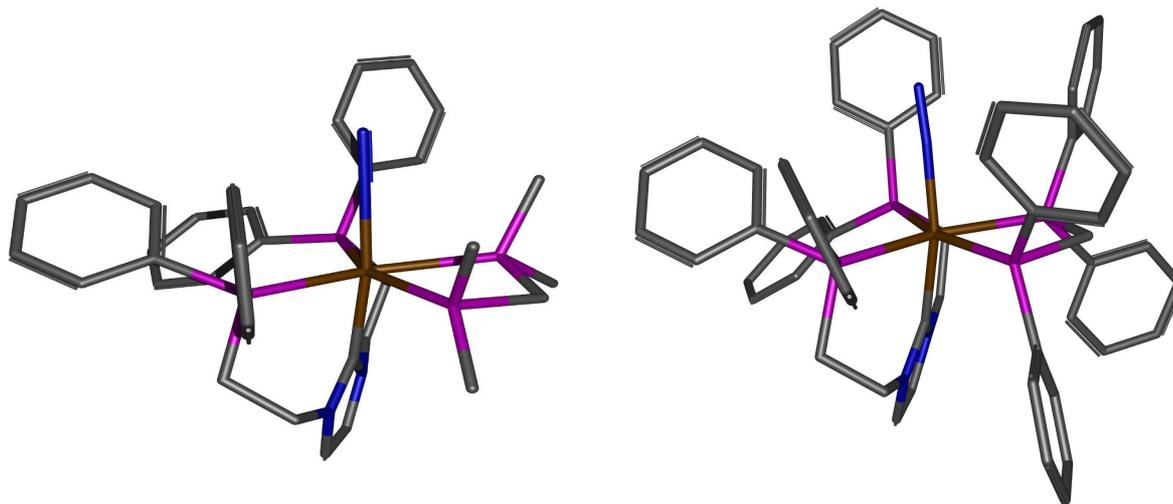


Abbildung 5.16.: Optimierte Strukturen von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{dmpm})]$  (**117**, links) und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{dppm})]$  (**119**, rechts).

### Reaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ mit PCP

Neben der Reduktion des sterischen Anspruchs ist die Minderung der  $\text{N}_2$ -Aktivierung in den erhaltenen Produkten eine Möglichkeit, die Stabilität der Verbindungen zu erhöhen. Folglich wurden Untersuchungen mit dem wenig aktivierenden dppm (**110**) als Coligand für NHC-haltige Molybdän-Distickstoffkomplexe durchgeführt. Die Reaktion des PCP-Liganden (**26**) mit der Metallvorstufe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**) wurde unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass, im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem  $\text{PPh}_2\text{Me}$ - **111** und dem dmpm-Komplex **113**, keine Substitution des PCP-Liganden (**26**) an das Metallzentrum bei 45 °C eingeleitet werden konnte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte stets zu einer Zersetzung des Ausgangskomplexes, ohne dass die Entstehung eines neuen Produktes mittels IR-Spektroskopie detektiert werden konnte. DFT-Rechnungen zeigen, dass der hohe sterische Anspruch des dppm-Liganden (**110**) zu einem Produkt mit stark verzerrter Koordinationssphäre führen würde (s. Abb. 5.16).

Als Folge der Umsetzungen des PCP-Liganden (**26**) mit den unterschiedlichen Distickstoffvorstufen **111**, **113** und **112** kann die Aussage getroffen werden, dass sowohl sterisch anspruchsvolle als auch stark donierende Coliganden der Bildung eines stabilen  $\text{N}_2$ -Komplexes mit N-heterozyklischen Carbenen im Wege stehen können.

### Reaktionen von Distickstoffvorstufen mit DMBenzPCP

Neben der Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Phosphinco-liganden ist die Änderung der elektronischen Eigenschaften der NHC-Einheit eine weitere Möglichkeit, um die Stabilität NHC-haltiger Mo-N<sub>2</sub>-Komplexe des Molybdäns zu erhöhen. In den vorherigen Untersuchungen der Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung in Molybdän(0)-Carbonylkomplexen konnte bereits gezeigt werden, dass durch Benzannelierung des Imidazol-2-ylidens die  $\sigma$ -Donorkapazität der Carbeneinheit verringert wird (s. Kap. 3). Durch einen schwächeren  $\sigma$ -Donor in *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Molekül würde die Mo-N-Bindung weniger aufgeweitet und somit die Abgangswahrscheinlichkeit des N<sub>2</sub>-Liganden verringert.

Der benzimidazolbasierte PCP-Ligand **29** wurde folglich mit den distickstoffhaltigen Vorstufen **111-113** zur Reaktion gebracht. Koordinationsversuche des DMBenzPCP-Liganden (**29**) bei 45 °C und geringeren Temperaturen zeigten jedoch stets nur die Zersetzung der N<sub>2</sub>-Vorstufen, ohne dass ein Substitutionsprodukt isoliert werden konnte.

Da neben den benzimidazolbasierten Liganden keine weiteren schwach donierenden PCP-Liganden z.B. auf Basis von 1,2,4-Triazol oder 4,5-Dichlorimidazol dargestellt werden konnten (s. Kap. 3.4), konnte auch keine Stabilitätserhöhung der N<sub>2</sub>-Komplexe durch elektronische Variation der NHC-Einheit erfolgen.

### 5.3. Syntheseroute über Mo(0)-Bisdickstoffvorstufen mit Phosphitcoliganden

Um die Stabilität von NHC-haltigen Molybdän-Dickstoffkomplexen zu erhöhen, wurden neben klassischen Phosphenen auch Phosphite als Coliganden untersucht. Phosphitliganden zeichnen sich durch geringe Kegelwinkel und somit auch einen geringeren sterischen Anspruch im Vergleich zu Phosphinliganden aus. Phosphite sind überdies schwache  $\sigma$ -Donoren und gute  $\pi$ -Akzeptoren. Somit geht durch diese Ligandenklasse im Vergleich zu Phosphenen ein deutlich geringeres Maß an Aktivierung auf in Übergangsmetallkomplexen zusätzlich gebundene Liganden wie z.B. CO oder N<sub>2</sub> über. [178]

Aufgrund der geringeren Aktivierung sind bislang nur sehr wenige Dickstoffkomplexe mit Phosphitliganden bekannt. Der Hauptteil der bekannten Verbindungen beschränkt sich dabei auf Übergangsmetallkomplexe des Rheniums. [179–181]

#### 5.3.1. Umsetzung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] mit Trimethylphosphit

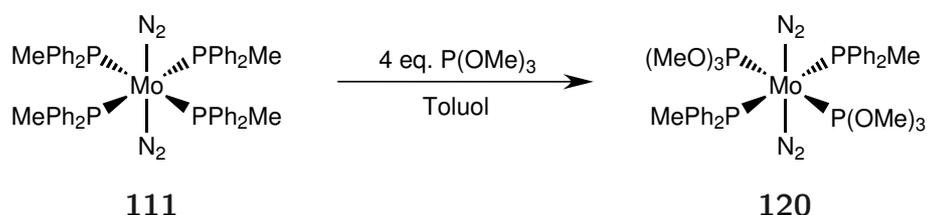


Abbildung 5.17.: Synthese von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**).

Der bislang einzige bekannte Molybdän-Dickstoffkomplex mit Phosphitliganden ist der von Rössner *et al.* dargestellte Komplex *trans,mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] (**121**). Verbindung **121** konnte durch die Umsetzung von *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) mit einem Äquivalent Trimethylphosphit (**36**) erhalten werden. [182]

Dieser Komplex stellt jedoch keine geeignete Vorstufe für eine Umsetzung mit dem imidazolbasierten PCP-Liganden **26** dar. Da bei dieser Reaktion sowohl Phosphin als auch Phosphit ausgetauscht werden könnten, würde voraussichtlich keine isomerenreine Produktbildung erfolgen. Überdies würde sich in der Koordinationssphäre des erhaltenen Produkts mindestens ein stark aktivierendes und sterisch anspruchsvolles Methyldiphenylphosphin (**34**) befinden und die Stabilität der erhaltenen Verbindung herabsetzen.

Um die geeignetere Molybdän(0)-Vorstufe mit vier Phosphitliganden darzustellen, wurde der Bisdistickstoffkomplex **111** in mehreren Ansätzen mit vier Äquiv. Trimethylphosphit umgesetzt (s. Abb. 5.17). Bei der Reaktion, welche mittels IR-Kontrolle verfolgt werden konnte, wurde jedoch stets lediglich das zweifach substituierte Produkt  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) isoliert. Die unvollständige Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) mit Trimethylphosphit (**36**) ist mit der geringen Nukleophilie von Phosphit-im Vergleich zu Phosphinliganden zu begründen.

### 5.3.2. Kristallstruktur von

#### *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**120**)

Gelbe Kristalle der Verbindung *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) konnten durch Abkühlen einer Lösung des Komplexes in Toluol/n-Pentan (1/3) erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  mit  $Z = 4$ . Ausgewählte Bindungslängen/-winkel sowie die Kristalldaten sind in den Tabellen 5.5 und 5.6 zu finden.

In der Struktur von Verbindung **120** ist das Molybdänzentrum leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei beide Distickstoffliganden mit einem Winkel  $[\text{N}(1)\text{-Mo}(1)\text{-N}(3)]$  von nahezu  $180^\circ$  ( $179.68(8)^\circ$ ) in *trans*-Position zueinander angeordnet. Bei dem kristallisierten Isomer **120** befinden sich sowohl die Methylphenylphosphin- ( $[\text{P}(3)\text{-Mo}(1)\text{-P}(4)]$ ,  $173.31(2)^\circ$ ) als auch die Trimethylphosphitliganden ( $[\text{P}(1)\text{-Mo}(1)\text{-P}(2)]$ ,  $177.72(2)^\circ$ ) jeweils in *trans*-Position zueinander; es handelt sich folglich um das *trans,trans*-Isomer **120** (s. Abb. 5.18). Eine anschließende pulverdiffraktometrische Untersuchung des kristallisierten Feststoffes zeigte, dass es sich bei diesem Feststoff um ein phasenreines Produkt handelt und somit im Festkörper lediglich das *trans,trans*-Isomer **120** vorliegt.

Bedingt durch die höhere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Phosphite gegenüber den Phosphinen sind die N-N-Bindungsabstände  $[\text{N}(1)\text{-N}(2)]$  und  $[\text{N}(3)\text{-N}(4)]$  in Verbindung **120** auf 1.115(3) und 1.104(3) Å im Vergleich zur Ausgangsverbindung mit vier Methylphenylphosphinen *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) mit N-N-Bindungslängen von 1.133(7) und 1.154(7) Å deutlich verkürzt. Die Molybdän-Stickstoff-Bindungslängen  $[\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$  und  $\text{Mo}(1)\text{-N}(3)]$  hingegen sind mit 2.030(2) und 2.027(2) Å gegenüber dem Ausgangskomplex **111** mit 2.000(5) und 1.989(5) Å verlängert. <sup>[173]</sup>

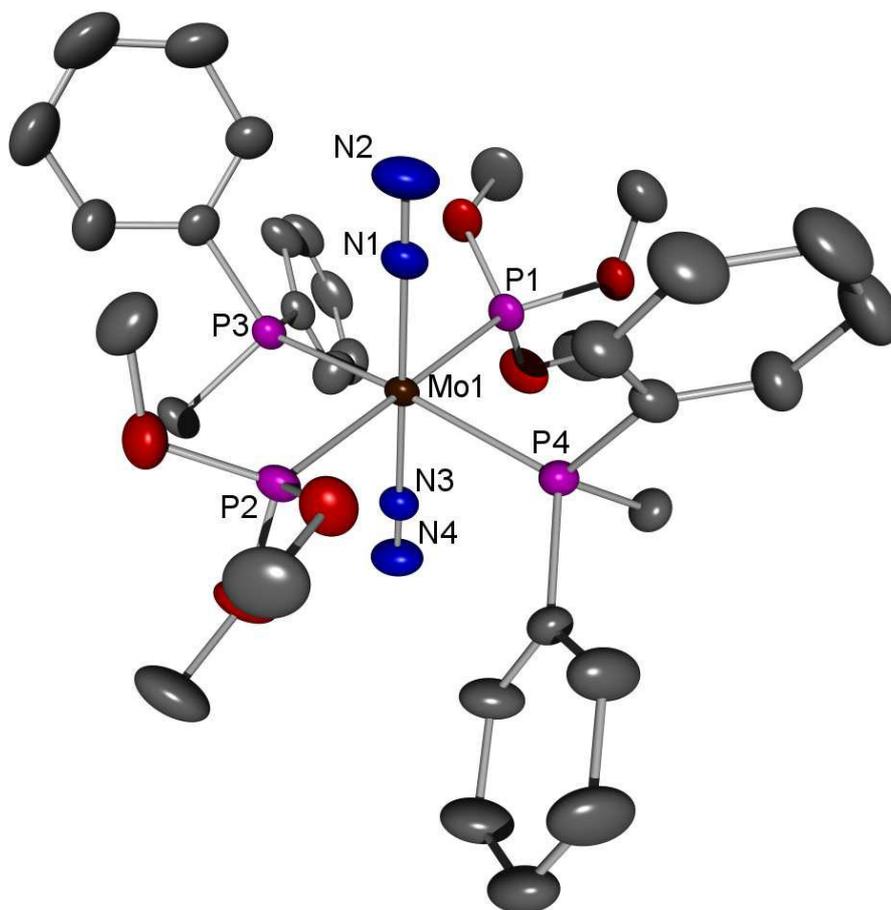


Abbildung 5.18.: Elipsoide Darstellung (50 %) der Kristallstruktur von *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**); die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Tabelle 5.5.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**).

Mo(1)-N(3)	2.0269(19)	Mo(1)-N(1)	2.0304(19)
Mo(1)-P(1)	2.3980(6)	Mo(1)-P(2)	2.3821(6)
Mo(1)-P(3)	2.4685(6)	Mo(1)-P(4)	2.4624(6)
N(1)-N(2)	1.115(3)	N(3)-N(4)	1.104(3)
N(1)-Mo(1)-N(3)	179.68(8)	P(2)-Mo(1)-P(1)	177.72(2)
P(3)-Mo(1)-P(4)	173.31(2)	N(3)-Mo(1)-P(2)	90.77(6)
N(1)-Mo(1)-P(2)	88.92(6)	N(3)-Mo(1)-P(4)	87.25(6)
N(3)-Mo(1)-P(1)	91.21(6)	N(1)-Mo(1)-P(4)	92.83(6)
N(1)-Mo(1)-P(1)	89.11(6)	P(2)-Mo(1)-P(4)	89.05(2)
P(1)-Mo(1)-P(4)	89.91(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	91.60(2)
N(3)-Mo(1)-P(3)	86.08(6)	P(1)-Mo(1)-P(3)	89.67(2)
N(1)-Mo(1)-P(3)	93.84(6)		

Tabelle 5.6.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *trans,trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**).

Identification code	felix103	
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	800.53	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 12.5489(7) Å	α = 90°
	b = 23.4084(16) Å	β = 100.111(7)°
	c = 12.9538(8) Å	γ = 90°
Volume	3746.1(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.419 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.567 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1656	
Crystal size	0.18 x 0.14 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	2.64 to 28.00°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -30 ≤ k ≤ 30, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	30607	
Independent reflections	8877 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to Θ = 28.00°	98.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8877 / 0 / 425	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0952	
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1004	
Largest diff. peak and hole	0.696 and -0.836 e.Å <sup>-3</sup>	

## Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All C-H H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2 U_{eq}(\text{C})$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8815/0.9540).

### 5.3.3. Schwingungsspektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]

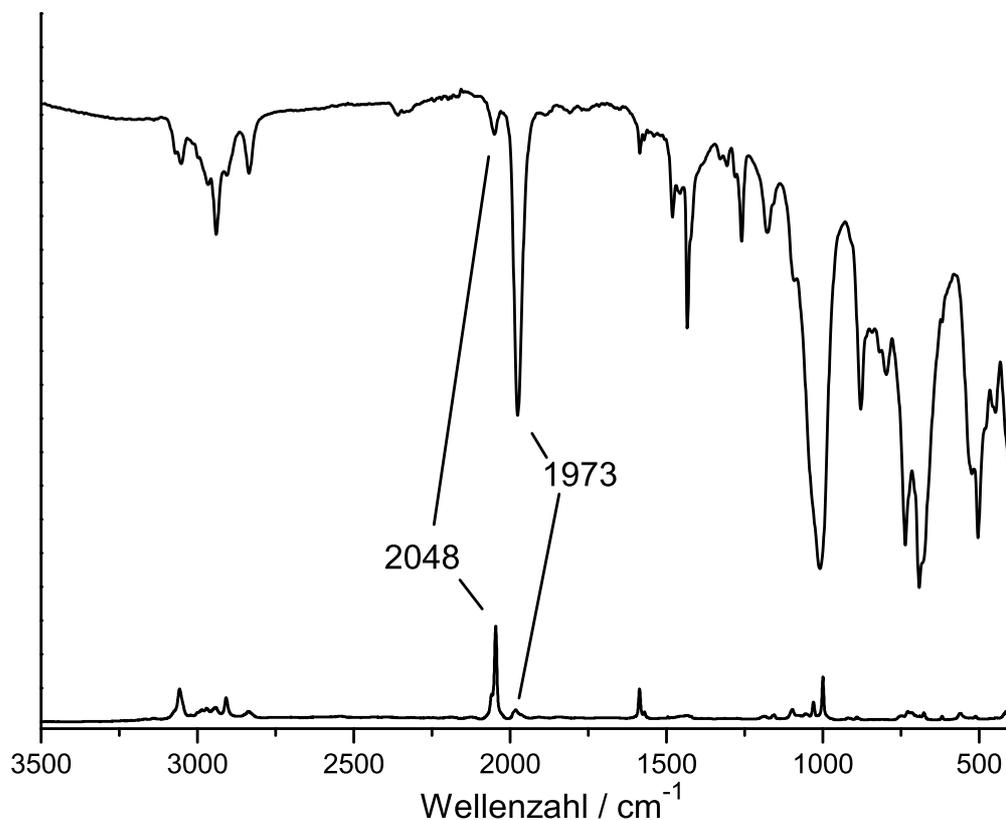


Abbildung 5.19.: IR- und Raman-Spektrum von  
 $trans,trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**).

In den Schwingungsspektren von  $trans,trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**) ist die symmetrische N<sub>2</sub>-Streckschwingung bei 2048 cm<sup>-1</sup> und die antisymmetrische Schwingung bei 1973 cm<sup>-1</sup> zu beobachten (s. Abb. 5.19). Obgleich die symmetrische N<sub>2</sub>-Streckschwingung aufgrund des Inversionszentrums nur Raman-aktiv sein sollte, ist diese aufgrund der Symmetrierniedrigung von D<sub>4h</sub> im Edukt  $trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) zu C<sub>2v</sub> im zweifach substituierten Produkt **120** auch im IR-Spektrum mit geringer Intensität zu beobachten. Analog wird die antisymmetrische Streckschwingung des N<sub>2</sub>-Liganden im Raman-Spektrum mit geringer Intensität beobachtet. Neben der Symmetrierniedrigung kann das Vorhandensein von koordinierten PPh<sub>2</sub>Me-Gruppen und somit eine unvollständige Substitution der Distickstoffvorstufe **111** durch die CH-Valenzschwingungen oberhalb von 3000 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden. Im Einklang mit den Röntgenuntersuchungen kann auch in den Schwingungsspektren kein zusätzliches

Isomer des Distickstoffkomplexes **120** beobachtet werden.

Die Lage der N<sub>2</sub>-Streckschwingungen des Phosphitkomplexes **120** ist mit 2048 bzw. 1973 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zum reinen Phosphinkomplex **111** mit 2000 bzw. 1923 cm<sup>-1</sup> hin zu deutlich geringerer Wellenzahlen verschoben. Die stark verringerte Aktivierung, welche bereits durch Substitution zweier Phosphin- durch zwei Phosphitliganden entsteht, verdeutlicht die signifikant geringere  $\sigma$ -Donorkapazität bzw. höhere  $\pi$ -Akzeptorkapazität der Phosphitliganden im Vergleich zu Phosphinen.

### 5.3.4. NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]

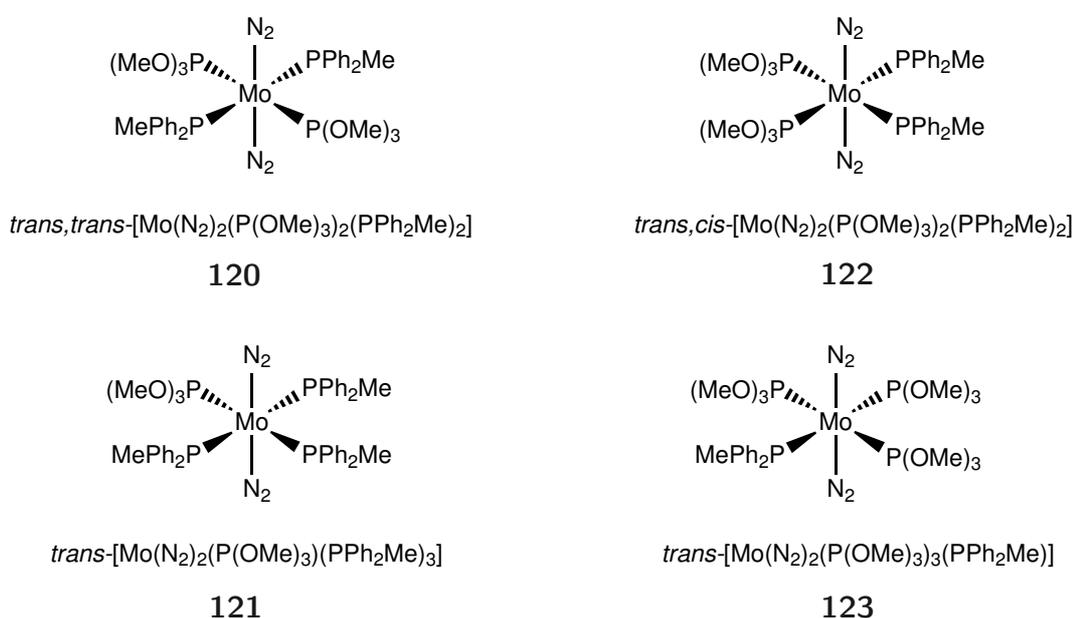


Abbildung 5.20.: In Lösung entstehende Verbindungen ausgehend von  $trans,trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**).

Neben den Untersuchungen im Festkörper wurde der zweifach substituierte Phosphitkomplex  $trans,trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**) auch mittels NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht.

Ogleich die phasenreine Verbindung **120** für die Erstellung der NMR-Probenlösungen verwendet wurde, können im <sup>31</sup>P-Spektrum vier unterschiedliche Verbindungen beobachtet werden (s. Abb. 5.21). Neben dem Ausgangsprodukt **120** konnte in Lösung das *cis*-Isomer  $trans,cis$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**122**) als auch Verbindungen mit lediglich einem  $trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] (**121**) und drei Phosphitliganden  $trans$ -[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)] (**123**) nachgewiesen werden (s. Abb. 5.20).

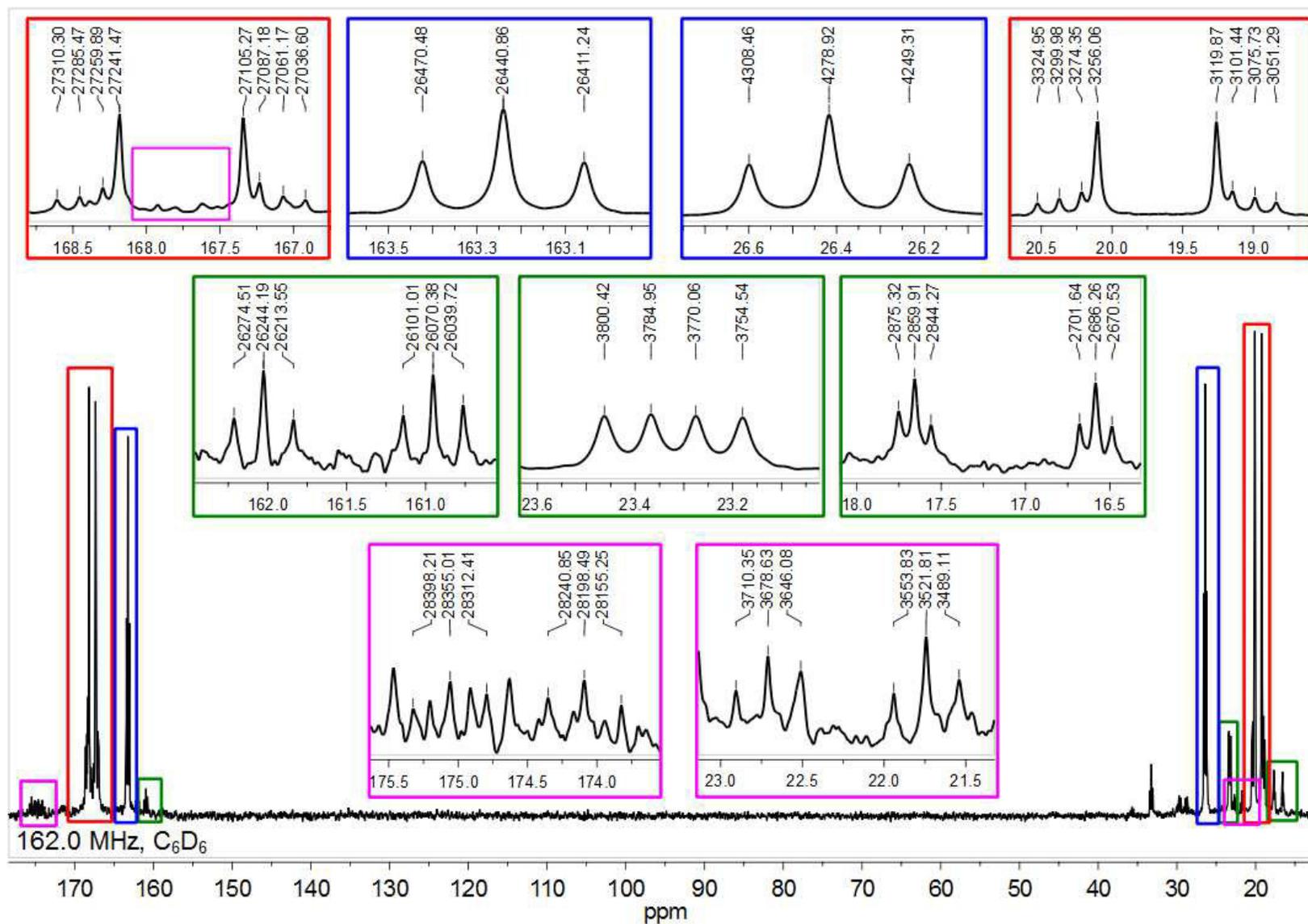


Abbildung 5.21.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**, blau) nach 2 d. Verbindung **120** (blau) wandelt sich teilweise in die Verbindungen *trans,cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**122**, rot), *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_3]$  (**121**, grün) und *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_3(\text{PPh}_2\text{Me})]$  (**123**, pink) um.

Für den Komplex *trans,trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**) ist im Phosphorspektrum ein Triplett bei 163.2 ppm für die Trimethylphosphit- und ein Triplett bei 26.3 ppm für die Phosphinliganden zu beobachten (s. Abb. 5.21, blaue Kästen). Die unterschiedlichen Donorliganden sind in *cis*-Stellung zueinander angeordnet und koppeln mit 29.6 Hz über das zentrale Molybdänatom miteinander.

Im entsprechenden *trans,cis*-Isomer **122** stehen die Phosphitliganden in *cis*-Position zueinander. Folglich ist für Verbindung **122** ein AA'XX'-Kopplungsmuster mit jeweils einem Signalsatz bei 167.7 ppm für die Phosphitliganden und bei 19.7 ppm für die Phosphinliganden zu beobachten (s. Abb. 5.21, rote Kästen). Die Phosphin- und Phosphitgruppen koppeln dabei mit einer *trans*-Kopplung von 166.4 Hz und einer *cis*-Kopplung von -30.9 Hz miteinander. Die *cis*-Kopplung zwischen den Phosphitgruppen beträgt 45.9 Hz und ist somit mehr als doppelt so groß als die entsprechende *cis*-Kopplung von 20.0 Hz zwischen den Phosphinliganden.

Für den Komplex mit drei Phosphinliganden *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] (**121**) sind drei Signalsätze im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu beobachten (s. Abb. 5.21, grüne Kästen). Das Signal der Phosphitgruppe ist bei 161.5 ppm zu beobachten und entspricht einem doppelten Triplett mit einer Kopplung von 173.9 Hz zum *trans*-ständigen Phosphin und einer Kopplung von 30.3 Hz zu den zwei *cis*-angeordneten Phosphinen. Folglich ergibt der in *trans*-Position zum Phosphit angeordnete PPh<sub>2</sub>Me-Ligand ebenfalls ein doppeltes Triplett mit einer *trans*-Kopplung von 173.9 Hz und einer *cis*-Kopplung von 15.6 Hz zu den übrigen Phosphingruppen. Die *trans* zueinander angeordneten Phosphingruppen ergeben aufgrund ihrer zwei unterschiedlichen *cis*-Kopplungen von 15.6 und 30.3 Hz ein doppeltes Dublett bei 23.3 ppm.

Der Komplex mit drei Phosphitliganden *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)] (**123**) ergibt ebenfalls zwei doppelte Triplets und ein doppeltes Dublett (s. Abb. 5.21, pink Kästen). Bei 174.8 ppm ist das doppelte Triplett der *trans* zum Phosphin ständigen Phosphitgruppe zu beobachten. Aus dem Signal lassen sich eine *trans*-Kopplung von 157.0 Hz sowie eine *cis*-Kopplung von 19.4 Hz ablesen. Das doppelte Dublett der übrigen Phosphitgruppen bei 167.7 ppm wird durch die Signale der Verbindung **122** stark überdeckt, jedoch konnten die entsprechenden *cis*-Kopplungskonstanten durch Auswertung der übrigen Signale zu 32.2 und 19.4 Hz bestimmt werden. Das einzig koordinierte Phosphin in Verbindung **123** ergibt wiederum ein doppeltes Triplett bei 22.2 ppm.

Sämtliche Teilspektren konnten erfolgreich simuliert und somit die Güte der ermittelten Kopplungskonstanten bestätigt werden. Die gemessenen und simulierten Spektren der Hauptbestandteile *trans,trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**) und *trans,cis*-

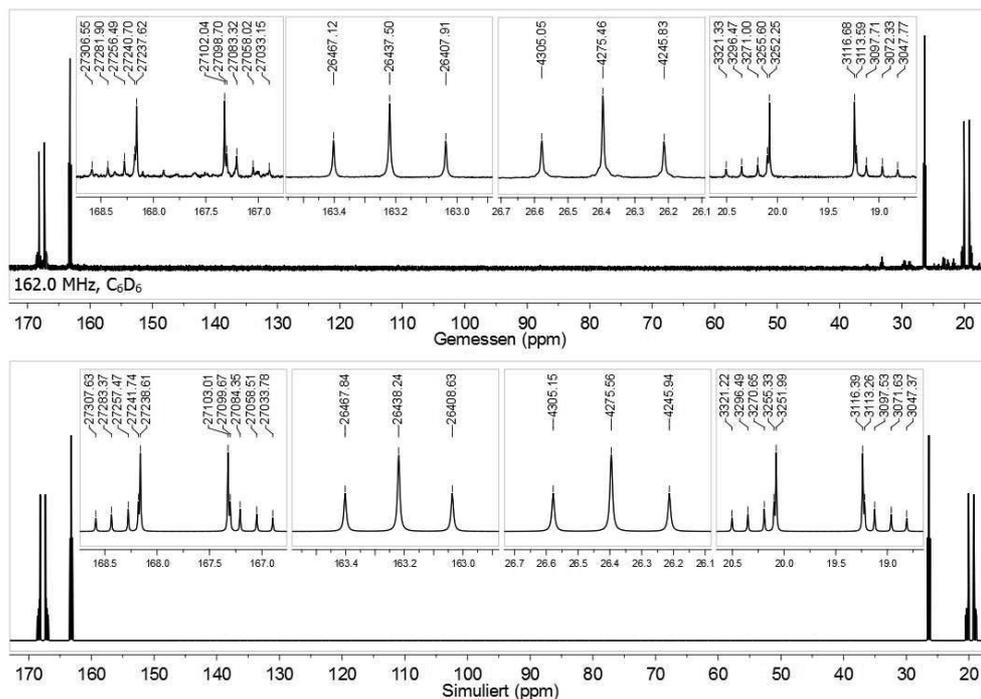


Abbildung 5.22.: Gemessenes und simuliertes Spektrum einer Mischung des *trans,trans*-**120** und *trans,cis*-Isomers **122** von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ .

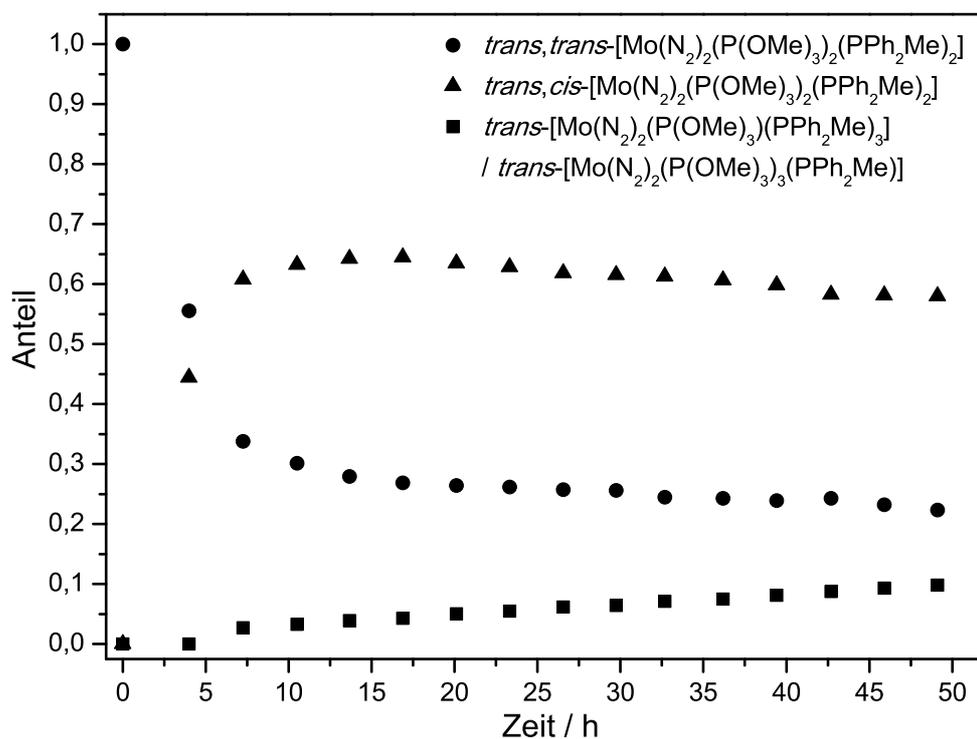


Abbildung 5.23.: Zeitlicher Verlauf der Umwandlung des phasenreinen *trans,trans*-Isomers von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) in Lösung.

$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**122**) sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

Unter Zuhilfenahme von zeitabhängiger  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte die Umwandlung der phasenreinen Verbindung *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) in die übrigen Verbindungen **121-123** verfolgt werden. In Abbildung 5.23 ist zu sehen, dass sich innerhalb von ca. 48 Stunden ein Gleichgewicht der unterschiedlichen Verbindungen einstellt. Im Gleichgewichtszustand liegt die Ausgangsverbindung *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) nur noch zu rund 20 % vor. Im Gegensatz dazu ist das *trans,cis*-Isomer **122** bereits nach sieben Stunden Hauptbestandteil des Gemisches. Die Komplexe mit drei Phosphinliganden  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_3]$  (**121**) und mit einem Phosphitliganden  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_3(\text{PPh}_2\text{Me})]$  (**123**) liegen stets in einem Verhältnis von 1:1 zueinander vor, allerdings stellen sie mit jeweils 10 % auch den geringsten Teil der in Lösung vorhandenen Verbindungen dar.

### 5.3.5. Reaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ mit PCP

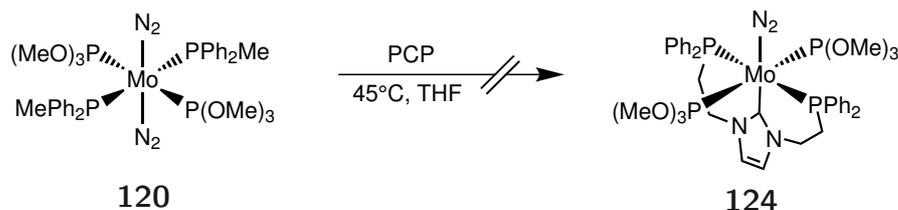


Abbildung 5.24.: Umsetzung von *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) mit PCP (**26**).

Obwohl sich der Komplex *trans,trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**120**) in Lösung in verschiedene Isomere umwandelt, wurden Umsetzungen von **120** mit PCP (**26**) durchgeführt (s. Abb. 5.24). Durch Zugabe des freien Carbens **26** zu **120** bei Raumtemperatur konnte binnen drei Stunden mittels IR-Spektroskopie ein Verschwinden des Signals für die antisymmetrische NN-Streckschwingung bei  $1973\text{ cm}^{-1}$  ohne Entstehen eines neuen Signals im NN-Streckschwingungsbereich beobachtet werden. Durch Untersuchungen des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie konnte das mögliche Produkt **124** ebenfalls nicht detektiert werden.

Da in der Vorstufe **120** sowohl Phosphin- als auch Phosphitliganden an das Molybdänzentrum koordinieren, sind unterschiedliche Substitutionsreaktionen durch den PCP-Liganden (**26**) möglich. Zwar ist bei einem Austausch der beiden Phosphindonoren durch den PCP-Liganden (**26**) die Entstehung eines stabilen  $\text{N}_2$ -Komplexes theoretisch

denkbar, jedoch würde bei der Substitution der Phosphitcoliganden erneut ein instabiles Produkt, wie bei den Synthesen mit *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**), entstehen. Da bei den Umsetzungen mit **120** kein definierbares Produkt detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass der Austausch der Phosphinliganden gegenüber dem der Phosphitliganden nicht bevorzugt ist und es folglich zur Entstehung instabiler Produkte bzw. der Zersetzung der Ausgangsverbindungen kommt.

Da weder mittels Substitutionsreaktionen an *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) noch über ebenfalls durchgeführte Natriumamalgamreduktion eine Bisdistickstoffvorstufe mit vier Trimethylphosphitgruppen dargestellt werden konnte, ist die Syntheseroute über Mo(0)-Distickstoffvorstufen für die Darstellung von stabilen NHC-haltigen Distickstoffkomplexen mit Phosphitliganden ungeeignet.

## 5.4. Syntheseroute über Mo(III)-Vorstufen mit Phosphitcoliganden

Da mittels der Syntheseroute über Molybdän(0)-Vorstufen mit Phosphitcoliganden keine Distickstoffkomplexe mit NHC-haltiger Ligandenumgebung erhalten werden konnten, wurde der Einsatz von Phosphitliganden zusätzlich in Verbindung mit der Natriumamalgamreduktion getestet. Um zu thermisch stabilen Distickstoffkomplexen mit NHC-Liganden zu gelangen, wurden neben dem in Kapitel 5.3 eingesetzten Trimethylphosphit (**36**) ebenfalls die wenig donierenden Liganden Triisopropylphosphit (**37**), Triphenylphosphit (**125**) als auch die zweizähligen Liganden 1,2-bis(Dimethoxyphosphino)ethan (PomPom, **38**) und Tetraethylpyrophosphit (POP, **126**) als Coliganden für die Natriumamalgamreduktion getestet (s. Abb. 5.25).

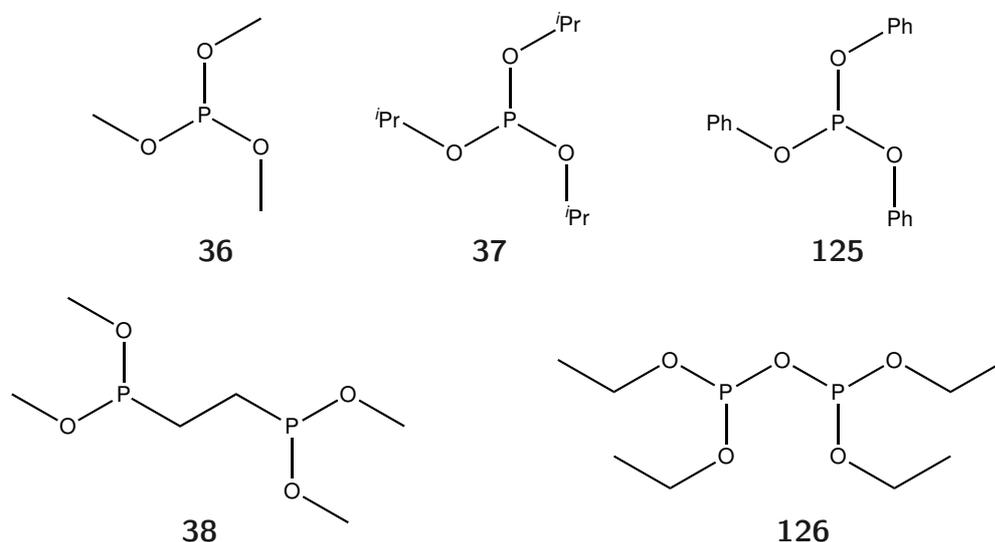


Abbildung 5.25.: Verwendete Phosphite als Coliganden für die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoX}_3(\text{PCP})]$  (**100-103**).

### 5.4.1. Natriumamalgamreduktion unter Zugabe eines Überschusses an Trimethylphosphit

Umsetzungen mit einem Überschuss Trimethylphosphit

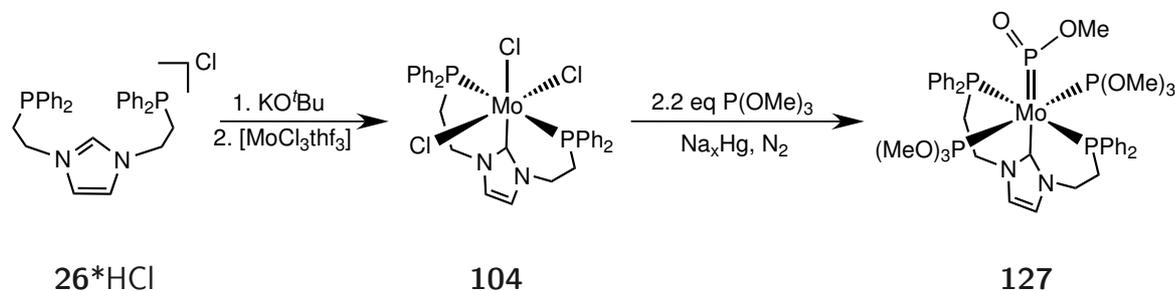


Abbildung 5.26.: Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) unter Zugabe eines Überschusses an Trimethylphosphit (**36**).

In einem ersten Schritt wurde [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) hinsichtlich einer Umsetzung mit Trimethylphosphit (**36**) und mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel getestet (s. Abb. 5.26). Durch den Einsatz von 2.2 Äquiv. Phosphit **36** konnte bei der Natriumamalgamreduktion ein Produkt isoliert werden, für welches in den Schwingungsspektren allerdings kein Signal im N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbereich zugeordnet werden konnte.

### 5.4.2. Kristallstruktur von [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**)

Gelbe Einkristalle des Produktes **127**, welches aus der Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) unter Zugabe von Trimethylphosphit (**36**) erhalten wurde, konnten durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **127** in Benzol erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Molekülen **127** als auch mit 1.5 Äquiv. unkoordiniertem Benzol pro Molybdänkomplex in der Elementarzelle. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 5.8 zu finden.

Wie in Abbildung 5.27 zu sehen, handelt es sich bei der kristallisierten Verbindung um den Molybdänkomplex *mer*-[Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**). Wichtige Bindungslängen und -winkel von Verbindung **127** sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

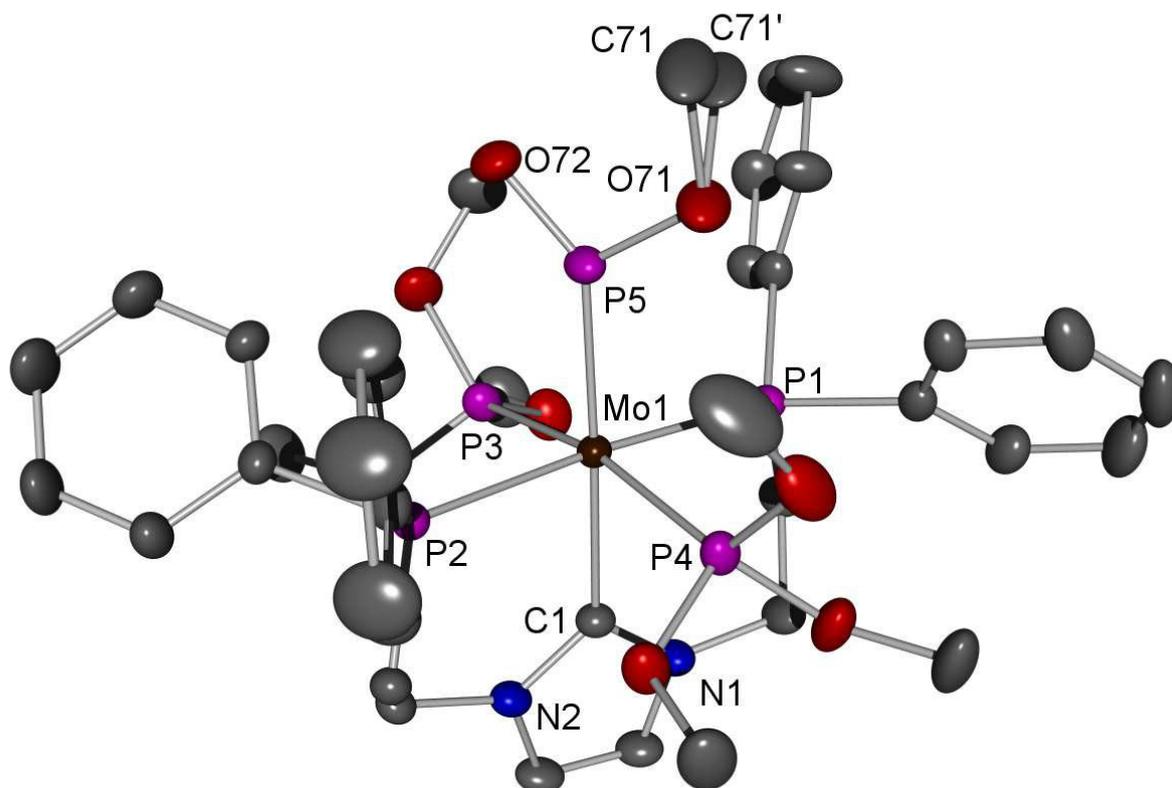


Abbildung 5.27.: Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**); die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Tabelle 5.7.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**).

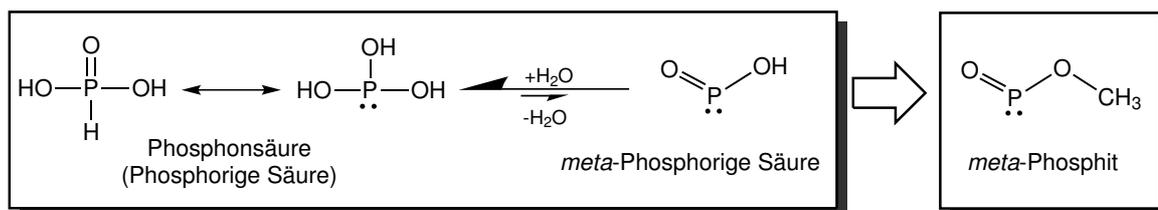
Mo(1)-P(5)	2.254(1)	Mo(1)-P(4)	2.3965(8)
Mo(1)-C(1)	2.261(3)	Mo(1)-P(1)	2.4527(8)
Mo(1)-P(3)	2.3964(8)	Mo(1)-P(2)	2.4551(8)
P(5)-O(72)	1.498(2)	O(71)-C(71')	1.38(3)
P(5)-O(71)	1.641(2)	O(71)-C(71)	1.53(3)
O(71)-P(5)-Mo(1)	119.787(13)	O(72)-P(5)-Mo(1)	136.582(14)
O(72)-P(5)-O(71)	103.62(12)		
P(5)-Mo(1)-C(1)	175.77(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	91.47(2)
P(5)-Mo(1)-P(3)	93.60(3)	P(4)-Mo(1)-P(1)	89.21(2)
C(1)-Mo(1)-P(3)	82.17(6)	P(5)-Mo(1)-P(2)	92.41(3)
P(5)-Mo(1)-P(4)	99.18(3)	C(1)-Mo(1)-P(2)	87.90(7)
C(1)-Mo(1)-P(4)	85.05(6)	P(3)-Mo(1)-P(2)	90.59(2)
P(5)-Mo(1)-P(1)	91.35(3)	P(1)-Mo(1)-P(2)	175.59(2)
C(1)-Mo(1)-P(1)	88.51(7)		

Tabelle 5.8.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  
[Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe)))] (**127**).

Identification code	felix113	
Empirical formula	C <sub>47</sub> H <sub>60</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>5</sub>	
Formula weight	1031.76	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 15.328(3) Å	α = 90°
	b = 19.553(4) Å	β = 104.79(3)°
	c = 17.021(3) Å	γ = 90°
Volume	4932.3(17) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.389 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.481 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2148	
Crystal size	0.05 x 0.07 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Θ-range for data collection	2.42 to 28.00°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 25, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	40072	
Independent reflections	11868 [R(int) = 0.0573]	
Completeness to Θ = 28.00°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11868 / 0 / 608	
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0891	
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.0975	
Largest diff. peak and hole	0.491 and -0.545 e.Å <sup>-3</sup>	

## Remarks:

All non-hydrogen atoms except the disordered C atoms of lower occupancy of the disordered benzene molecule were refined anisotropically. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max = 0.8602/0.9403). The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with  $U_{iso}(H) = 1.2 \cdot U_{eq}(C)$  (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The H atoms of one of the methyl groups are disordered and were refined using a split model with two different orientations rotated by 60°. One benzene molecule and one methoxy group is disordered and was refined using a split model. A second benzene molecule is located on a center of inversion..

Abbildung 5.28.: Formale Herleitung des *meta*-Phosphitliganden.

In der oktaedrischen Koordinationssphäre des Molybdäns befinden sich der meridional koordinierte PCP-Ligand (**26**), zwei Trimethylphosphitgruppen (**36**) und eine zusätzliche Phosphorspezies, welche in *trans*-Position zur NHC-Gruppe angeordnet ist. Neben dem Molybdänzentrum sind an das Phosphoratom P(5) ein Sauerstoffatom O(72) als auch eine Methoxygruppe gebunden. Von einem solchen Phosphorliganden mit der Formel PO(OMe) wurde in der Literatur bislang nicht berichtet, so dass Verbindung **127** das erste Beispiel einer neuen Ligandenklasse darstellt. Beim neuen Phosphorliganden handelt es sich um den Ester der *meta*-Phosphorigen Säure (s. Abb. 5.28), welche nur bei sehr hohen Temperaturen und niedrigen Drücken z.B. durch die Hydrolyse von  $\text{PCl}_3$  entsteht. In Gegenwart geringer Spuren von Wasser wandelt sich die *meta*-Phosphorige Säure überdies nahezu vollständig in einer Gleichgewichtsreaktion in Phosphonsäure (bzw. Phosphorige Säure) um. Derivate der *meta*-Phosphorigen Säure ließen sich bislang ebenfalls nur bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken darstellen und in einer Matrix bei tiefen Temperaturen isolieren.<sup>[16,183–185]</sup> Der hier erstmals dargestellte Ester hingegen ist bei Raumtemperatur stabil und kann als *meta*-Phosphit bezeichnet werden, er stellt überdies das erste mittels Einkristallstrukturanalyse untersuchte Derivat der *meta*-Phosphorigen Säure dar.

Ein Vergleich der Bindungslängen des *meta*-Phosphitliganden mit denen der übrigen Trimethylphosphitliganden zeigt, dass die Bindung zwischen Molybdän und dem neuem Phosphorliganden [Mo(1)-P(5)] mit 2.254(1) Å im Vergleich zu den übrigen Phosphitliganden [Mo(1)-P(3) und Mo(1)-P(4)] mit 2.3964(8) und 2.3965(8) Å deutlich verkürzt ist. Der verkürzte Bindungsabstand der Mo(1)-P(5)-Bindung lässt auf das Vorhandensein einer starken  $\pi$ -Rückbindung vom Molybdänzentrum zum P(5)-Phosphoratom und somit auf eine Doppelbindung zwischen den beiden Atomen schließen. Literaturbekannte Systeme mit einer Mo-P-Doppelbindung wie z.B. Molybdänkomplexe mit einem Phosphinidenoxid- zeigen im Vergleich zum *meta*-Phosphitliganden sehr ähnliche Mo-P-Bindungslängen in einem Bereich von 2.2–2.3 Å (s. Abb. 5.29).<sup>[186,187]</sup> Bei Phosphinidenliganden hingegen ist aufgrund ihrer ausgeprägten Mesomerie und dem somit verrin-

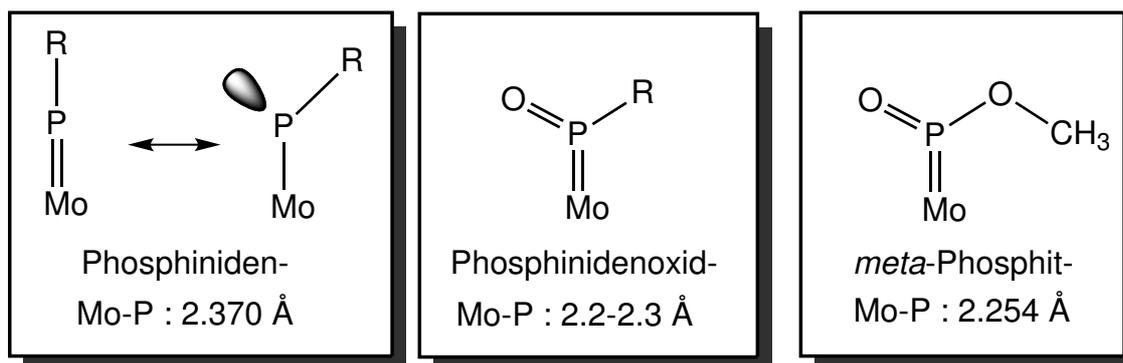


Abbildung 5.29.: Vergleich der Mo-P-Bindungslängen von Phosphiniden-, Phosphinidenoxid- und *meta*-Phosphitliganden. <sup>[186-188]</sup>

gerten Doppelbindungscharakter im Vergleich zu Verbindung **127** eine verlängerte Mo-P-Bindung von ca. 2.37 Å zu beobachten. <sup>[188]</sup>

Die Entstehung des *meta*-Phosphitliganden kann auf die starke Aktivierung durch die *trans*-ständige NHC-Gruppe zurückgeführt werden. Durch die stark erhöhte Elektronendichte im Phosphitliganden könnte es zum Bruch einer der Phosphor-Sauerstoffbindungen und somit zu einer Demethoxylierung kommen (s. Abb. 5.30). Die bei diesem Reaktionsschritt kationische Phosphorspezies kann durch eine erhöhte  $\pi$ -Rückbindung aus den Molybdän-d-Orbitalen teilweise stabilisiert werden. In einem zweiten Schritt würde sich mittels Demethylierung am Phosphorliganden durch das zuvor entstandene Methanolat der *meta*-Phosphit-Ligand als auch ein Äquivalent Dimethylether bilden. Bei einem solchen postulierten Reaktionsmechanismus kommt es zu keiner Änderung der Oxidationsstufen der beteiligten Atome; das Phosphoratom hat vor und nach der Reaktion die Oxidationszahl +III.

Der entstandene Ligand enthält formal eine P-O-Doppelbindung, jedoch können aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom mesomere Grenzstrukturen formuliert werden. Durch das Umklappen eines Elektronenpaares der P-O-Doppelbindung hin zum Sauerstoffatom kann es zur Bildung einer zwitterionischen Grenzstruktur kommen. Diese Grenzstruktur mit dem positiv geladenen Phosphoratom wird dabei durch das  $\pi$ -nichtbindende Carben und die resultierende erhöhte  $\pi$ -Rückbindung vom Molybdänzentrum zum *trans*-ständigen Phosphoratom stabilisiert. Obgleich die zwitterionische Grenzstruktur stabilisiert wird, wird für die Phosphor-Sauerstoff-Bindung [P(5)-O(72)] mit 1.498(2) Å eine verkürzte Bindungslänge und somit ein erhöhter Doppelbindungscharakter im Vergleich zur Phosphor-Sauerstoff-Bindung [P(5)-O(72), 1.641(2) Å] der Methoxygruppe beobachtet. Im Vergleich zu sonstigen Verbindungen der Struktur X-P=O

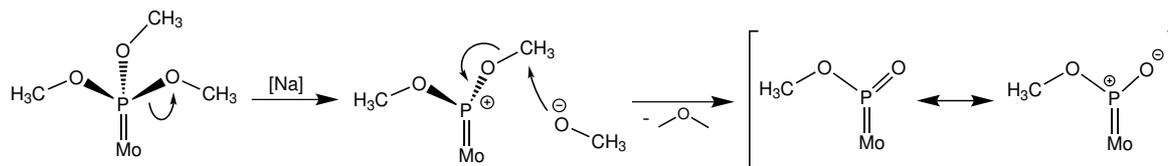


Abbildung 5.30.: Postulierter Mechanismus der Bildung und mesomere Grenzstrukturen des *meta*-Phosphitliganden.

(X = OH, F, Cl, Br) mit P-O-Bindungslängen von 1.454-1.462 Å ist die Phosphor-Sauerstoff-Bindung [P(5)-O(72)] des *meta*-Phosphitliganden mit 1.498(2) Å durch die Koordination an das Molybdänzentrum zusätzlich geweitet. <sup>[183]</sup>

Die Molybdän-Phosphit-Bindungslängen [Mo(1)-P(3) und Mo(1)-P(4)] unterscheiden sich mit 2.3964(8) und 2.3965(8) Å im Vergleich zum gemischten Phosphin/Phosphit-Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**) mit Bindungslängen von 2.3821(6) und 2.3980(6) Å nur unwesentlich. Bei den Bindungen zwischen dem Molybdänatom und den PPh<sub>2</sub>-Gruppen [Mo(1)-P(1) und Mo(1)-P(2)] ist mit 2.4527(8) und 2.4551(8) Å hingegen eine signifikante Verkürzung im Vergleich zum entsprechenden Molybdän(III)-Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) mit einer durchschnittlichen Molybdän-Phosphor-Bindungslänge von 2.5461 Å zu beobachten. Die kürzeren Molybdän-Phosphin-Bindungslängen im Molybdän(0)-Komplex **127** sind auf eine stärkere π-Rückbindung im Vergleich zum Molybdän(III)-System **104** zurückzuführen.

Die Molybdän-Kohlenstoff-Bindung [Mo(1)-C(1)] ist mit 2.261(3) Å in Verbindung **127** im Vergleich zu [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**, 2.180(7) Å) hingegen leicht aufgeweitet. Die größere Bindungslänge in Verbindung **127** ist mit einer geringeren Affinität der harten NHC-Gruppe zum verhältnismäßig weichen Mo(0)-Atom als zum härteren Mo(III)-Atom zu begründen. Diese Schlussfolgerung kann durch die Hinzunahme der nahezu identischen Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindungslänge des Triscarbonylkomplexes *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**) von 2.263(2) Å im Vergleich zu 2.261(3) Å in Verbindung **127** bestätigt werden.

### 5.4.3. DFT-Berechnungen zu [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))]

Um eine detaillierte Einstufung der Bindungseigenschaften des *meta*-Phosphitliganden in [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**) zu erhalten, wurde Verbindung **127** zusätzlich zur Einkristallstrukturanalyse mittels DFT-Rechnungen untersucht.

Die mittels DFT optimierte Struktur von **127** zeigt in den erhaltenen Bindungswinkeln eine hohe Übereinstimmung mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse (s. Tab. 5.9).

Tabelle 5.9.: Vergleich von berechneten und gemessenen Bindungslängen (Å) und -winkeln (°) von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**).

	gemessen	berechnet
Mo-C <sub>NHC</sub>	2.261(3)	2.297
Mo-P <sub>meta-Phosphit</sub>	2.254(1)	2.308
Mo-P <sub>PCP</sub>	2.4527(8)/2.4551(8)	2.489/2.496
Mo-P <sub>Phosphit</sub>	2.3964(8)/2.3965(8)	2.420/2.421
P=O	1.498(2)	1.510
P-O	1.641(2)	1.676
Mo-P=O	136.58(2)	134.440
Mo-P-O	119.78(2)	120.910
O=P-O	103.6(2)	104.646
C <sub>NHC</sub> -Mo-P <sub>meta-Phosphit</sub>	175.77(6)	176.216
P <sub>Phosphit</sub> -Mo-P <sub>meta-Phosphit</sub> -O	∅ = 28.9	∅ = 27.9

Die Werte für die berechneten Bindungslängen hingegen sind im Vergleich zu den experimentellen Daten kontinuierlich größer, es lassen sich dennoch die oben beschriebenen Trends in den Mo-P-Bindungslängen bestätigen. So ist auch in der optimierten Struktur von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) die Bindung zwischen dem Molybdänatom und dem Phosphoratom des *meta*-Phosphitliganden mit 2.308 Å im Vergleich zu den übrigen Molybdän-Phosphor-Bindungen (2.420-2.496 Å) signifikant verkürzt. Auch die optimierte Struktur von Verbindung **127** lässt somit auf einen verstärkten  $\pi$ -Charakter der Molybdän-*meta*-Phosphit-Bindung schließen.

Die Molekülorbitalplots von **127** zeigen, dass der *meta*-Phosphit- im Vergleich zu einem Phosphit-, Phosphin- und NHC-Ligand als sehr schwacher  $\sigma$ -Donor aufgefasst werden kann. Das *meta*-Phosphit doniert dabei in das leere  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Molybdänatoms (s. Abb. 5.31).

Da aus der Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **127** eine verkürzte Mo-P-Bindung für den PO(OMe)-Liganden abzulesen ist, ist überdies die eventuelle Anwesenheit einer  $\pi$ -Rückbindung aus den d-Orbitalen des Molybdänatoms hin zum *meta*-Phosphit von besonderem Interesse. Die Molekülorbitalplots zeigen, dass sowohl aus dem Mo- $d_{xy}$ - als auch aus dem Mo- $d_{yz}$ -Orbital eine  $\pi$ -Rückbindung in die unbesetzten  $\pi$ -Orbitale des koordinierten Phosphoratoms stattfindet. Die  $\pi$ -Rückbindung aus zwei Molybdän-d-Orbitalen ist durch eine Verdrillung der *meta*-Phosphit-Gruppe gegen die P<sub>Phosphit</sub>-C<sub>NHC</sub>-P<sub>Phosphit</sub>-Ebene um 27.9° (bzw. 28.9° nach den Daten der Einkristallstrukturanalyse) möglich. Aufgrund der ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung besitzt die Mo-P-Bindung einen starken Doppelbindungscharakter und die Elektronendichte am koor-

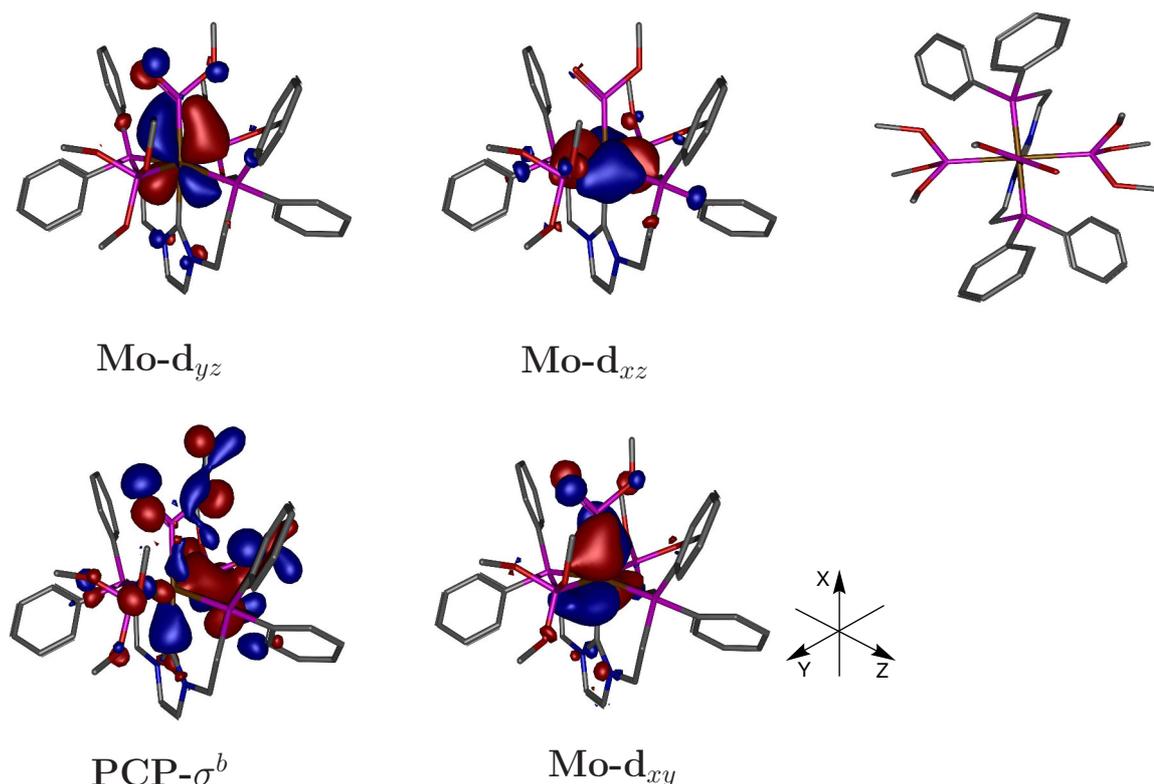


Abbildung 5.31.: Molekülorbitale (PCP- $\sigma^b$ , Mo- $d_{xy}$ , Mo- $d_{yz}$  und Mo- $d_{xz}$ ) und optimierte Struktur mit Sicht entlang der x-Achse (oben rechts) von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**).

dinierten Phosphoratom ist deutlich erhöht. Die  $\pi$ -Rückbindung geschieht überdies in die P-O-antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des *meta*-Phosphits, was die leichte Aufweitung der P-O-Bindungslängen erklärt.

Das hohe Maß an  $\pi$ -Rückbindung kann mit der Anwesenheit des *trans*-ständigen NHCs begründet werden. Im Einklang mit sämtlichen zuvor dargestellten Molybdän-Komplexen mit NHC-haltigen Liganden, kann der NHC-Donor auch in Verbindung **127** als reiner  $\sigma$ -Donor aufgefasst werden. Die NHC-Gruppe doniert dabei ebenfalls in das unbesetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Molybdänzentrums. Eine  $\pi$ -Rückbindung aus den besetzten Molybdän-d-Orbitalen ist, im Gegensatz zu den Phosphin- und Phosphitgruppen, für das NHC nicht zu beobachten, so dass für das *meta*-Phosphit eine erhöhte  $\pi$ -Rückbindungskapazität zur Verfügung steht.

#### 5.4.4. Schwingungsspektroskopie von [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))]

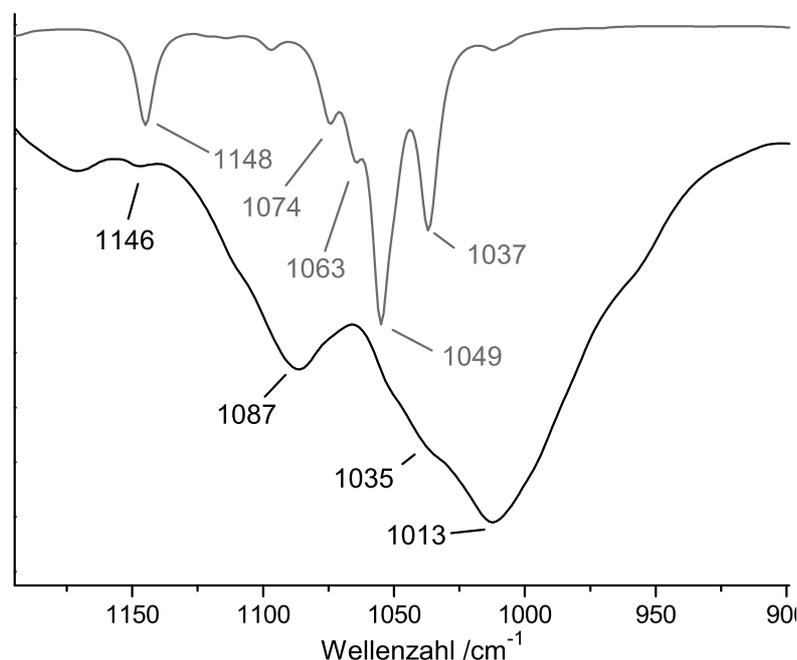


Abbildung 5.32.: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) IR-Spektrum des Komplexes [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**) in einem Bereich von 1250-900 cm<sup>-1</sup>.

Anhand eines Vergleichs des berechneten und gemessenen IR-Spektrums von Verbindung **127** konnten die PO- und CO-Streckschwingungen der Trimethylphosphitliganden als auch die PO-Streckschwingung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms im *meta*-Phosphitliganden zugeordnet werden (s. Abb. 5.32). Die berechneten Daten zeigen drei kombinierte P-O-Streckschwingungen der Trimethylphosphitgruppen in einem Bereich von 1037-1034 cm<sup>-1</sup>. Im gemessenen Spektrum sind die entsprechenden Signale bei 1013 und 1035 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Für die Sauerstoff-Streckschwingungen mit dem leichteren Kohlenstoffatom erscheinen in einem Bereich von 1074-1049 cm<sup>-1</sup> fünf kombinierte Schwingungen. Die CO-Schwingungen sind im experimentellen Spektrum dem verbreiterten Signal bei 1087 cm<sup>-1</sup> zuzuordnen. Von besonderem Interesse ist die PO-Schwingung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms im *meta*-Phosphitliganden. Die DFT-Rechnungen geben für diese Schwingung eine Lage von 1148 cm<sup>-1</sup> an. Die PO-Schwingung wurde im gemessenen Spektrum dem Signal bei 1146 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Die PO-Streckschwingung des *meta*-Phosphits ist somit im Vergleich zum freien OPCL-Molekül mit einer PO-Streckschwingungsfrequenz von 1263 cm<sup>-1</sup> deutlich zu höherer

Aktivierung verschoben, was durch die  $\pi$ -Rückbindung aus den Molybdän-d-Orbitalen in die antibindenden  $\pi^*$ -PO-Orbitale begründet werden kann. [184]

#### 5.4.5. NMR-Spektroskopie von [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))]

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt, dass bei der Reduktionsreaktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) ein Produktgemisch erhalten wurde. Das Spektrum beinhaltet drei Signalsätze für das Hauptprodukt [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**, s. Abb. 5.33, rote Kästen) als auch zwei Signalsätze eines Nebenprodukts mit einem Anteil von 7 % (blaue Kästen).

Für die Phosphingruppen des PCP-Liganden im Hauptprodukt **127** wird ein doppeltes Triplett bei 33.8 ppm erhalten. Die Arylphosphingruppen koppeln dabei mit 33.4 Hz zu den *cis*-ständigen Trimethylphosphitgruppen in der Ebene und mit 41.9 Hz zur *meta*-Phosphit-Gruppe, welche sich in *trans*-Stellung zur NHC-Einheit befindet. Die äquatorialen Phosphitgruppen ergeben bei 166.3 ppm ebenfalls ein doppeltes Triplett. Auch aus diesem Signalsatz werden Kopplungskonstanten von 33.4 Hz zu den Phosphinen und 41.9 Hz zum übrigen Phosphorliganden erhalten. Da sämtliche äquatorialen <sup>31</sup>P-Kerne mit der gleichen Kopplungskonstante zum axialen <sup>31</sup>P-Kern koppeln, reduziert sich das Signal für das *trans* zum NHC ständigen *meta*-Phosphit von einem Triplett vom Triplett zu einem *pseudo*-Pentett mit einer Kopplungskonstante von 41.9 Hz (s. Abb. 5.33).

Die Koordination der NHC-Gruppe konnte mittels eines <sup>13</sup>C-HMBC-Spektrums eindeutig nachgewiesen werden (s. Abb. 5.34). Im gemessenen Spektrum von Verbindung **127** kann ein Signal bei 193.9 (<sup>13</sup>C) bzw. 6.15 ppm (<sup>1</sup>H) identifiziert werden, welches der Kopplung zwischen dem koordinierten Carbenkohlenstoff und den Imidazol-Backboneprotonen entspricht. Im eindimensionalen <sup>13</sup>C-Spektrum konnte das entsprechende Signal des quartären Carbenkohlenstoffatoms trotz erhöhter Messzeit nicht eindeutig identifiziert werden. Der Grund hierfür ist in der Aufspaltung des Signals zu einem erwarteten 18-Linien-Signal (dtt) und der damit verbundenen geringeren Signalintensität zu finden.

Das mit 7 % enthaltene Nebenprodukt konnte ebenfalls mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Für dieses Nebenprodukt werden zwei doppelte Triplets bei 163.5 und 28.8 ppm erhalten. Die Signalstruktur deutet auf eine ähnliche Verbindung wie [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**) jedoch ohne einen *meta*-Phosphitliganden hin. Eine Möglichkeit ist folglich, dass es sich bei dem Nebenprodukt um den Distickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**) handelt. Eine nähere Untersuchung war jedoch aufgrund des geringen Anteils des Nebenprodukts nicht möglich.

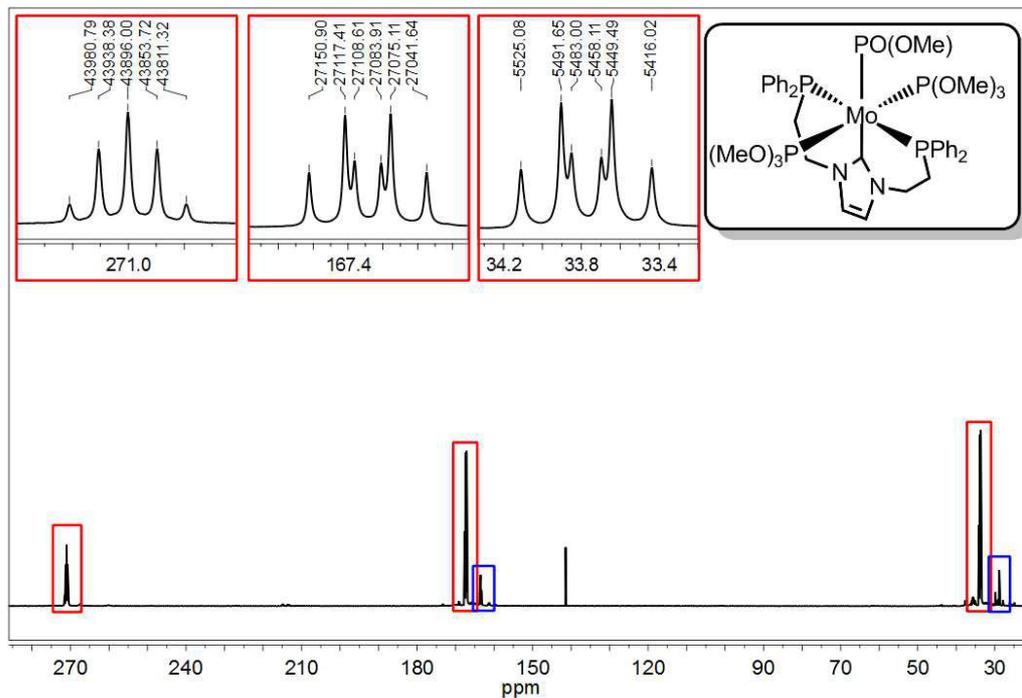


Abbildung 5.33.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**, rot) mit Verunreinigungen von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**, blau).

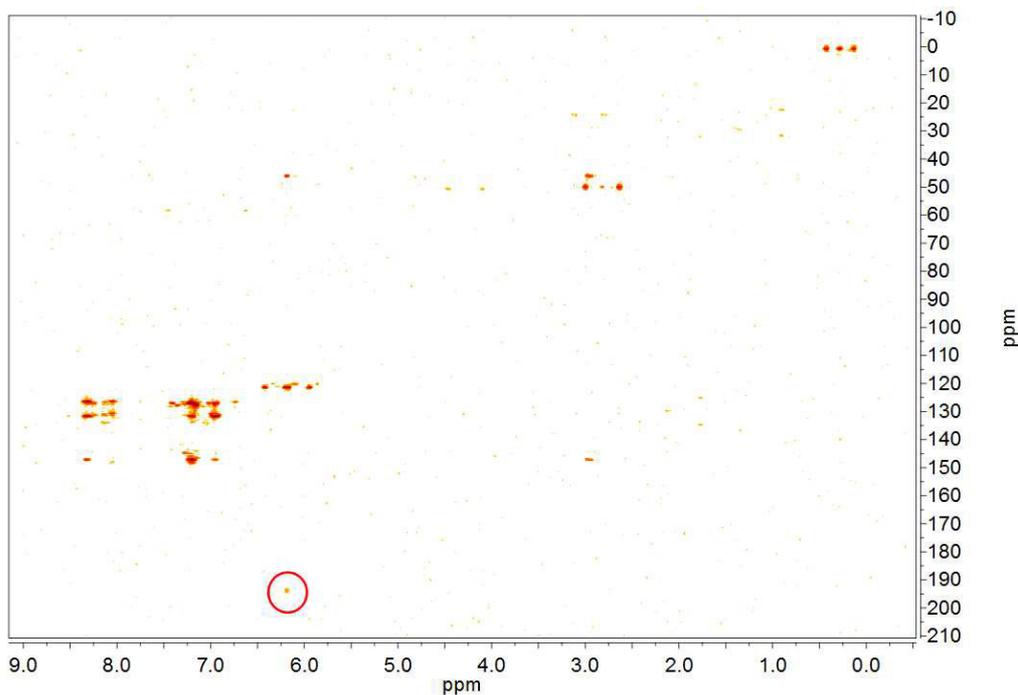


Abbildung 5.34.:  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**). Das Signal für das koordinierte NHC-Kohlenstoffatom ist mit einem roten Kreis markiert.

Durch die Erhöhung des Trimethylphosphit-Anteils während der Natriumamalgamreduktion konnte in einem weiteren Ansatz der *meta*-Phosphit-Komplex (**127**) in Reinform erhalten werden.

#### 5.4.6. Natriumamalgamreduktion mit einem Mangel an Trimethylphosphit

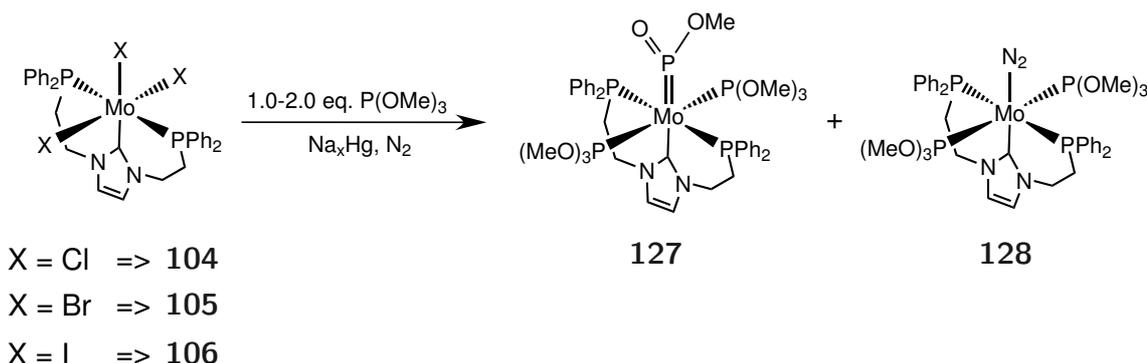


Abbildung 5.35.: Natriumamalgamreduktion von **104-106** unter Zugabe von Trimethylphosphit (**36**).

Um den bislang geringen Anteil des möglicherweise entstandenen Molybdän(0)-Distickstoffkomplexes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) im Produktgemisch zu erhöhen, wurden Natriumamalgamreduktionen mit geringeren Anteilen (1.0-2.0 Äquiv.) an Trimethylphosphit (**36**) sowohl mit  $[\text{MoBr}_3(\text{PCP})]$  (**105**) als auch mit  $[\text{MoI}_3(\text{PCP})]$  (**106**) als Metallvorstufen durchgeführt (s. Abb. 5.35).

Obleich geringere Anteile an Trimethylphosphit (**36**) für die Natriumamalgamreduktionen eingesetzt wurden, wurde die Bildung von Verbindung **128** stets von der Bildung des *meta*-Phosphit-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$  (**127**) begleitet. Das beste Verhältnis der Produkte zugunsten des vermeintlichen  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** konnte durch den Einsatz von  $[\text{Mo}(\text{Cl})_3(\text{PCP})]$  (**104**) in Verbindung mit 1.4 Äquiv. Trimethylphosphit (**36**) erreicht werden (s. NMR-Spektroskopie, Kap. 5.4.8). Geringere Mengen an Trimethylphosphit (**36**) führten lediglich zu einer verringerten Ausbeute ohne Änderung der Produktverhältnisse. Im Gegensatz zu den zuvor synthetisierten NHC-haltigen  $\text{N}_2$ -Komplexen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**116**) und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{dmpm})]$  (**117**) wurde für die synthetisierte Verbindung **128** eine deutlich erhöhte thermische Stabilität beobachtet, was eine eingehendere spektroskopische Untersuchung erlaubte.

### 5.4.7. Schwingungsspektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

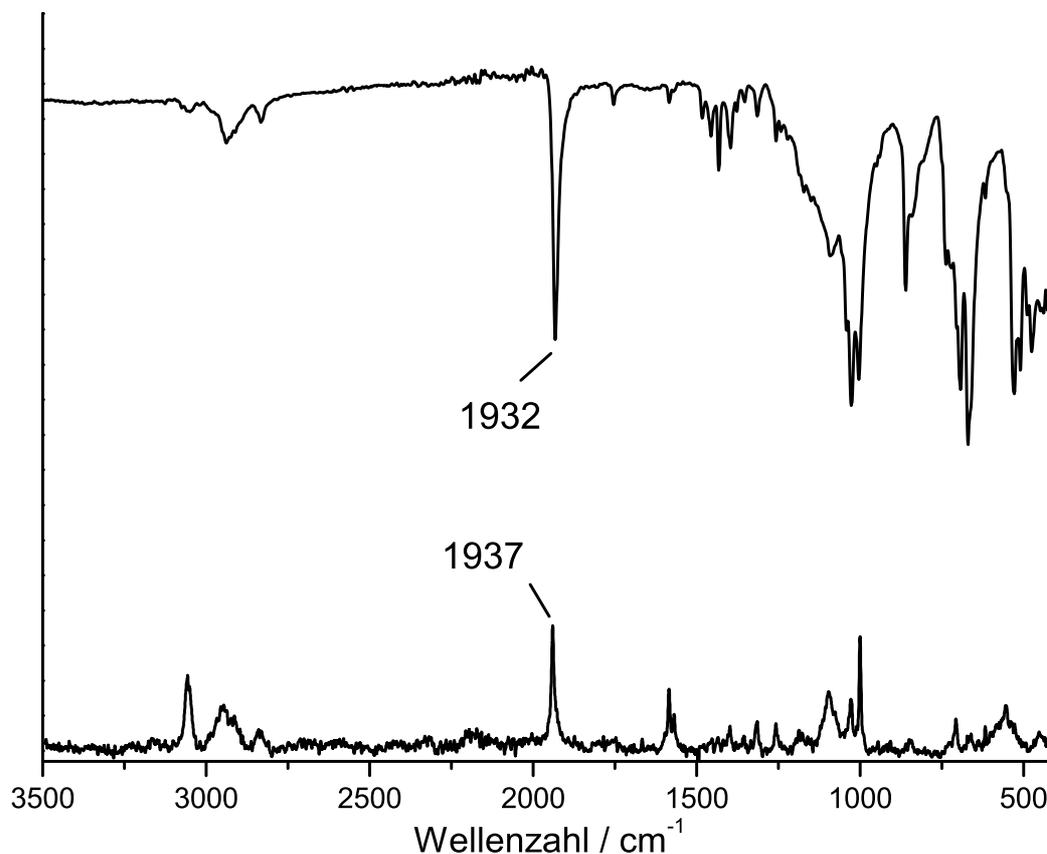


Abbildung 5.36.: IR- und Raman-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**).

In den Schwingungsspektren von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**) ist im Bereich der N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenzen lediglich ein Signal bei 1932 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum bzw. 1937 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum zu beobachten (s. Abb. 5.36). Die Existenz von nur einem Signal im N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbereich weist eindeutig auf die Entstehung eines Komplexes mit lediglich einem koordinierten Distickstoffliganden hin und steht somit im Einklang mit der Schlussfolgerung, dass es sich bei dem Produkt um den gewünschten Distickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**) handeln muss.

Durch das Einführen der Trimethylphosphitcoliganden (**36**) wurde die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden im Vergleich zu den zuvor dargestellten NHC/Phosphin-Komplexen [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**,  $\tilde{\nu}_{NN} = 1876$  cm<sup>-1</sup>) und [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**,  $\tilde{\nu}_{NN} = 1881$  cm<sup>-1</sup>) erwartungsgemäß deutlich verringert. Ein zusätzlicher Vergleich zu reinen Alkylphosphinsystemen wie dem Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(Si(PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)(dmpm)] mit einer

$\text{N}_2$ -Streckschwingungsfrequenz von  $1943\text{ cm}^{-1}$  zeigt allerdings, dass im neu synthetisierten Distickstoff-Komplex **128** mit  $1932\text{ cm}^{-1}$  noch immer eine verhältnismäßig starke Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden erfolgt.<sup>[88]</sup>

Die vergleichsweise starke Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden trotz der Gegenwart der wenig aktivierenden Phosphitcoliganden bestätigt die Annahme, dass auch im Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) die NHC-Einheit in *trans*-Position zum Distickstoffliganden angeordnet ist.

#### 5.4.8. NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

Anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums lässt sich zeigen, dass durch den Einsatz von 1.4 Äquiv. Trimethylphosphit (**36**) bei der Natriumamalgamreduktion nun der Distickstoffkomplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) mit 60 % nun als Hauptbestandteil im Produktgemisch vorliegt. Verbindung **128** gibt im entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Triplett bei 163.4 ppm und 28.7 ppm. Das stark ins Tieffeld verschobene Signal entspricht dabei den koordinierten Phosphitgruppen. Aus der Signalstruktur lässt sich folgern, dass der PCP-Ligand (**26**) meridional an das Molybdänzentrum koordiniert sein muss. Bei einer facialen Koordination stünden die Arylphosphingruppen in *cis*-Position zueinander und würden in Verbindung mit den trimethylphosphiten zu einem AA'XX'-Spektrum aufspalten. Im  $\text{N}_2$ -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) koppeln die Phosphit- mit den Phosphineinheiten mit einer *cis*-Kopplungskonstante von 31.7 Hz. Für den als Nebenprodukt entstandenen *meta*-Phosphit-Komplex (**127**) wird das gleiche Spektrum wie in vorherigen Ansätzen erhalten (s. Kap. 5.4.5).

Im entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum des Produktgemisches kann durch den höheren Anteil des Distickstoffkomplexes **128** ein zusätzliches Signal im Bereich von koordinierten NHCs beobachtet werden (s. Abb. 5.38). Das  $^{13}\text{C}$ -Signal des koordinierten Carbenkohlenstoffatoms im  $\text{N}_2$ -Komplex **128** ist im Vergleich zum *meta*-Phosphit-Komplex **127** geringfügig ins Tieffeld verschoben und findet sich bei 199.1 ppm. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms konnte durch die Kopplung zu den Backboneprotonen des NHC-Rings mit einem  $^1\text{H}$ -Shift von 6.10 ppm identifiziert werden. Auch im Falle des  $\text{N}_2$ -Komplexes konnte das Signal des quartären Carbenkohlenstoffatoms im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -Spektrum trotz verlängerter Messzeit nicht eindeutig identifiziert werden.

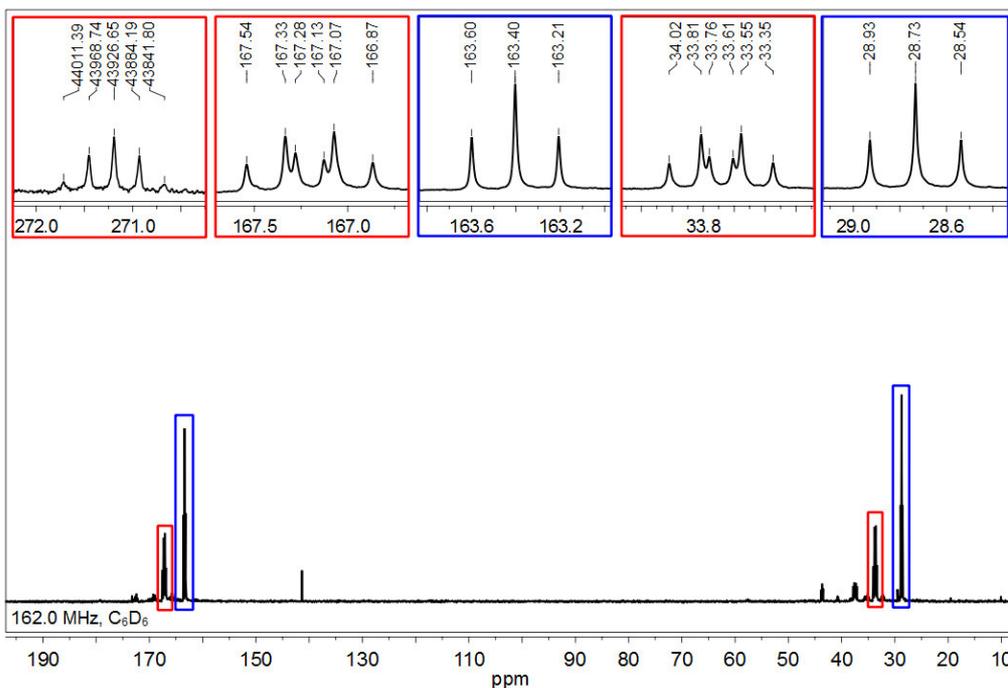


Abbildung 5.37.: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eines Gemisches von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**, blau) mit [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**127**, rot).

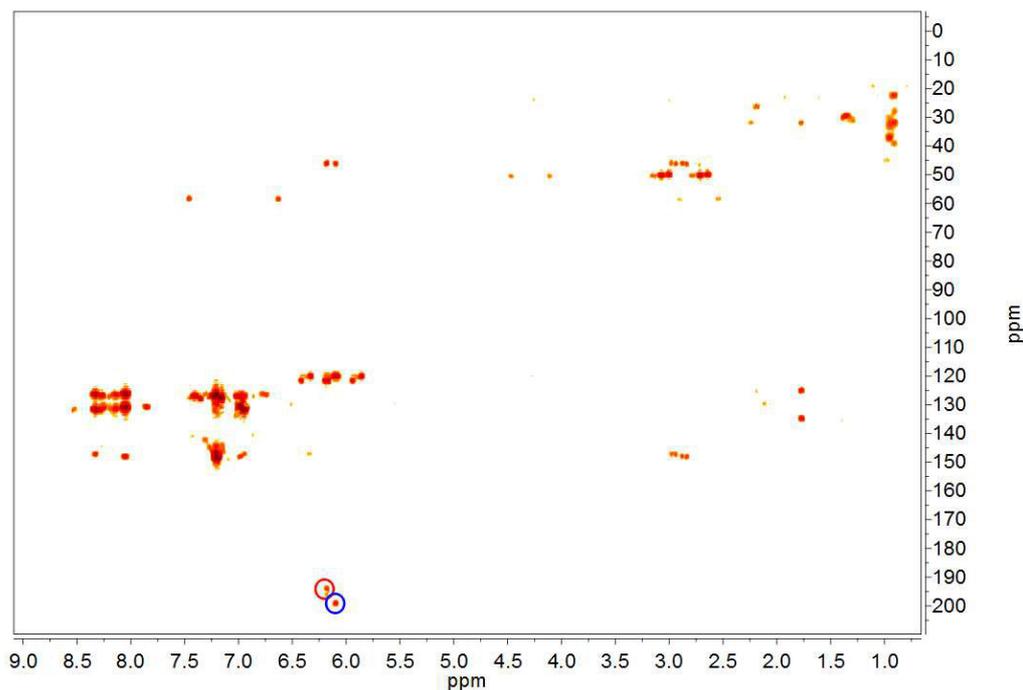


Abbildung 5.38.: <sup>13</sup>C-HMBC-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**, blau) und [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**127**, rot), das Signal für das koordinierte NHC-Kohlenstoffatom ist jeweils mit einem Kreis markiert.

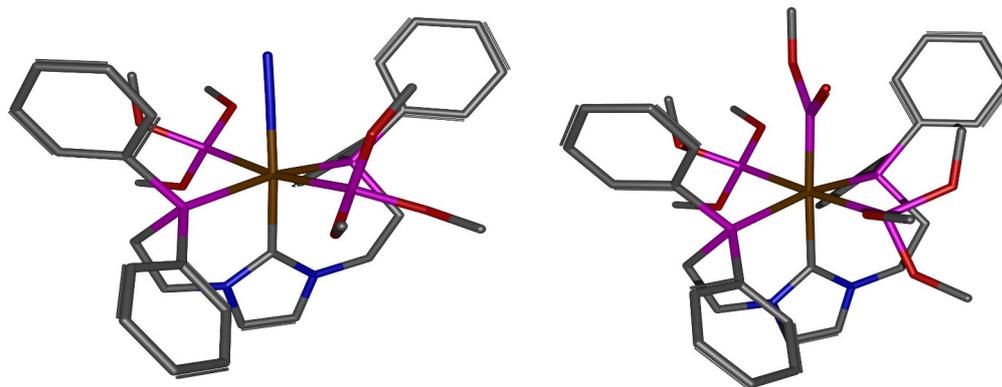
5.4.9. DFT-Rechnungen zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ 

Abbildung 5.39.: Optimierte Struktur von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**, links) und  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**, rechts).

Tabelle 5.10.: Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) der optimierten Struktur von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**).

N-N	1.127	Mo-N	2.043
Mo-P <sub>PCP</sub>	2.469/2.475	Mo-P <sub>Phosphit</sub>	2.409/2.409
Mo-C <sub>NHC</sub>	2.279		
C-Mo-N	175.983	P <sub>PCP</sub> -Mo-P <sub>PCP</sub>	169.157
P <sub>Phosphit</sub> -Mo-P <sub>Phosphit</sub>	169.175		

Um die Gründe für die erhöhte Stabilität des phosphithaltigen  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** gegenüber den zuvor dargestellten Phosphin/NHC-Komplexen **116** und **117** zu identifizieren, wurden Strukturoptimierungen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen **128** und **127** durchgeführt (s. Abb. 5.39). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Verbindung **128** sind in Tabelle 5.10 und für **127** in Tabelle 5.9 aufgelistet.

In der optimierten Struktur des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** wird im Gegensatz zum vorher dargestellten  $\text{N}_2$ -Komplex mit Phosphincoliganden  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**116**) nur eine geringe Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre durch die Coliganden beobachtet. Der geringe sterische Anspruch der Trimethylphosphit-Liganden (**36**) ist neben den weniger donierenden Eigenschaften der Phosphite folglich ein Grund für die erhöhte thermische Stabilität von **128** im Vergleich zum Phosphinkomplex **116**.

Eine Betrachtung der Molekülorbitalplots zeigt, dass, im Einklang mit den zuvor dargestellten Carbonyl- und Distickstoff-Komplexen mit Phosphin-Coliganden, die NHC-Einheit in  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) als reiner  $\sigma$ -Donor aufgefasst werden kann.

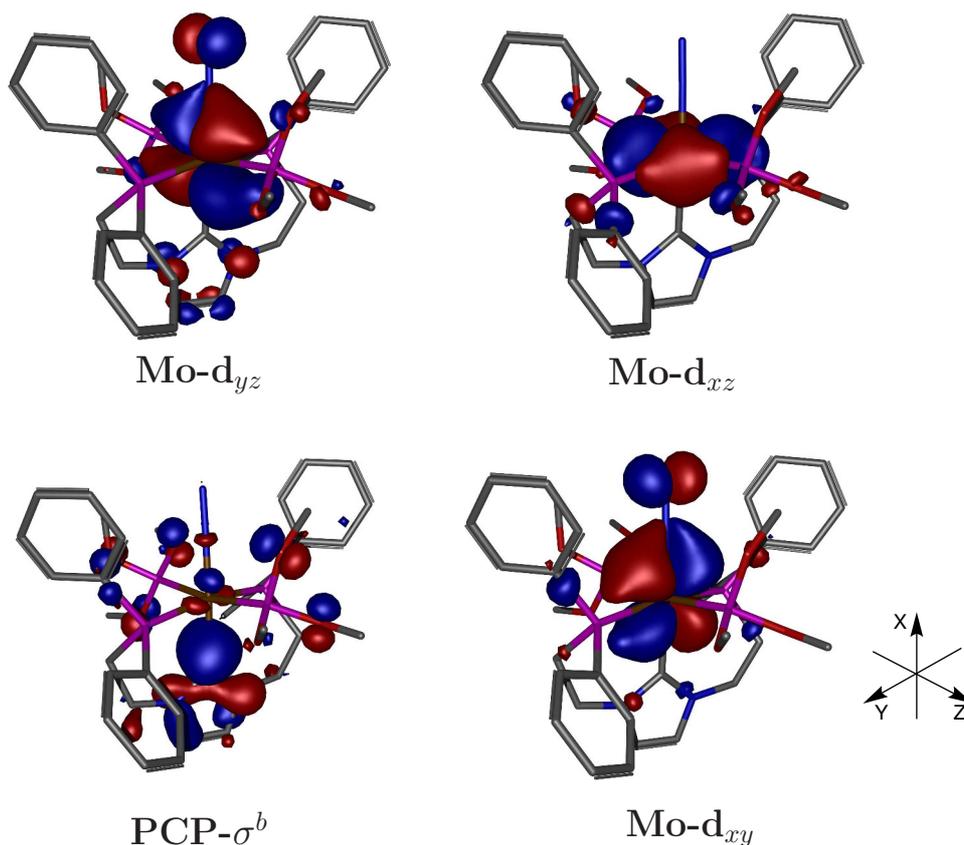


Abbildung 5.40.: Molekülorbitale (PCP- $\sigma^b$ , Mo- $d_{xy}$ , Mo- $d_{yz}$  und Mo- $d_{xz}$ ) von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**).

(s. Abb. 5.40). Das NHC doniert dabei in das leere  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Molybdäns. Die Abwesenheit von  $\pi$ -Rückbindungsbeiträgen vom Molybdänzentrum zur NHC-Einheit ist überdies der Grund, dass der  $\pi$ -akzeptierende  $\text{N}_2$ -Ligand stets in *trans*-Position zur NHC-Einheit angeordnet ist. Ebenso wie beim *meta*-Phosphit-Komplex **127** findet im  $\text{N}_2$ -Komplex eine Rückbindung sowohl aus dem Mo- $d_{xy}$ - als auch aus dem Mo- $d_{yz}$ -Orbital in die  $\pi^*$ -Orbitale des  $\text{N}_2$ -Liganden statt.

Obleich die Bildung von  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) thermodynamisch begünstigt scheint, konnten in *relaxed scan* Messungen keine Abweichungen vom Morse-Potential für **127** oder den Distickstoffkomplex **128** beim Verlauf des elektronischen Potentials in Abhängigkeit vom Mo-N- bzw. Mo-P-Bindungsabstand beobachtet werden. Im Einklang mit den Untersuchungen mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR ist folglich nicht davon auszugehen, dass sich die gebildeten Produkte **128** ineinander **127** umwandeln, sondern dass das Produktverhältnis alleine von den Reaktionsbedingungen während der Natriumamalgamreduktion abhängt.

### 5.4.10. Natriumamalgamreduktion unter Zugabe sonstiger Phosphitliganden

Um die Bildung eines *meta*-Phosphit-Komplexes zu unterdrücken und somit den Anteil des Distickstoff-Komplexes zu erhöhen, wurden neben Trimethylphosphit (**36**) weitere Phosphite (s. Abb. 5.25) als Coliganden für die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) getestet. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvollerer Liganden kann die räumliche Abschirmung des Molybdänzentrums erhöht und somit unerwünschte Nebenreaktionen vermindert werden. Der Einsatz von bidentaten Coliganden begünstigt überdies eine faciale Koordination des PCP-Liganden (**26**) und könnte zu einer erhöhten thermodynamischen Stabilität der Produkte führen.

Als erstes wurden die im Vergleich zu Trimethylphosphit (**36**) sterisch anspruchsvolleren Phosphitliganden Triphenyl- (**125**) und Triisopropylphosphit (**37**) hinsichtlich einer Umsetzung mit  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) getestet. Die Natriumamalgamreduktion erfolgte unter analogen Bedingungen wie die Umsetzungen mit Trimethylphosphit (**36**) und unter Einsatz unterschiedlicher Äquiv. an Phosphit (1.4-2.2 Äquiv.). Bei den durchgeführten Reaktionen konnte jedoch weder ein Distickstoff- noch ein *meta*-Phosphit-Komplex im Rohprodukt detektiert werden. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der gesteigerte sterische Anspruch der Phosphit-Liganden **125** und **37** der Bildung eines stabilen  $\text{N}_2$ -Komplexes im Wege steht.

Um den Chelateffekt und somit die thermische Stabilität eines potentiellen Distickstoffkomplexen zu erhöhen, wurden überdies die zweizähligen Liganden 1,2-bis(Dimethoxyphosphino)ethan (PomPom, **38**) und Tetraethylpyrophosphit (POP, **126**) hinsichtlich der Bildung von  $\text{N}_2$ -Komplexen untersucht. Zweizählige Liganden bieten den Vorteil, dass sie eine faciale Koordination von Pinzetten-Liganden begünstigen. Anhand der zweizähligen Liganden könnte folglich untersucht werden, ob eine faciale Koordination des PCP-Liganden (**26**) zu einer vorteilhaften Änderung der sterischen oder elektronischen Eigenschaften der Zielverbindungen führt.

Trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsbedingungen konnten auch für die zweizähligen Phosphit-Liganden **38** und **126** keine  $\text{N}_2$ - oder *meta*-Phosphit-Komplexe detektiert werden. Da vor allem der POP-Ligand (**126**) einen sehr geringen sterischen Anspruch aufweist, ist davon auszugehen, dass sterische Faktoren nicht die Hauptursache für die ausbleibende Bildung definierbarer Produkte darstellen können. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die hohe Aktivierung durch das koordinierte NHC zu einer Zersetzung der Phosphitliganden führt.

Aufgrund einer möglichen Zersetzung der Phosphitcoliganden bestand eine weitere Strategie im Einsatz des weniger aktivierenden benzimidazolbasierten Pinzetten-Liganden DMBenzPCP (**107**). Umsetzungen der Molybdän(III)Trihalogenido-Vorstufe  $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**108**) erfolgten unter Einsatz von Trimethyl- (**36**) als auch Triphenylphosphit (**125**). Auch bei diesen Reaktionen konnte kein identifizierbares Produkt isoliert werden. Die ausbleibende Bildung der gewünschten Komplexe aus der benzimidazolbasierten Vorstufe **108** und das Ausbleiben einer erfolgreichen Umsetzung mit den Molybdän(0)-Distickstoffvorstufen **111-113** (s. Kap. 5.2.5) sprechen für eine geringere Affinität der benzimidazolbasierten NHC-Liganden zu Molybdän(0) im Vergleich zu ihren imidazolbasierten Gegenstücken.

#### 5.4.11. Derivatisierungsversuche von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

##### Zugabe von Trimethylphosphit

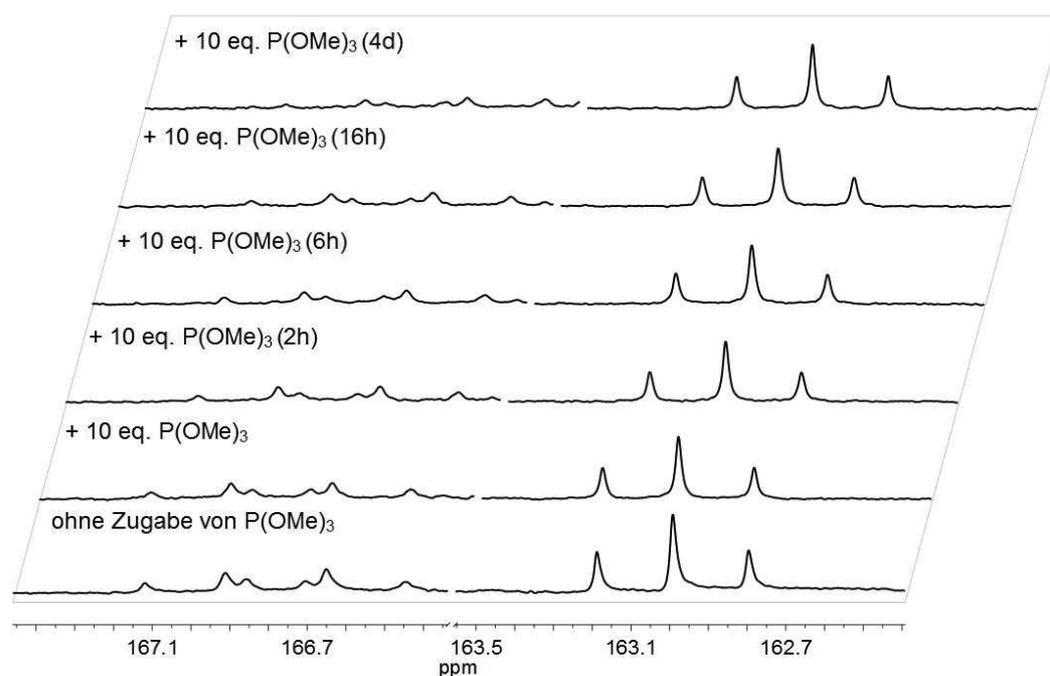


Abbildung 5.41.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**, rechts) und  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**, links) mit Trimethylphosphit (**36**).

Zur Klärung der Fragestellung, ob die Gegenwart des stark aktivierenden NHC-Liganden oder die Gegenwart von Natriumamalgam für die Entstehung des *meta*-Phosphit-

Liganden verantwortlich ist, wurde der  $N_2$ -Komplex  $[Mo(N_2)(PCP)(P(OMe)_3)_2]$  (**128**) hinsichtlich einer Reaktion mit Trimethylphosphit (**36**) untersucht. Hierzu wurde ein Gemisch des  $N_2$ -Komplexes **128** und des *meta*-Phosphit-Komplexes **127** mit ca. zehn Äquiv. Trimethylphosphit **36** versetzt und die Reaktionsmischung mittels zeitabhängiger  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

Die zeitabhängigen  $^{31}P$ -NMR-Spektren (s. Abb. 5.41) zeigen, dass sich das Verhältnis von  $N_2$ -Komplex **128** zu *meta*-Phosphit-Komplex **127** durch Zugabe von Trimethylphosphit (**36**) innerhalb von vier Tagen nicht ändert. Die Spektren zeigen lediglich eine kontinuierliche Linienverbreiterung, was auf eine langsame Zersetzung der Probe hindeutet.

Die Untersuchungen in Lösung führen zu der Schlussfolgerung, dass keine Umwandlung der Verbindungen **128** und **127** ineinander stattfindet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den *relaxed scan* DFT-Untersuchungen der Verbindungen **128** und **127** (s. Kap. 5.4.9). Die Tatsache, dass die Entstehung des *meta*-Phosphit-Komplexes **127** im Laufe der Natriumamalgamreduktion stattfinden muss, bekräftigt den in Abbildung 5.30 postulierten Reaktionsmechanismus. Um eine zusätzlich zur Natriumamalgamreduktion vorhandene Notwendigkeit des NHC-Liganden bei der Entstehung des *meta*-Phosphit-Liganden nachzuweisen, wurden weitere Untersuchungen mit dem Phosphinliganden dpepp **39** durchgeführt (s. Kap. 5.4.12).

### Reaktivität gegenüber Brønstedt-Säuren

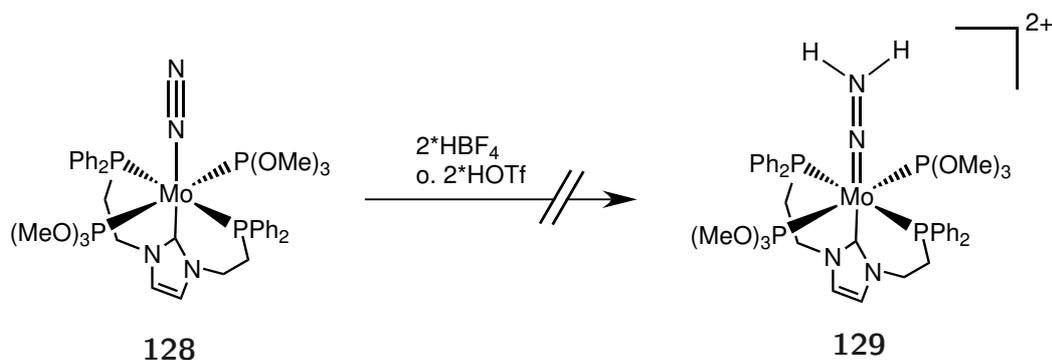


Abbildung 5.42.: Reaktionsgleichung der versuchten Protonierung von  $[Mo(N_2)(PCP)(P(OMe)_3)_2]$  (**128**).

In Hinblick auf die synthetische Stickstofffixierung ist die Derivatisierung des Distickstoff-Liganden in Verbindung **128** von besonderem Interesse. Vor allem die Darstellung von Intermediaten eines möglichen katalytischen Zyklus würde weitere Informationen

zur Rolle eines Kohlenstoffatoms in der synthetischen als auch biologischen Stickstofffixierung beitragen. So könnte die Zugabe von starken Säuren zum Distickstoff-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) z.B. zur Entstehung des entsprechenden Hydrazido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^{2+}$  (**129**) führen (s. Abb. 5.42).

Im Falle des dargestellten Distickstoff-Komplexes **128** wurde die Derivatisierbarkeit des  $\text{N}_2$ -Liganden als erstes durch Zugabe der Säuren Trifluormethansulfonsäure ( $\text{HOTf}$ ) und Tetrafluorborsäure ( $\text{HBF}_4$ ) getestet. Die Umsetzungen wurden dabei mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und die Produkte weiterhin mittels IR-Spektroskopie untersucht.

In sämtlichen Protonierungsexperimenten ist jedoch in den Schwingungsspektren lediglich das Verschwinden des Signals für die NN-Streckschwingung ohne das Entstehen entsprechender Signale im Bereich der NH-Schwingungen zu beobachten. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren ist überdies das Verschwinden der zwei Triplett-Signale des Ausgangsproduktes **128** als auch das Entstehen unzähliger Signale im Bereich von 0-60 ppm ohne eine erkennbare höhere Signalstruktur zu beobachten. Die Beobachtungen aus den Schwingungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen eindeutig eine Zersetzung von **128** ohne die Entstehung identifizierbarer Produkte. Eine mögliche Ursache hierfür besteht in erster Linie in der Protonierung der Phosphit-Coliganden, was zu einer Dekoordination dieser Liganden und somit zu einer Zersetzung des Komplexes **128** führt. Die Vermutung wird durch das Verschwinden von Signalen im Bereich der Phosphit-Liganden (160-180 ppm) in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigt.

Die Fragestellung ob NHC-Liganden an Molybdän(0) generell eine Protonierungsreaktion überstehen, konnte mit den Protonierungsreaktionen am Distickstoff-Komplex **128** somit nicht geklärt werden. Aus diesem Grunde wurden weiterführende NMR-Experimente am CO-Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (**57**) durchgeführt. Die Zugabe von Trifluormethansulfonsäure zum CO-Komplex **57** wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und führte zu einer Protonierung der NHC-Einheit hin zum Imidazoliumsalz. Neben der Protonierung der Phosphitgruppen ist also auch die Protonierung der NHC-Einheit eine mögliche Ursache für die Zersetzung des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128**.

### Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren

Eine schonendere Methode zur Derivatisierung von Distickstoffkomplexen stellt die Umsetzung mit Lewis-Säuren dar.<sup>[189]</sup> Beispielsweise konnte in den Arbeiten von Broda *et al.* ein Distickstoff-Komplex, welcher den säurelabilen  $\text{SiP}_3$ -Liganden enthielt, mit der Lewis-Säure Trimethylaluminium (**130**) selektiv zum entsprechenden Säure-Base-Addukt umgesetzt werden. Die Umsetzung führte zu einer Rot-Verschiebung des Signals

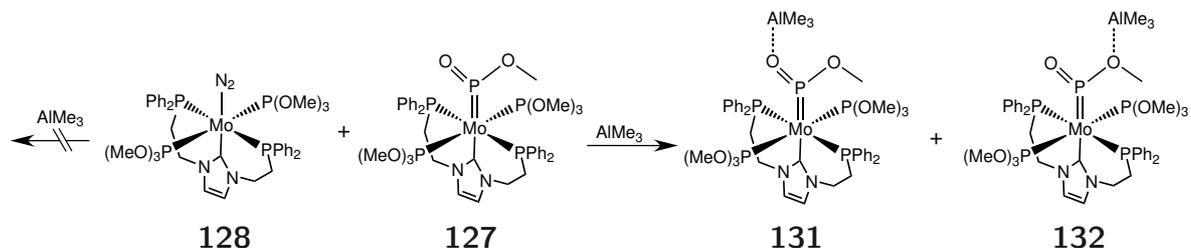


Abbildung 5.43.: Schema der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) und  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) mit  $\text{AlMe}_3$  (**130**).

für die NN-Streckschwingung im IR-Spektrum als auch zu einer Hochfeld-Verschiebung der Signale im entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. <sup>[89]</sup>

Nach diesem Vorbild wurde eine benzolische Lösung des PCP-haltigen Distickstoff-Komplexes **128** mit Trimethylaluminium (**130**) versetzt und der Reaktionsverlauf mittels Flüssig-IR- als auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Im IR-Spektrum der Ausgangslösung ist das Signal für die NN-Streckschwingung bei  $1922\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Durch die Zugabe der Lewis-Säure **130** konnte jedoch lediglich das Auslöschen der  $\text{N}_2$ -Bande ohne die Entstehung neuer Signale im Bereich von  $1750$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, was auf eine Zersetzung des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** hindeutet (s. Abb. 5.44). Durch die Bildung eines  $\text{AlMe}_3$ -Addukts wird die Mo-N-Bindung geschwächt, dies könnte zu einer Dekoordination des  $\text{N}_2$ -Liganden und einer anschließenden Zersetzung führen.

Um weitere Einsicht in den Reaktionsablauf zu bekommen, wurde die Umsetzung mit Trimethylaluminium (**130**) überdies mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ausgangslösung bestand dabei aus einem Gemisch des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** und des *meta*-Phosphit-Komplexes **127** (s. Abb. 5.45, oben). Auch die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie führen zu der Schlussfolgerung, dass sich der  $\text{N}_2$ -Komplex **128** durch Zugabe von Trimethylaluminium (**130**) zersetzt. So wird in den entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ein Verschwinden der Triplet-Signale für Verbindung **128** beobachtet.

Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der  $\text{AlMe}_3$ -Umsetzung ist jedoch auch zu beobachten, dass die Signale des *meta*-Phosphit-Komplexes **127** deutlich ins Hochfeld verschoben werden und sich die Anzahl der entsprechenden Signalsätzen verdoppelt. Die Hinzunahme des entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -COSY-Spektrums (nicht abgebildet) zeigt, dass die Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR zwei unabhängigen Komplexen zuzuordnen sind. Die Verschiebung als auch Entstehung der zusätzlichen Signale ist durch die Bildung entsprechender Säure-Base-Addukte der *meta*-Phosphit-Gruppe mit  $\text{AlMe}_3$  (**130**) zu erklären. Die Lewis-Säure **130** kann dabei sowohl an das endständige als auch an das verbrückende Sauerstoffatom der *meta*-Phosphit-Gruppe binden und führt somit zur Bildung von zwei unterschiedlichen

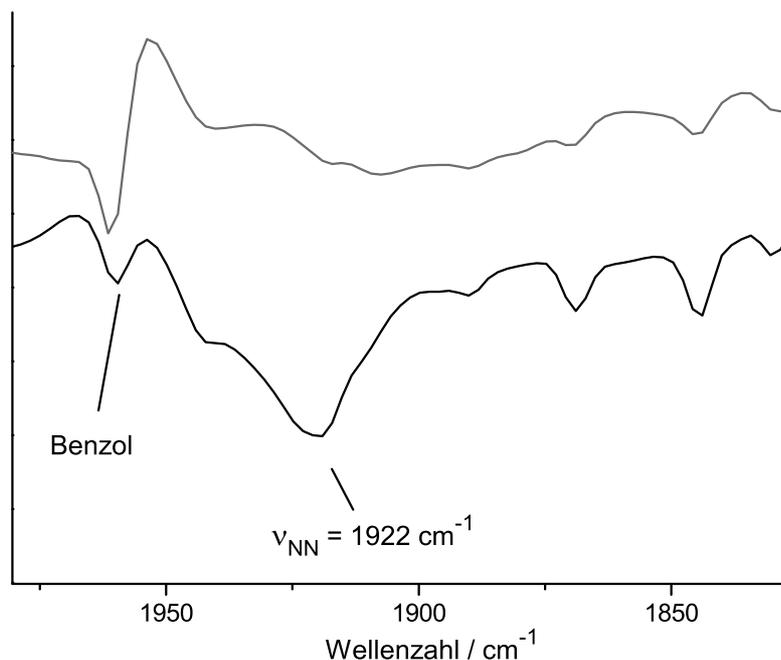


Abbildung 5.44.: IR-Spektren in Benzol von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) vor (schwarz) und nach (grau) der Zugabe von  $\text{AlMe}_3$ .

$\text{AlMe}_3$ -Addukten **131** und **132** (s. Abb. 5.43). Die Bindung der Lewis-Säure **130** an das endständige Sauerstoffatom im Addukt **131** führt im Vergleich zum Addukt **132** zu einer stärkeren Verschiebung der Elektronendichte, so dass auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine stärkere Hochfeldverschiebung hin zu 214.8 ppm im Vergleich zu 231.5 ppm zu beobachten ist. Die Signale der  $^{31}\text{P}$ -Kerne in *cis*-Position zur *meta*-Phosphit-Gruppe erfahren nur eine geringe Verschiebung, so dass es zu einer teilweisen Überlagerung der Signale kommt. Für die Kopplungskonstanten der erhaltenen  $\text{AlMe}_3$ -Addukte ist keine signifikante Änderung zu beobachten (s. exp. Teil).

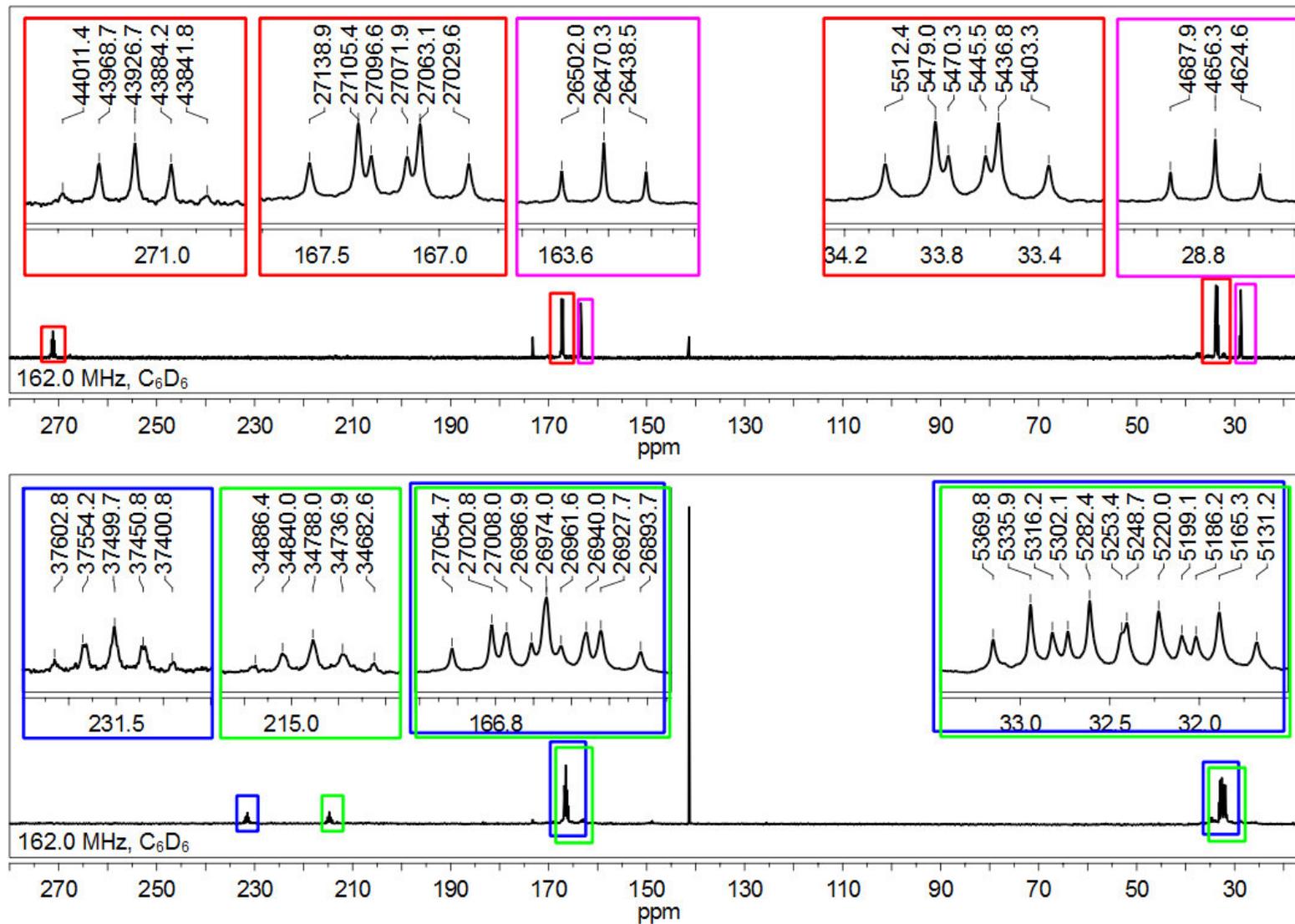


Abbildung 5.45.: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eines Gemisches von [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**, oben, pink) und [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (**127**, oben, rot) und der entsprechenden AlMe<sub>3</sub>-Addukte **131** (unten, grün) und **132** (unten, blau) des *meta*-Phosphit-Komplexes **128**.

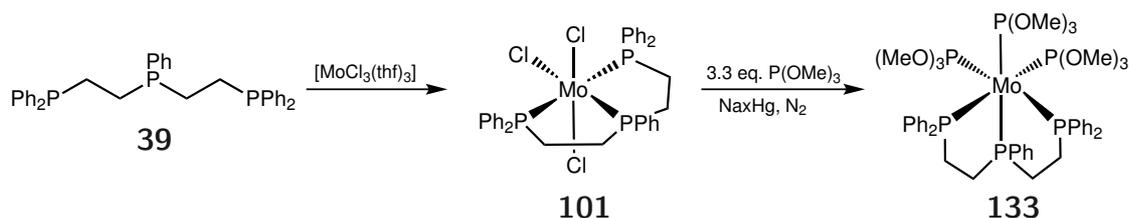
5.4.12. Umsetzung von  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  mit Trimethylphosphit

Abbildung 5.46.: Reaktionsschema der Umsetzung von  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  (**101**) mit Trimethylphosphit (**36**).

Um die benötigten Voraussetzungen für die Entstehung des *meta*-Phosphit-Liganden weiter eingrenzen zu können, wurde zusätzlich zu den Versuchen mit PCP (**26**) der Komplex *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  (**101**) hinsichtlich einer Umsetzung mit Trimethylphosphit (**36**) untersucht. Der Molybdän(III)-Komplex **101** lässt sich nach einer Vorschrift von George *et al.* in einer einstufigen Synthese in guten Ausbeuten aus dem freien Liganden **39** und  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  darstellen (s. Abb. 5.46).<sup>[170]</sup>

Die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe **101** erfolgte unter Zugabe von 3.3 Äquiv. Trimethylphosphit unter Stickstoffatmosphäre. Da dpepp (**39**) ebenso wie PCP (**26**) sowohl in der facialen als auch in der meridionalen Form koordinieren kann, ist bei der Reaktion die Entstehung unterschiedlicher Isomere denkbar.

Die spektroskopischen Untersuchungen des Produktes zeigen, dass bei der Reaktion keine Umsetzung des Trimethylphosphit-Liganden (**36**) hin zum *meta*-Phosphit stattfindet; stattdessen entsteht selektiv der Komplex *fac*- $[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{P(OMe)}_3)_3]$  (**133**). Es kann somit gefolgert werden, dass für die Entstehung eines *meta*-Phosphit-Liganden ein  $\pi$ -nichtbindender Ligand wie z.B. ein NHC in *trans*-Position erforderlich ist. Ein  $\pi$ -Rückbinder wie die in Verbindung **101** vorhandene Phosphingruppe hingegen führt zu einer mangelnden  $\pi$ -Rückbindungskapazität des Molybdäns gegenüber der zu derivatisierenden Trimethylphosphit-Gruppe. Diese Beobachtungen bekräftigen überdies die Annahme, dass die Bildung des *meta*-Phosphits über die in Abbildung 5.30 gezeigte kationische Phosphorspezies verläuft.

### NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{P(OMe)}_3)_3]$

Das  $^{31}\text{P}$ -COSY und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes **101** mit Trimethylphosphit (**36**) zeigen, dass selektiv die Verbindung *fac*- $[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{P(OMe)}_3)_3]$  (**133**) mit vier Signalsätzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum entsteht (s. Abb. 5.48 & 5.47). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Signale

Tabelle 5.11.: Signalpositionen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) des erhaltenen AA'BXX'M Signalsatzes von *fac*-[Mo(dpepp)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**133**) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

	$\delta(\text{AA}')$	169.3	$\delta(\text{B})$	178.9
	$\delta(\text{XX}')$	68.3	$\delta(\text{M})$	93.8
	${}^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}$	129.6	${}^2J_{\text{AB}/\text{A}'\text{B}}$	40.9
	${}^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'}$	-38.2	${}^2J_{\text{XB}/\text{X}'\text{B}}$	34.6
	${}^2J_{\text{AA}'}$	16.4	${}^2J_{\text{AM}/\text{A}'\text{M}}$	28.5
	${}^2J_{\text{XX}'}$	57.5	${}^{2/3}J_{\text{XM}/\text{X}'\text{M}}$	$\leq 3.0$
			${}^2J_{\text{MB}}$	155.9

oberhalb von 190 ppm, so dass die Entstehung eines *meta*-Phosphit-Liganden während der Natriumamalgamreduktion ausgeschlossen werden kann. In der Koordinationssphäre des Molybdäns befinden sich stattdessen drei Phosphin- und drei Phosphit-Liganden.

Der am stärksten entschirmte Signalsatz bei 178.9 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum entspricht einem Dublett vom Triplett vom Triplett (dtt) mit einem Integral von eins und ist einer Trimethylphosphitgruppe zuzuordnen. Zwei weitere P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden können bei 169.3 ppm mit einem Signal, welches mindestens 30 Linien enthält, beobachtet werden. Bei diesem Signal ist davon auszugehen, dass zusätzliche Linien verdeckt werden. Bei 93.8 ppm ist das zentrale Phosphin des dpepp-Liganden (**39**) mit einem Integral von eins und einem dt-Signal zu beobachten. Der letzte Signalsatz bei 68.3 ppm enthält 20 Linien und entspricht den terminalen Phosphinen des dpepp-Liganden (**39**).

Aus der Tatsache, dass es sich bei dem erhaltenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum um ein Spektrum höherer Ordnung handelt, lässt sich folgern, dass die terminalen Phosphine des dpepp-Liganden (**39**) magnetisch unterschiedlich sind und somit in *cis*-Stellung zueinander angeordnet sein müssen. Die terminalen Phosphingruppen des folglich facial koordinierten dpepp (**39**) befinden sich dabei in einer Ebene mit zwei Trimethylphosphit-Liganden, so dass das Spektrum als eine Varianz des AA'XX'-Kopplungsmusters aufgefasst werden kann. Das AA'XX'-Kopplungsmuster spaltet durch zwei zusätzliche und jeweils unterschiedliche Kopplungspartner weiter auf. Das daraus erhaltene Spektrum kann formal als ein AA'BXX'M-Spektrum bezeichnet werden. Die Zuordnung der einzelnen Kopplungspartner ist in Tabelle 5.11 gezeigt. Bei einer meridionalen Koordination des dpepp (**39**) bzw. der Trimethylphosphit-Liganden (**36**) würde ein Spektrum erster Ordnung erhalten werden sowohl die terminalen Phosphine als auch die Phosphite in

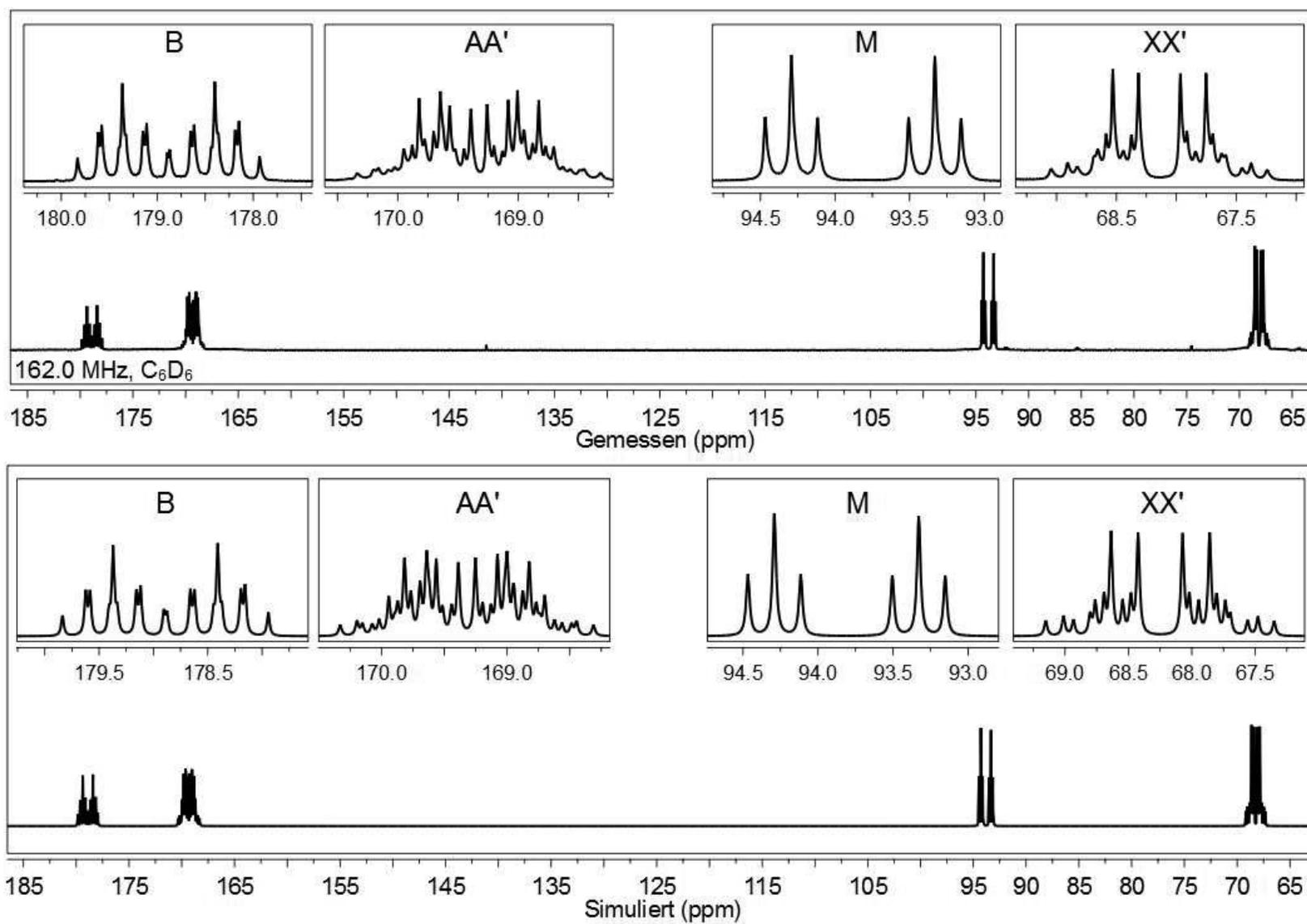


Abbildung 5.47.: Gemessenes und simuliertes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{fac}[\text{Mo}(\text{dpepp})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$  (133).

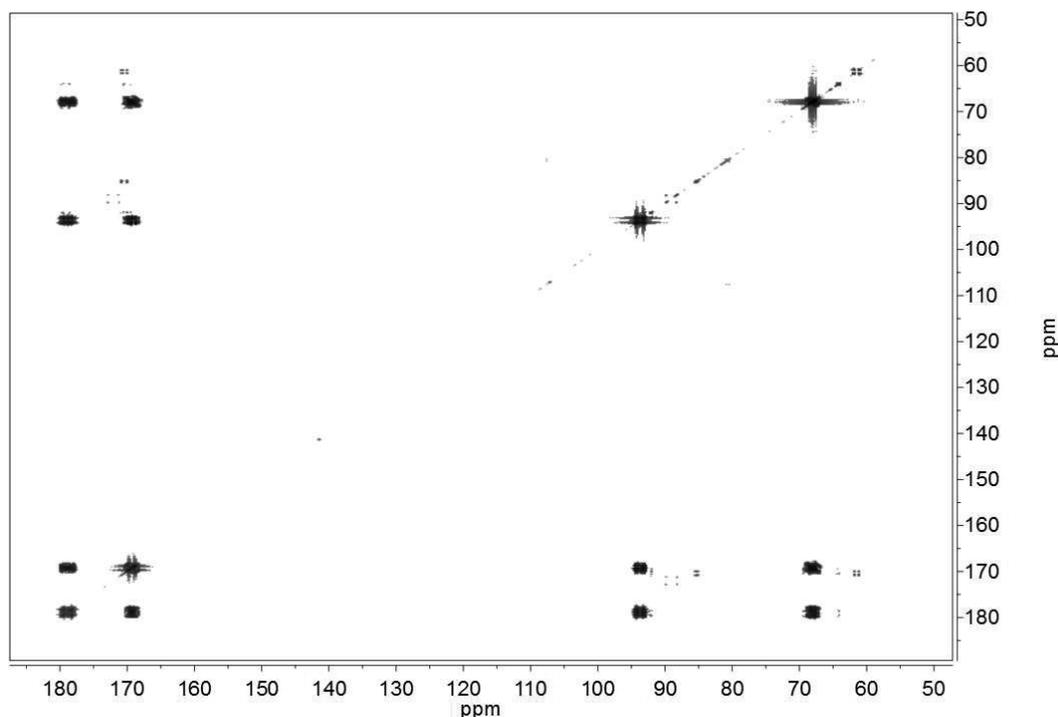


Abbildung 5.48.:  $^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum von *fac*-[Mo(dpepp)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**133**).

der Ebene nur zu einem tdd-Signalsatz aufspalten.

Die Hinzunahme des  $^{31}\text{P}$ -COSY-Spektrums zeigt überdies, dass zwischen den terminalen Phosphinen ( $\text{P}_X$  und  $\text{P}_{X'}$ ) und dem zentralen Phosphin ( $\text{P}_M$ ) des dpepp-Liganden (**39**) keine Kopplung stattfindet. Durch die Ethylbrücke kommt es neben der metallvermittelten auch zu einer ligandenvermittelten Kopplung, welche sich gegenseitig aufheben, so dass die Gesamtkopplung unterhalb der Linienbreite (3 Hz) liegt. Die Abwesenheit einer Kopplung zwischen  $\text{P}_{X/X'}$  und  $\text{P}_M$  führt dazu, dass für das zentrale Phosphin ( $\text{P}_M$ ) nur ein dt erhalten wird und auch die Signalform der terminalen Phosphine ( $\text{P}_X$  und  $\text{P}_{X'}$ ) im Vergleich zu den übrigen Phosphiten in der Ebene ( $\text{P}_A$  und  $\text{P}_{A'}$ ) auf 10 Linien vereinfacht ist.

Durch Auswerten des dt-Signals des zentralen Phosphins ( $\text{P}_M$ ) und dem dtt-Signal für die dazu *trans*-ständige Phosphitgruppe ( $\text{P}_B$ ) können neben der  $^2J_{MB\text{-}trans}$ -Kopplung von 155.9 Hz auch die übrigen Kopplungen zwischen den axialen und äquatorialen Donoren bestimmt werden (s. Tab. 5.11). Wird der Wert der Kopplung zwischen den terminalen Phosphinen ( $\text{P}_X$  und  $\text{P}_{X'}$ ) und der axialen Phosphitgruppe ( $\text{P}_B$ ) hinzu gezogen, so lässt sich das erhaltene 20-Linien-Spektrum der Phosphine  $\text{P}_X$  und  $\text{P}_{X'}$  von 20 Linien zum  $\text{XX}'$ -Teil (10 Linien) eines  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrums vereinfachen. Durch die Auswertung des vereinfachten  $\text{XX}'$ -Teilspektrums nach der Methode von Günther *et al.* konnten an-

schließend die Werte der übrigen äquatorialen Kopplungen bestimmt werden (s. Tab. 5.11).<sup>[190]</sup> Die *trans*-Kopplung zwischen den terminalen Phosphinen ( $P_X$  und  $P_{X'}$ ) und den Phosphitgruppen ( $P_A$  und  $P_{A'}$ ) beträgt 129.6 Hz und ist somit etwas kleiner als die *trans*-Kopplung zwischen der  $^{31}\text{P}$ -Nuklei  $P_M$  und  $P_B$ . Die Kopplungskonstante zwischen den äquatorialen Phosphitliganden ( $P_A$  und  $P_{A'}$ ) beträgt 16.4 Hz, die Kopplung zwischen den terminalen Phosphinen ( $P_X$  und  $P_{X'}$ ) ist mit 57.5 Hz hingegen deutlich größer.

## 5.5. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Synthese und Charakterisierung der ersten molybdänbasierten Distickstoff-Komplexe mit einem koordinierten Kohlenstoffdonor beschrieben. Zur Darstellung der neuen Distickstoff-Komplexe wurden dabei sowohl Syntheserouten über Molybdän(III)-Trihalogenidokomplexe mit anschließender Natriumamalgamreduktion als auch Routen über Ligandenaustauschreaktionen an distickstoffhaltigen Molybdän(0)-Vorstufen verfolgt. Als Kohlenstoffdonoren wurden Pinzetten-Liganden des Typs PCP mit einer zentral angeordneten und somit abgeschirmten NHC-Einheit verwendet. Klassische mono- und bidentate Phosphin- als auch elektronenarme, sterisch wenig anspruchsvolle Phosphitliganden wurden überdies hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Coliganden getestet.

Zur Darstellung der NHC-haltigen Distickstoff-Komplexe wurde in einem ersten Ansatz die Syntheseroute über Molybdän(III)-Trihalogenidokomplexe mit einer anschließenden Natriumamalgamreduktion und Phosphincoliganden gewählt. Die dargestellten Molybdän-Komplexe  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**),  $[\text{MoBr}_3(\text{PCP})]$  (**105**),  $[\text{MoI}_3(\text{PCP})]$  (**106**) und  $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$  (**108**) konnten unter anderem mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden und bilden dabei stets das meridionale Isomer. Aus den meridionalen Molybdän(III)-Komplexen und den in Kapitel 3 dargestellten facialen Triscarbonylkomplexen lässt sich folgern, dass der Koordinationsmodus der Pinzetten-Liganden PCP (**26**) und DMBenzPCP (**107**) durch die elektronisch bedingte Vorzugsorientierung der Coliganden bestimmt wird. Bei der anschließenden Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Komplexe **104-108** unter Zugabe unterschiedlicher Phosphincoliganden konnten jedoch keine Distickstoffkomplexe isoliert werden.

Um mögliche Zersetzungsreaktionen während der Natriumamalgamreduktion auszuschließen und überdies eine bessere Verfolgbarkeit der Reaktion zu erreichen, wurde der PCP-Ligand (**26**) anschließend mit distickstoffhaltigen Molybdän(0)-Vorstufen umgesetzt. Neben dem literaturbekannten Distickstoffkomplex  $\textit{trans}\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) wurden die neu dargestellten Komplexe  $\textit{trans}\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**) und  $\textit{trans}\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**112**) hinsichtlich einer Umsetzung mit dem PCP-Liganden (**26**) untersucht.<sup>[173]</sup> Die Substitution von jeweils zwei  $\text{PPh}_2\text{Me}$ -Gruppen und einem  $\text{N}_2$ -Liganden an den Bisdistickstoff-Vorstufen **111**, **113** durch den PCP-Liganden (**26**) führte zu den ersten Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**116**) und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{dmpm})]$  (**117**) mit NHC-haltigen Liganden (s. Abb. 5.49). Die Verbindungen **116** und **117** stellen mit einer NN-Streckschwingungsfrequenz von

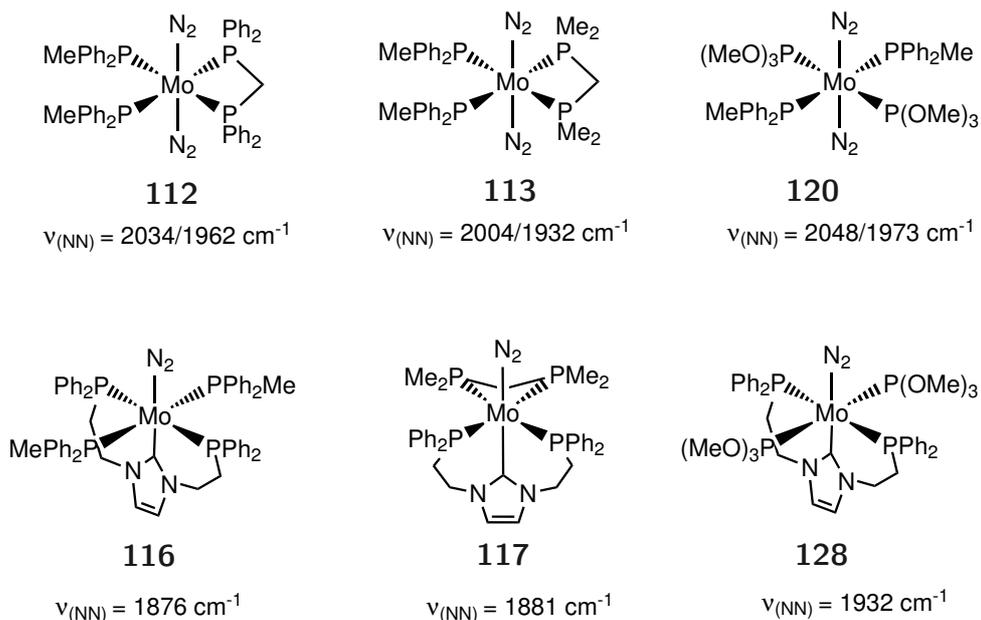


Abbildung 5.49.: In dieser Arbeit neu dargestellte Molybdän-Distickstoff-Komplexe.

1876 bzw. 1882  $\text{cm}^{-1}$  die bislang am stärksten aktivierten  $\text{N}_2$ -Komplexe des Molybdäns dar. [42] Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass die NHC-haltigen Komplexe **116** und **117** aufgrund ihrer hohen Aktivierung als auch aufgrund des sterischen Anspruchs der Coliganden eine überaus hohe thermische Instabilität besitzen. In Verbindung mit der zu überwindenden Aktivierungsbarriere bei der Darstellung der Komplexe führte dies dazu, dass die Verbindungen nicht in Reinform isoliert bzw. derivatisiert werden konnten.

Zur Steigerung der thermischen Stabilität von NHC-haltigen  $\text{N}_2$ -Komplexen wurde anschließend die Anwendbarkeit von Phosphiten als Coliganden untersucht. Die Synthese einer geeigneten Molybdän(0)-Distickstoffvorstufe auf Basis von Trimethylphosphit (**36**) scheiterte jedoch an der geringen Nukleophilie der Phosphite und führte stets zum unvollständig substituierten Komplex *trans,trans*-[Mo( $\text{N}_2$ )<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**120**). Neben der unvollständigen Substitution durch die Phosphitgruppen stand die Bildung unterschiedlicher Substitutionsisomere von Verbindung **120** einer erfolgreichen Umsetzung mit dem PCP-Liganden (**26**) im Wege.

Durch die Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (**104**) in Gegenwart von Trimethylphosphit (**36**) konnte hingegen der thermisch stabile Distickstoff-Komplex [Mo( $\text{N}_2$ )(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**) dargestellt werden. Der Distickstoffkomplex **128** zeigt eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1932  $\text{cm}^{-1}$  im IR- und Raman-Spektrum. Im Vergleich mit den zuvor dargestellten  $\text{N}_2$ -Komplexen **116** und **117** ( $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1876$  und

1882  $\text{cm}^{-1}$ ) mit Phosphin-Coliganden konnte somit eine deutliche Verringerung der Aktivierung erreicht werden. In Kombination mit dem geringen Anspruch der Phosphitcoliganden führt die verringerte Elektronendichte am Molybdänzentrum zu einer deutlich erhöhten thermischen Stabilität von Verbindung **128**, was eine eingehende Charakterisierung zuließ. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten überdies, dass die NHC-Einheit aufgrund der mangelnden  $\pi$ -Rückbindung, ebenso wie in den zuvor dargestellten  $\text{N}_2$ -Komplexen mit Phosphincoliganden **116** und **117**, in *trans*-Stellung zum  $\pi$ -rückbindenden Distickstoffliganden angeordnet ist.

Weitere Untersuchungen zeigten auch, dass die Bildung des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** stets von der Entstehung eines weiteren Produktes begleitet wird. Aufgrund der des  $\pi$ -nichtbindenden Charakters NHC-Gruppe kann es während der Natriumamalgamreduktion in einem der Trimethylphosphit-Liganden zur formalen Eliminierung von Dimethylether und der Bildung einer neuen Phosphorspezies kommen. Der bei dieser Reaktion entstehende Komplex  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) stellt das erste Beispiel eines Komplexes mit dieser neuen Ligandenklasse dar und konnte mittels Einkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden. Die neuartige Phosphorspezies enthält einen doppelt gebundenen Sauerstoff als auch eine Methoxy-Gruppe und kann als *meta*-Phosphit, also einem formalen Derivat der *meta*-Phosphorigen Säure, bezeichnet werden. Derivate der *meta*-Phosphorigen Säure konnten bislang nur bei hohen Temperaturen darstellgestellt und sehr geringen Temperaturen in einer Matrix stabilisiert werden; <sup>[16,183–185]</sup> der im Rahmen dieser Arbeit isolierte *meta*-Phosphitligand ist jedoch bei Raumtemperatur stabil. Der *meta*-Phosphitligand fungiert im Molybdänkomplex als schwacher  $\sigma$ -Donor und starker  $\pi$ -Rückbinder. Die entsprechende *meta*-Phosphit-Molybdän-Bindung kann als Doppelbindung aufgefasst werden und hat in der untersuchten Verbindung **127** eine Länge von 2.254(1) Å, was in etwa der Bindungslänge eines doppelt gebundenen Phosphiniden-Liganden (2.2–2.3 Å) entspricht. <sup>[186,187]</sup>

Da die Bildung des  $\text{N}_2$ -Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) stets von der Bildung des *meta*-Phosphit-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) begleitet wurde, musste für Derivatisierungsreaktionen stets das Gemisch beider Verbindungen verwendet werden. Die Zugabe von Brønsted-Säuren wie Trifluormethansulfonsäure oder Tetrafluorborsäure führte sowohl zur Zersetzung des Distickstoffkomplexes **128** als auch des *meta*-Phosphit-Komplexes **127**. Es ist davon auszugehen, dass die Zersetzungsreaktionen durch Protonierungen an der Phosphor-Sauerstoff-Bindungen der Phosphitliganden als auch an der Kohlenstoff-Molybdän-Bindungen des NHCS stattfindet. Die Zugabe der Lewis-Säure Trimethylaluminium (**130**) führte ebenfalls zu einer Zersetzung

des Distickstoffkomplexes aufgrund einer verbundenen Schwächung der Mo-N<sub>2</sub>-Bindung. In Verbindung mit dem *meta*-Phosphit-Komplex bildete die Lewis-Säure **130** hingegen stabile Säure-Base-Addukte, welche eingehend spektroskopisch untersucht werden konnten.

Mit dem Ziel, die sterische Abschirmung der säurelabilen Gruppen zu erhöhen, wurden weitere Reduktionsreaktionen in Gegenwart von sterisch anspruchsvolleren Phosphitliganden wie z. B. Triisopropylphosphit (**37**) durchgeführt. Trotz der hohen sterischen Vielfalt der eingesetzten Phosphitcoliganden (s. Abb. 5.25) konnten jedoch keine weiteren Distickstoff-Komplexe dargestellt werden.

Eine Steigerung der Stabilität von NHC-haltigen Molybdän-Distickstoffkomplexen gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen ist folglich nur schwer möglich und müsste über eine Änderung der elektronischen Eigenschaften der NHC-Gruppe erfolgen. Die in Kapitel 3.2 entsprechend durchgeführten Untersuchungen an Dichlorimidazol- und Triazol-basierten Systemen zeigen allerdings, dass die Synthese von weniger donierenden gemischten NHC/Phosphin-Liganden nicht möglich ist. Die Koordination der NHC-Einheit in *cis*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden würde zwar die Abgangswahrscheinlichkeit des N<sub>2</sub>-Liganden verringern, jedoch hätte die terminale Anordnung der NHC-Gruppe eine deutliche Schwächung der Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung zur Folge.



# Kapitel 6.

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1. Zusammenfassung

Die relativ neue Ligandenklasse der N-heterozyklischen Carbene zeichnet sich durch eine hohe elektronische und sterische Variabilität aus, weshalb sie eine breite Anwendung in der Koordinationschemie findet.<sup>[101–107]</sup> Eine mögliche Verwendung der NHC-Liganden für molybdänbasierte Katalyseaktivitäten, wie der synthetischen Stickstofffixierung, wurde bislang jedoch nicht untersucht. Die Integrierung von NHC-Liganden in die molybdänbasierte Stickstofffixierung könnte jedoch zu einer erhöhten Aktivierung des zu derivatisierenden Distickstoffliganden und somit auch zu sanfteren Reaktionsbedingungen und einer erhöhten Katalyseaktivität führen.

Durch die Entdeckung eines zentralen Carbid-Kohlenstoffatoms im FeMoco, dem aktiven Zentrum des Enzyms Nitrogenase, besitzen Übergangsmetallkomplexe mit einem Kohlenstoffdonor in *trans*-Position zum Distickstoffliganden im Vergleich zu Phosphor-donoren auch einen höheren biomimetischen Aspekt in Bezug auf die biologische Stickstofffixierung.<sup>[9,11]</sup> Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe können somit zur Aufklärung der Rolle des zentralen Kohlenstoffatoms im FeMoco beitragen.

#### 6.1.1. Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit NHC/Phosphin-Liganden

Da bislang nur von sehr wenigen Molybdänkomplexen mit NHC-haltigen Liganden berichtet wurde, wurden im ersten Teil dieser Arbeit Carbonylkomplexe, welche die ersten Molybdänkomplexe mit gemischten NHC/Phosphin-Liganden darstellen, synthetisiert. Die spektroskopischen Untersuchungen der Carbonylkomplexe ergaben, dass die Liganden des Typs CC, CP, PCP und CPC die richtigen strukturellen als auch elektroni-

schen Eigenschaften besitzen um an Molybdän(0) zu binden. Einkristallstrukturanalysen, schwingungsspektroskopische Untersuchungen sowie begleitende DFT-Rechnungen zeigten, dass die  $\sigma$ -Donorstärke der N-heterozyklischen Carbene in etwa mit der von Phosphinen vergleichbar ist. Von den Kohlenstoffdonoren geht, aufgrund des  $\pi$ -nichtbindenden Charakters der imidazolbasierten NHC, jedoch eine deutlich höhere Aktivierung im Vergleich zu  $\pi$ -rückbindenden Phosphinen aus.

Mit dem Ziel, eine erhöhte elektronische Vielfalt der Kohlenstoffdonoren zu erreichen wurden, zusätzlich zu den imidazolbasierten NHC/Phosphin-Systemen, Carbonylkomplexe mit gemischten benzimidazolbasierten NHC/Phosphin-Liganden dargestellt. In den untersuchten Systemen können die Benzimidazol-2-ylidene ebenfalls als  $\pi$ -nichtbindende Ligandenklasse aufgefasst werden und zeichnen sich dabei im Vergleich zu ihren imidazolbasierten Gegenstücken durch eine leicht verringerte Aktivierung aufgrund einer verkleinerten  $\sigma$ -Donorstärke aus.

Eine weitere Absenkung der  $\sigma$ -Donorkapazität kann theoretisch durch den Einsatz von dichlorimidazol- und triazolbasierten Carbenen geschehen, jedoch war, aufgrund der geringen Nukleophilie der Heterozyklen, eine Darstellung von gemischten NHC/Phosphin-Ligandensystemen basierend auf elektronenarmen Azolen nicht möglich.

### 6.1.2. Quantenmechanische Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von $N_2$ zu $NH_3$

Im zweiten Hauptteil dieser Arbeit wurden verschiedene pentapodale  $P_4C$ -Ligandensysteme hinsichtlich einer katalytischen Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak mittels zahlreicher DFT-Rechnungen untersucht. In den untersuchten Systemen sind die Phosphordonoren in einer Ebene und das Carben in *trans*-Position zum  $N_2$ -Liganden angeordnet. Für die Phosphordonoren wurde sowohl der Einsatz von Arylphosphinen als auch Phosphit-Liganden getestet. Die Abfolge der Reduktions- und Protonierungsschritte wird dabei maßgeblich durch die Wahl der Phosphorcoliganden bestimmt. So werden bei den untersuchten Systemen zwar unterschiedliche Intermediate durchlaufen, jedoch laufen für beide Ligandendesigns sämtliche 14 Teilschritte thermodynamisch freiwillig ab.

Die Rechnungen zeigen also, dass für NHC-haltige Komplexe vom Typ  $[Mo(N_2)P_4C]$  unter Einsatz von Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und Lutidinium als Protonenquelle eine katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak generell möglich ist. Durch die hohe Donorstärke der NHC-Einheit ist dabei zusätzlich die Abschwächung

der aktivierenden Wirkung der *cis*-ständigen Coliganden bzw. die Wahl sanfterer Derivatisierungsmethoden möglich, ohne die Endergonizität einzelner Teilschritte zu stark zu erhöhen.

### 6.1.3. Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe mit NHC-Liganden

Durch Substitutionsreaktionen mit dem NHC-haltigen Pinzettenliganden PCP (**26**) an den Molybdän-Bisdistickstoffkomplexen *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) und *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**113**) konnten die ersten molybdänbasierten Distickstoffkomplexe [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (**116**) und [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(dmpm)] (**117**) mit einem Kohlenstoffdonor synthetisiert werden. Die Komplexe **116** und **117** stellen mit N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenzen von 1876 bzw. 1882 cm<sup>-1</sup> überdies die bislang am stärksten aktivierten Molybdän-Distickstoffkomplexe dar. Aufgrund der sehr hohen Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden weisen die Komplexe **116** und **117** jedoch auch eine hohe thermische Instabilität auf, so dass keine weiterführenden Derivatisierungen des N<sub>2</sub>-Liganden durchgeführt werden konnten.

Ein bei Raumtemperatur stabiler NHC-Molybdän-Distickstoffkomplex konnte durch den Einsatz von Trimethylphosphit-Coliganden (**36**) realisiert werden. Der synthetisierte Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**128**) mit einer N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenz von 1932 cm<sup>-1</sup> konnte folglich eingehend spektroskopisch untersucht werden. Ebenso wie der FeMoco, welcher das aktive Zentrum des Enzyms Nitrogenase darstellt, tragen sowohl Verbindung **128** als auch die zuvor dargestellten Distickstoffkomplexe mit Phosphincoliganden **116** und **117** das koordinierte Kohlenstoffatom in *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden. Die in dieser Arbeit dargestellten Distickstoffkomplexe stellen somit eingeschränkt biomimetische Modellkomplexe der biologischen Stickstofffixierung dar.

Umsetzungen des NHC/Phosphit-Komplexes **128** mit Brønstedt- und Lewis-Säuren zeigten jedoch, dass sowohl die starke  $\sigma$ -Donorkapazität des *trans* zum Distickstoff ständigen Kohlenstoffdonors als auch die Labilität der P-O- und Mo-C<sub>NHC</sub>-Bindung einer Derivatisierung des N<sub>2</sub>-Liganden im Wege stehen und stets zu einer Zersetzung des N<sub>2</sub>-Komplexes **128** führten.

Neben der Aktivierung von Distickstoff kann durch die fehlende  $\pi$ -Rückbindung der NHCs auch die Aktivierung sonstiger Coliganden erfolgen. So konnte im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen die Reaktion eines *trans* zum NHC angeordneten Trimethylphosphit-Liganden zu einem *meta*-Phosphitliganden eingeleitet werden. Das erhaltene *meta*-Phosphit stellt ein formales Derivat der *meta*-Phosphorige Säure mit der Summenformel PO(OCH<sub>3</sub>) dar. *Meta*-Phosphorige Säure und ihre Derivate ließen

sich bislang nur bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken gewinnen und in einer Matrix bei tiefen Temperaturen isolieren.<sup>[16, 183–185]</sup> Bei der isolierten Verbindung [Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))]**(127)** handelt es sich also um das erste Beispiel eines bei Raumtemperatur stabilisierten Derivats der *meta*-Phosphorigen Säure. Die neue Ligandenklasse kann dabei als ein schwacher  $\sigma$ -Donor und starker  $\pi$ -Akzeptor aufgefasst werden.

#### 6.1.4. Schlussfolgerung

Die in dieser Arbeit unternommenen synthetischen, spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen zeigen, dass eine Anwendung von N-heterozyklischen Carbenen in der molybdänbasierten Stickstofffixierung sowohl Vor- als auch Nachteile mit sich bringt. Zum einen geht durch das NHC eine sehr hohe Aktivierung auf den Distickstoffliganden über, was zumindest theoretisch mildere Umgebungsvariablen für katalytische Umsetzungen ermöglicht. Zum anderen führt die stark erhöhte Aktivierung auch zu einem verstärkten Auftreten von Zersetzungsreaktionen des Katalysators. Da jedoch die Tendenz der hier dargestellten Verbindungen zu Nebenreaktionen mit den Distickstoff-Derivatisierungsmitteln nicht unterdrückt werden konnte, ist aus den Ergebnissen dieser Arbeit keine direkte Anwendung von NHC-Liganden für die molybdänbasierte synthetische Stickstofffixierung ersichtlich.

Es können jedoch wichtige Rückschlüsse auf die bislang unbekannte Rolle des Kohlenstoffatoms im FeMoco getroffen werden. Zwar ist davon auszugehen, dass die katalytische Umsetzung des N<sub>2</sub>-Moleküls an einem Eisenatom stattfindet, allerdings ist nicht bekannt wie das Eisenatom die benötigte Aktivierung für die Derivatisierung des inerten Distickstoffliganden aufbringt. Die Tatsache, dass es sich bei dem Carbid-Kohlenstoffatom im Vergleich zu den NHC-Liganden um eine noch elektronenreichere Spezies handelt, lässt den Schluss zu, dass der Kohlenstoffdonor im FeMoco Elektronendichte auf das Eisenatom überträgt und somit eine aktivierende Rolle im Zyklus der biologischen Stickstofffixierung übernimmt. Die in dieser Arbeit auftretenden Nebenreaktionen können im Enzym durch eine starke sterische Abschirmung unterbunden werden.

## 6.2. Ausblick

### 6.2.1. Pentapodale Liganden mit P<sub>4</sub>C-Design

Während eine Anwendung von N-heterozyklischen Carbenen in der synthetischen Stickstofffixierung nur unter sehr großen Einschränkungen möglich ist, ist die Synthese eines pentapodalen NHC/Phosphin-Liganden, wie er in Kapitel 4 mittels DFT-Rechnungen untersucht wurde, theoretisch dennoch möglich. In den Untersuchungen mittels DFT konnte gezeigt werden, dass der Ligand mit dem Ethyl-P<sub>4</sub>C-Design die richtige Größe hat, um an Molybdän zu koordinieren und aufgrund des ausgeprägten Chelateffekts zu einer erhöhten thermodynamischen Stabilität führen würde. Im Gegensatz zum Pinzettenliganden PCP (**26**), welcher den Einsatz von zusätzlichen Coliganden erfordert, könnten durch die Verwendung des pentapodalen Liganden überdies die Koordination eines *trans* zum NHC ständigen Phosphin- bzw. Phosphitliganden und die daraus folgenden Nebenreaktionen verhindert werden.

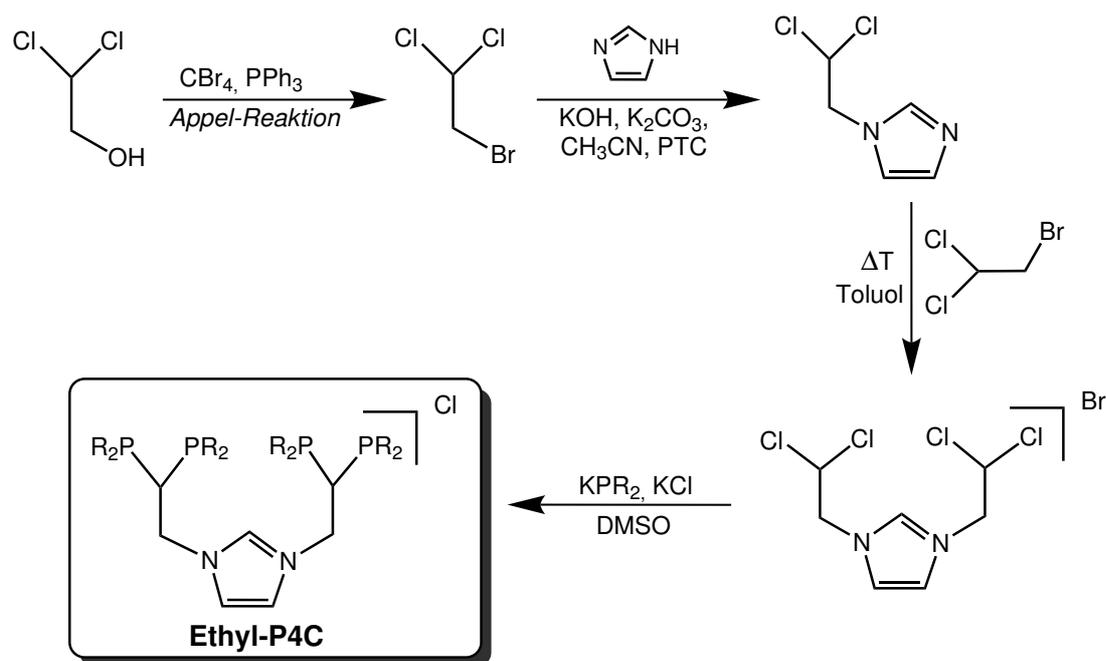


Abbildung 6.1.: Mögliche Syntheseroute zu Liganden mit Ethyl-P<sub>4</sub>C-Design.

Der entscheidende Baustein zur Synthese des Ethyl-P<sub>4</sub>C-Pentapods ist 2-Brom-1,1-dichlorethan, welches ausgehend von 2,2-Dichlorethanol durch Bromierung des Alkohols dargestellt werden kann (s. Abb. 6.1). Die zweifache Umsetzung des dreifach halogenierten Ethanderivats mit Imidazol und anschließende Phosphonierung könnten dann

schließlich zum  $P_4C$ -Imidazoliumsalz, welches die luftstabile Vorstufe des freien Carbens darstellt, führen. Durch die geeignete Wahl des zentralen Azols und der terminalen Phosphorliganden können überdies sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die sterische Abschirmung variiert werden.

### 6.2.2. Eisenbasierte Stickstofffixierung

Im Rahmen der synthetischen Stickstofffixierung geht von Eisen- im Vergleich zu Molybdänkomplexen nur eine geringe Aktivierung aus. Die Verwendung von NHC-Liganden in der eisenbasierten Stickstofffixierung könnte zu einer stärkeren Aktivierung von Eisen- $N_2$ -Komplexen und somit zur Entwicklung neuer katalytischer Modelle führen. Die harten NHC-Liganden haben an Eisen überdies eine höhere Bindungsaffinität als an entsprechenden Molybdän-Komplexen, was zu einer erhöhten Stabilität der angestrebten Eisen-Zielverbindungen führt.

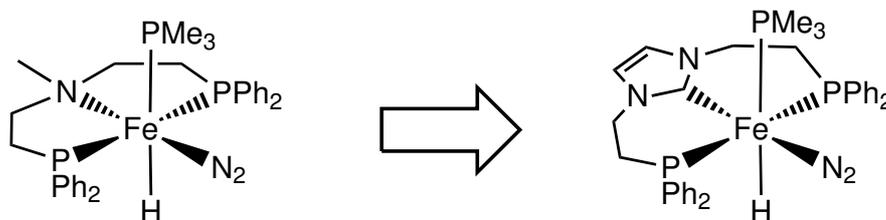


Abbildung 6.2.: Mögliche Anwendung von NHC-Liganden in der eisenbasierten Stickstofffixierung.

In den Arbeiten von F. Klinckhamer und H. Brandenburg konnten bereits distickstoffhaltige Eisenkomplexe mit einem PNP-Pinzettenliganden dargestellt und charakterisiert werden (s. Abb. 6.2). Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass der Distickstoffligand nur schwach aktiviert ist.<sup>[191,192]</sup> Der Einsatz einer in *trans*-Stellung zum Distickstoff angeordneten NHC-Gruppe durch Einführen des PCP-Liganden (**26**) könnte zu einer erhöhten Aktivierung des  $N_2$ -Liganden und somit einer katalytischen Anwendung führen. Durch die Kombination eines Eisenkomplexes mit einem Kohlenstoffdonor könnten überdies neue Erkenntnisse in Hinblick auf den Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung erhalten werden.

# Kapitel 7.

## Synthesen

### 7.1. Allgemein

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Schlenkbedingungen unter Stickstoff durchgeführt. Lagerung und Vorbereitung der empfindlichen Substanzen erfolgte unter Stickstoff in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wasser- und sauerstofffrei eingesetzt und vor Gebrauch unter Argon über folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

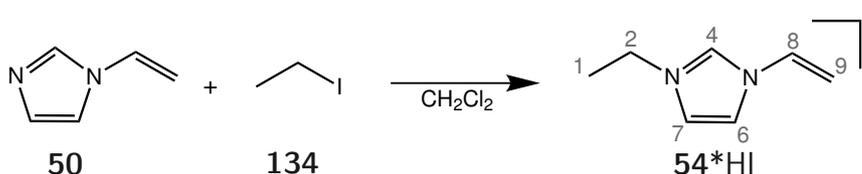
- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- *n*-Hexan, *n*-Pentan, Dichlormethan, Benzol, DMSO und Acetonitril über Calciumhydrid
- Ethanol und Toluol über Natrium
- Methanol über Magnesiummethanolat

Die Vorstufen  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  <sup>[193]</sup>,  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  <sup>[172]</sup>,  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  <sup>[194]</sup>  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) <sup>[133]</sup> und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) <sup>[173,195]</sup> wurden nach den gängigen Literaturvorschriften synthetisiert. Die Synthese der Imidazoliumsalze erfolgte größtenteils nach den Vorschriften von Hahn *et al.* <sup>[117]</sup>, durch Variation der Vorschriften von Lee *et al.* <sup>[119,139]</sup> oder sonstiger literaturbekannter Vorschriften. <sup>[135,136,140,155,160,196]</sup> Aus Gründen der besseren Nachvollziehbarkeit ist nachfolgend die Synthese einiger literaturbekannter Verbindung beschrieben. Der eingesetzte Ligand CPC (**27**) wurde im Rahmen einer Kooperation vom Arbeitskreis Prof. Dr. G. Henkel zur Verfügung gestellt. Alle sonstigen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung in handelsüblicher Reinheit verwendet.

## 7.2. Liganden basierend auf Imidazol

## 7.2.1. 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium-iodid

(54\*HI) [137, 138]



Zu einer Lösung von 5.00 g (53.0 mmol) 1-Vinylimidazol (**50**) in 13 mL Dichlormethan wurden bei Raumtemp. 12.3 g Ethyliodid (**134**) in 5 mL Dichlormethan zugetropft. Die Lösung wurde 8 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend weitere 12 Stunden bei Raumtemp. gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 5.08 g (20.5 mmol, 39%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>I)

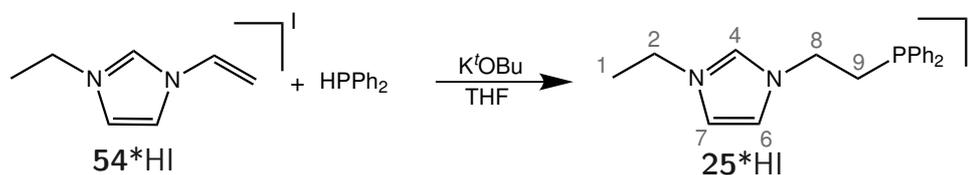
Theoretischer Wert: C: 33.6 H: 4.4 N: 11.2

Gefundener Wert: C: 33.9 H: 4.5 N: 11.1

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.52 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 8.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.69 Hz, H<sup>6</sup>), 7.91 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.69 Hz, H<sup>7</sup>), 7.25 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, H<sup>8</sup>), 5.93 (dd, 1H, <sup>2</sup>J = 2.3 Hz, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, H<sup>9</sup>), 5.93 (dd, 1H, <sup>2</sup>J = 2.3 Hz, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, H<sup>9'</sup>), 4.20 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>) 1.40 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 135.5 (1C, C<sup>4</sup>), 129.3 (1C, C<sup>8</sup>), 123.4 (1C, C<sup>7</sup>), 119.6 (1C, C<sup>6</sup>), 109.2 (1C, C<sup>9</sup>), 45.2 (1C, C<sup>2</sup>), 15.3 (1C, C<sup>1</sup>) ppm.

### 7.2.2. 3-(2-Diphenylphosphanylethyl)-1-ethyl-imidazolium-iodid (CP\*HI 25\*HI) [137, 138]



Zu einer Lösung von 4.00 g (16.0 mmol) 1-Ethyl-3-vinylimidazolium-iodid (**54\*HI**) und 275 mg (2.45 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 30 mL THF wurden unter starkem Rühren 2.98 g (16.0 mmol) Diphenylphosphin in 10 mL THF zugegeben. Im Anschluss wurde die Lösung für vier Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete weiße Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL THF und zweimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen. Der farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 6.20 g (14.7 mmol, 92%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>PI)

Theoretischer Wert: C: 52.3 H: 5.1 N: 6.4

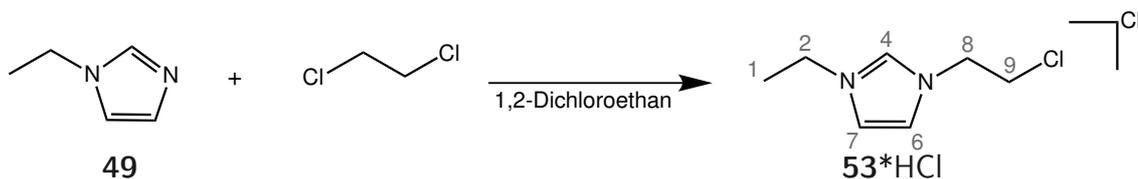
Gefundener Wert: C: 51.6 H: 4.8 N: 6.4

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.22$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.74 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, H<sup>6</sup>), 7.69 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, H<sup>7</sup>), 7.43-7.32 (m, 10H, H<sup>Ar</sup>), 4.26 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>3</sup>J = 15.5 Hz, H<sup>8</sup>), 4.10 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>), 2.73 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>9</sup>), 1.34 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 137.2$  (d, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 136.2 (s, C<sup>4</sup>), 132.8 (d, <sup>1</sup>J = 19.3 Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 129.6 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 129.4 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 122.9 (s, C<sup>6</sup>), 122.4 (s, C<sup>7</sup>), 47.2 (d, <sup>2</sup>J = 25.8 Hz, C<sup>8</sup>), 44.6 (s, C<sup>2</sup>), 27.8 (d, <sup>1</sup>J = 14.0 Hz, C<sup>9</sup>), 15.5 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): -21.3 (s) ppm.

### 7.2.3. 3-(2-Chlorethyl)-1-ethyl-imidazolium-chlorid (EtImEtCl\*HCl 53\*HCl) [139]



In 200 mL 1,2-Dichloroethan wurden 10.0 g (104 mmol) 1-Ethylimidazol (**49**) gelöst und 60 Stunden bei 90 °C gerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und das braune Öl in wenig Methanol gelöst und anschließend zu 200 mL kaltem Diethylether getropft. Das gebildete hellbraune Öl wurde vom überstehenden Diethylether abdekantiert und i. Vak getrocknet. Man erhielt ein orange-braunes Harz.

**Ausbeute:** 11.6 g (60.0 mmol, 57%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

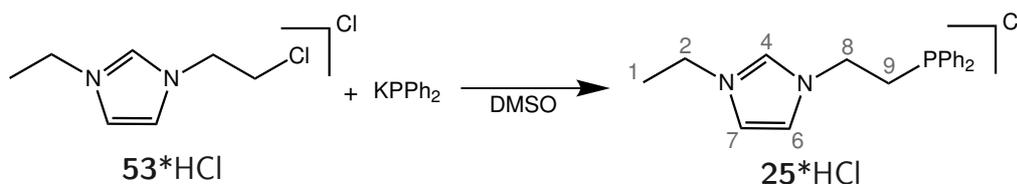
Theoretischer Wert: C: 43.1 H: 6.2 N: 14.4

Gefundener Wert: C: 40.9 H: 6.1 N: 13.4

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.39 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sup>4</sup>), 7.85 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sup>6</sup>), 7.85 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sup>7</sup>), 4.54 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, H<sup>9</sup>), 4.20 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, H<sup>2</sup>), 4.06 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, H<sup>8</sup>), 1.39 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 136.9 (s, C<sup>4</sup>), 123.1 (s, C<sup>6</sup>), 122.7 (s, C<sup>7</sup>), 50.8 (s, C<sup>9</sup>), 44.8 (s, C<sup>2</sup>), 43.6 (s, C<sup>8</sup>), 15.5 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

### 7.2.4. 3-(2-Diphenylphosphanylethyl)-1-ethyl-imidazolium-iodid (CP\*HCl 25\*HCl) [139]



In 15 mL DMSO wurden 1.50 g (8.05 mmol) Diphenylphosphin zusammen mit 918 mg (8.20 mmol) Kalium-*tert*-butanolat über 15 min bei Raumtemp. deprotoniert und anschließend zu 1.46 g (7.50 mmol) 3-(2-Chlorethyl)-1-ethyl-imidazolium-chlorid (**53**\*HCl) getropft. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und die reaktion mit 5 mL entgastem Wasser gequenchet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand erneut in 30 mL Methanol suspendiert und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. getrocknet und man erhielt ein gelbes Öl, welches über mehrere Woche bei Raumtemp kristallisierte.

**Ausbeute:** 1.06 g (3.08 mmol, 41%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>ClP)

Theoretischer Wert: C: 66.2 H: 6.4 N: 8.1

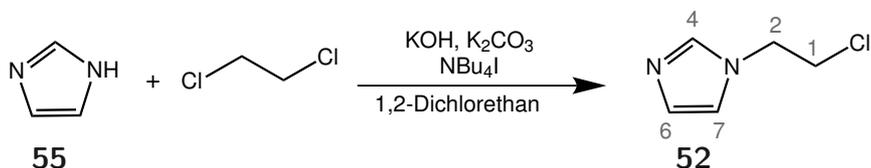
Gefundener Wert: C: 64.1 H: 6.2 N: 9.4

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.19$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.77 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, H<sup>6</sup>), 7.68 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, H<sup>7</sup>), 7.42-7.32 (m, 10H, H<sup>Ar</sup>), 4.26 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.9, <sup>3</sup>J = 15.5 Hz, H<sup>8</sup>), 4.09 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>), 2.72 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>9</sup>), 1.34 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 137.2$  (d, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 136.2 (s, C<sup>4</sup>), 132.9 (d, <sup>1</sup>J = 19.3 Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 129.6 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 129.2 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 122.9 (s, C<sup>6</sup>), 122.4 (s, C<sup>7</sup>), 47.1 (d, <sup>2</sup>J = 25.8 Hz, C<sup>8</sup>), 44.6 (s, C<sup>2</sup>), 27.7 (d, <sup>1</sup>J = 13.8 Hz, C<sup>9</sup>), 15.4 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): -20.8 (s) ppm.

### 7.2.5. 1-(2-Chlorethyl)-imidazol (ImEtCl **52**) [140]



In einen 500 mL Erlenmeyerkoben wurden 15.0 g (221 mmol) Imidazol (**55**), 56.0 g (1.00 mmol) Kaliumhydroxid, 44.3 g (320 mmol) Kaliumcarbonat und 1.07 g (2.90 mmol)

Tetrabutylammoniumiodid eingewogen und in 400 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 45 °C und 60 h bei Raumtemp. gerührt. Die anorganischen Feststoffe wurden im Anschluß abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 25 mL dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgetrennt. Man erhielt ein gelbes Öl.

**Ausbeute:** 21.1 g (162 mmol, 73%).

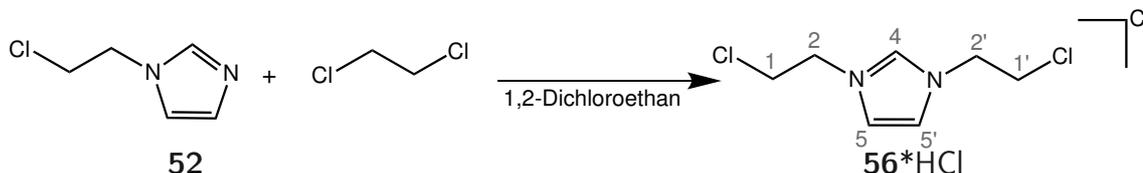
**Elementaranalyse:** (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl)

Theoretischer Wert: C: 46.0 H: 5.4 N: 21.5

Gefundener Wert: C: 48.1 H: 5.7 N: 22.2

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 7.68 (br. s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.24 (br. s, 1H, H<sup>7</sup>), 6.92 (br. s, 1H, H<sup>6</sup>), 4.32 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, H<sup>1</sup>), 1.34 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, H<sup>2</sup>) ppm.

### 7.2.6. 1,3-Bis(2-chlorethyl)-imidazolium-chlorid (Im(EtCl)<sub>2</sub>\*HCl 56\*HCl) [119]



In 200 mL 1,2-Dichlorethan wurden 10.0 g (76.6 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-imidazol (**52**) gelöst und 60 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und das braune Öl in wenig Methanol gelöst und anschließend zu 200 mL kaltem Diethylether getropft. Das gebildete hellbraune Öl wurde vom überstehenden Diethylether abdekantiert und i. Vak getrocknet. Man erhielt ein orange-braunes Harz.

**Ausbeute:** 11.8 g (51.4 mmol, 67%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)

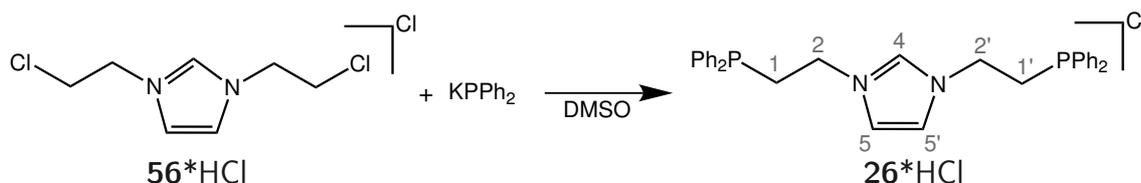
Theoretischer Wert: C: 36.6 H: 4.8 N: 12.2

Gefundener Wert: C: 35.7 H: 5.6 N: 13.1

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.55 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sup>4</sup>), 7.97 (d,

2H,  $^4J = 1.6$  Hz, H<sup>5/5'</sup>), 4.64 (t, 4H,  $^3J = 5.5$  Hz, H<sup>1/1'</sup>), 4.12 (t, 4H,  $^3J = 5.5$  Hz, H<sup>2/2'</sup>) ppm.

### 7.2.7. 1,3-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)-imidazolium-chlorid (PCP\*HCl 26\*HCl) [119]



In 20 mL DMSO wurden 3.92 g (35.0 mmol) Kalium-*tert*-butanolat suspendiert und vorsichtig mit 6.50 g (35.0 mmol) Diephenylphosphin versetzt. Die entstandene rote Lösung wurde 15 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend zu einer Lösung von 4.00 g (17.46 mmol) 1,3-(2-Chlorethyl)-imidazolium-chlorid (**56\*HCl**) in 40 mL DMSO getropft. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, die Reaktion anschließend mit 10 mL Methanol gequench und die Lösungsmittel i. Vak. bei 60 °C abgetrennt. Der Rückstand wurde in 70 mL Methanol aufgenommen und über Celithe filtriert. Anschließend wurde das Methanol i. Vak. abgetrennt woraufhin man einen braunen öligen Rückstand erhielt. Das Öl wurde so oft in 20 mL THF gelöst und wieder mit 30 mL Ether ausgefällt, bis sich durch Zugabe von THF ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 mL THF gewaschen und i. Vak getrocknet.

**Ausbeute:** 5.40 g (10.2 mmol, 58%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>ClP<sub>2</sub>)

Theoretischer Wert: C: 70.4 H: 5.9 N: 5.3

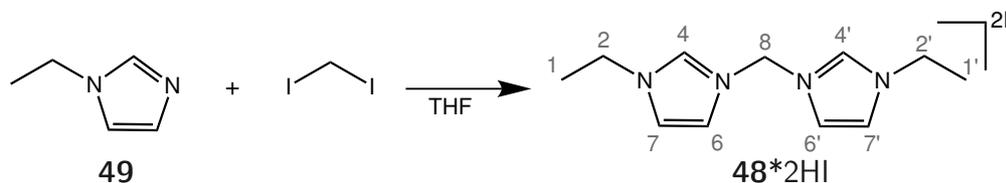
Gefundener Wert: C: 70.0 H: 5.8 N: 5.0

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.64$  (t, 1H,  $^4J = 1.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 7.82 (d, 2H,  $^4J = 1.5$  Hz, H<sup>5/5'</sup>), 7.42 (td, 8H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, H<sup>Ar-m</sup>), 7.35-7.30 (m, 12H, H<sup>Ar-o/p</sup>), 4.21 (q, 4H,  $^3J = 7.9$  Hz, H<sup>2/2'</sup>), 2.71 (t, 4H,  $^3J = 7.9$  Hz, H<sup>1/1'</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 137.2$  (d,  $^2J = 12.5$  Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 136.8 (s, C<sup>4</sup>), 132.9 (d,  $^1J = 19.3$  Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 129.5 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 129.1 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 122.8 (s, C<sup>5,5'</sup>), 47.1 (d,  $^2J = 26.4$  Hz, C<sup>2/2'</sup>), 27.8 (d,  $^1J = 14.0$  Hz, C<sup>1/1'</sup>) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K): -20.6 (s) ppm.

### 7.2.8. 1,1'-Diethyl-3,3'-methylene-diimidazolium-diiodid (CC\*2HI 48\*HI) [135,136]



In 10 mL THF wurden 5.00 g (52.0 mmol) 1-Ethylimidazol (**49**) und 6.94 g (25.9 mmol) Diiodmethan gelöst, 3 h bei 90 °C und weitere 65 h bei 60 °C gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 20 mL THF und 30 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 10.8 g (23.4 mmol, 90%).

**Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{I}_2$ )

Theoretischer Wert: C: 28.7 H: 3.9 N: 12.2

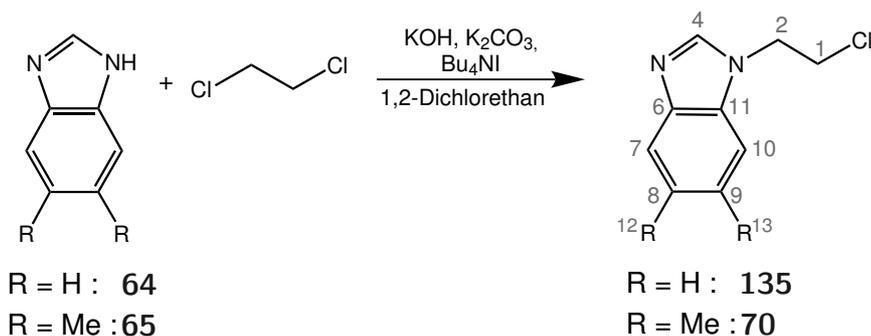
Gefundener Wert: C: 28.8 H: 4.1 N: 12.2

$^1\text{H}$ -NMR (400.2 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 9.45 (t, 2H,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $\text{H}^{4/4'}$ ), 7.99 (dd, 2H,  $^3J$  = 1.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $\text{H}^{6/6'}$ ), 7.89 (dd, 2H,  $^3J$  = 1.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $\text{H}^{7/7'}$ ), 6.62 (s, 2H,  $\text{H}^8$ ), 4.22 (q, 4H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $\text{H}^{2/2'}$ ), 1.40 (t, 6H,  $^3J$  = 7.3 Hz,  $\text{H}^{1/1'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 137.7 (s,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 123.4 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 122.6 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 58.7 (s,  $\text{C}^8$ ), 45.3 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 15.2 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ) ppm.

## 7.3. Liganden basierend auf Benzimidazol und 5,6-Dimethylbenzimidazol

### 7.3.1. AAV 1: 1-Chlorethylierung von Benzimidazol-Derivaten (DmbimEtCl 70 & BimEtCl 135) [140]



Es wurden 1.00 *eq.* ddes Benzimidazol-Derivats mit 6.75 *eq.* Kaliumhydroxid, 2.17 *eq.* Kaliumcarbonat und 0.07 *eq.* Tetrabutylammoniumiodid in 65 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Suspension wurde 2.5 h bei 50°C und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde von den anorganischen Feststoffen abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden i. Vak. auf ca. 75 mL eingengt und dreimal mit je 80 mL dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und auf ca. 30 mL eingengt. Zugabe von 25 mL *n*-Pentan und Kühlen auf -40 °C führte zu einem weißen Feststoff, welcher abfiltriert, zweimal mit je 15 mL *n*-Hexan gewaschen wurde und i. Vak. getrocknet wurde.

#### 1-(2-Chlorethyl)-5,6-dimethylbenzimidazol (DmbimEtCl, 70):

##### Ansatzgröße:

5.00 g (34.2 mmol) 5,6-Dimethylbenzimidazol (**65**),  
 13.0 g (231 mmol) Kaliumhydroxid,  
 10.3 g (74.3 mmol) Kaliumcarbonat,  
 860 mg (2.23 mmol) Tetrabutylammoniumiodid.

**Ausbeute:** 3.69 g (17.7 mmol, 52%), weißer Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl)

Theoretischer Wert: **C:** 63.3 **H:** 6.3 **N:** 13.4

Gefundener Wert: **C:** 66.5 **H:** 6.8 **N:** 14.9

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K):  $\delta$  = 8.00 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.40 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 7.30 (s, 1H, H<sup>7</sup>), 4.51 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, H<sup>2</sup>), 3.90 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, H<sup>1</sup>), 2.36 (s, 3H, H<sup>13</sup>), 2.32 (s, 3H, H<sup>12</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K):  $\delta$  = 142.9 (s, C<sup>4</sup>), 141.2 (s, C<sup>6</sup>), 132.4 (s, C<sup>11</sup>), 131.8 (s, C<sup>9</sup>), 131.4 (s, C<sup>8</sup>), 118.8 (s, C<sup>7</sup>), 109.8 (s, C<sup>10</sup>), 46.1 (s, C<sup>2</sup>), 42.3 (s, C<sup>1</sup>), 19.2 (s, C<sup>13</sup>), 18.9 (s, C<sup>12</sup>) ppm.

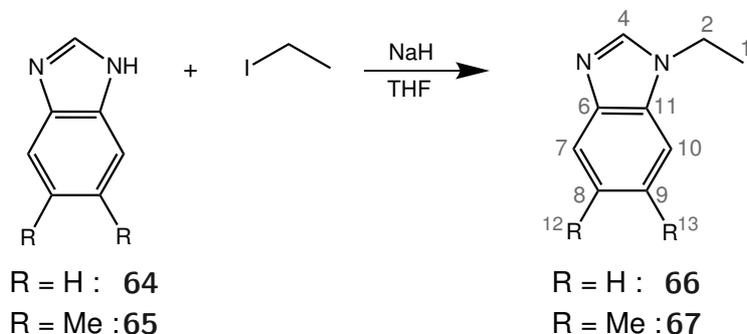
**1-(2-Chlorethyl)-benzimidazol (BimEtCl, 135):**

**Ansatzgröße:**

5.00 g (42.3 mmol) Benzimidazol (**64**),  
16.1 g (286 mmol) Kaliumhydroxid,  
12.7 g (92.1 mmol) Kaliumcarbonat,  
1.06 mg (2.76 mmol) Tetrabutylammoniumiodid.

**Ausbeute:** Das gewünschte Produkt **135** konnte nur zu 2 % und verunreinigt isoliert werden.

### 7.3.2. AAV 2: 1-Ethylierung von Benzimidazol-Derivaten (BimEt 66 & DmbimEt 67) [155]



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1.00 *eq.* des Benzimidazol-Derivats in 25 mL THF gelöst und zu einer Lösung von 1.23 *eq.* ölfreiem Natriumhydrid in 75 mL THF gegeben. Das Benzimidazolderivat wurde anschließend zwei h bei 60 °C gerührt. Im Folgenden wurden 1.09 *eq.* Ethyliodid in 40 mL THF langsam zugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei 60 °C gerührt und das Lösungsmittel darauffolgend i. Vak. entfernt. Der weiße Rückstand wurde mit 200 mL dest. Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

#### 1-Ethylbenzimidazol (BimEt, 66):

##### Ansatzgröße:

5.00 g (42.3 mmol) Benzimidazol (**64**),  
 1.25 g (52.1 mmol) Natriumhydrid,  
 7.44 g (46.5 mmol) Ethyliodid.

**Ausbeute:** 4.88 g (33.4 mmol, 79%), gelbes Öl.

##### Elementaranalyse: (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)

Theoretischer Wert: C: 73.9 H: 6.9 N: 19.2

Gefundener Wert: C: 72.3 H: 8.2 N: 18.8

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.83$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.73 (dm<sub>c</sub>, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sup>10</sup>), 7.33 (dm<sub>c</sub>, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sup>7</sup>), 7.21 (dm<sub>c</sub>, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sup>8/9</sup>), 4.14 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>), 1.46 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 141.6$  (s, C<sup>4</sup>), 132.2 (s, C<sup>9</sup>), 131.9 (s, C<sup>8</sup>), 130.8 (s, C<sup>11</sup>), 120.4 (s, C<sup>6</sup>), 109.7 (s, C<sup>7/10</sup>), 39.8 (s, C<sup>2</sup>), 15.3 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

### 1-Ethyl-5,6-dimethylbenzimidazol (DmbimEt, 67):

#### Ansatzgröße:

5.00 g (34.2 mmol) 5,6-Dimethylbenzimidazol (**65**),  
1.01 g (42.1 mmol) Natriumhydrid,  
6.02 g (37.5 mmol) Ethyliodid.

**Ausbeute:** 5.64 g (32.4 mmol, 91%).

#### Elementaranalyse: (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)

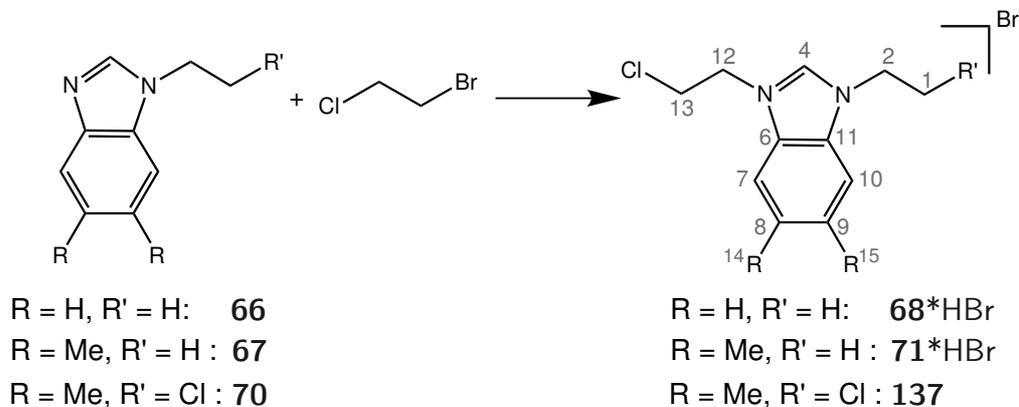
Theoretischer Wert: C: 75.8 H: 8.1 N: 16.1

Gefundener Wert: C: 73.9 H: 8.6 N: 15.2

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 7.72$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.49 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 7.09 (s, 1H, H<sup>4'</sup>), 4.10 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>), 2.33 (s, 3H, H<sup>13</sup>), 2.31 (s, 3H, H<sup>12</sup>), 1.46 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 141.1$  (s, C<sup>4</sup>), 132.2 (s, C<sup>9</sup>), 131.9 (s, C<sup>8</sup>), 130.8 (s, C<sup>6/11</sup>), 120.4 (s, C<sup>7</sup>), 109.7 (s, C<sup>10</sup>), 39.7 (s, C<sup>2</sup>), 20.6 (s, C<sup>13</sup>), 20.2 (s, C<sup>12</sup>), 15.3 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

### 7.3.3. AAV 3: N-Quarternisierung von Benzimidazol-Derivaten (ClEtBimEt 68, ClEtDmbimEt 71, ClEtBimEtCl 136) [117]



Das Benzimidazol-Derivat wurde in einem Überschuss 1-Brom-2-Chlorethan gelöst und unter Lichtausschluss bei Raumtemp. sieben d gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Die methanolische Lösung wurde daraufhin in die 50-fache Menge Diethylether getropft, auf 5 °C gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

#### N-(2-Chlorethyl)-N'-ethylbenzimidazolium-bromid (ClEtBimEt, 68):

##### Ansatzgröße:

4.88 g (33.6 mmol) 1-Ethylbenzimidazol (**66**),  
16.0 mL (193 mmol) 1-Brom-2-chlorethan.

**Ausbeute:** 4.25 g (14.6 mmol, 43%), braunes Öl.

##### Elementaranalyse: (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>BrCl)

Theoretischer Wert: C: 45.6 H: 4.9 N: 9.7

Gefundener Wert: C: 44.8 H: 5.2 N: 9.7

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.54$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 8.20-8.10 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>8/9</sup>), 7.75-7.70 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>7/10</sup>), 4.94 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, H<sup>12</sup>), 4.58 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>22</sup>), 4.21 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, H<sup>13</sup>), 1.56 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 142.5$  (s, C<sup>4</sup>), 131.8/131.1 (s, C<sup>8/9</sup>), 126.8/126.7 (s, C<sup>7/10</sup>), 113.9/113.8 (s, C<sup>6/11</sup>), 48.1 (s, C<sup>12</sup>), 42.7 (s, C<sup>2</sup>), 42.2 (s, C<sup>13</sup>), 14.1 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

**N-(2-Chlorethyl)-N'-ethyl-5,6-dimethylbenzimidazolium-bromid (ClEtDmbimEt, 71):**

**Ansatzgröße:**

5.64 g (32.4 mmol) 1-Ethyl-5,6-dimethylbenzimidazol (**66**),  
18.0 mL (217 mmol) 1-Brom-2-chlorethan.

**Ausbeute:** 4.82 g (15.1 mmol, 47%), brauner Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>BrCl)

Theoretischer Wert: C: 49.2 H: 5.7 N: 8.8

Gefundener Wert: C: 49.3 H: 5.9 N: 8.8

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.43$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.71 (s, 1H, H<sup>7</sup>), 7.69 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 4.77 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, H<sup>12</sup>), 4.47 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2</sup>), 4.01 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, H<sup>13</sup>), 2.41 (br. s, 6H, H<sup>14/15</sup>), 1.55 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 147.1$  (s, C<sup>4</sup>), 139.5/139.4 (s, C<sup>8/9</sup>), 131.8/131.7 (s, C<sup>7/10</sup>), 114.7/114.6 (s, C<sup>6/11</sup>), 49.7 (s, C<sup>12</sup>), 44.1 (s, C<sup>2</sup>), 43.4 (s, C<sup>13</sup>) 21.0 (s, C<sup>14/15</sup>), 15.2 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

**N,N'-Bis(2-chlorethyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium-bromid (ClEtDmbimEtCl, 137):**

**Ansatzgröße:**

5.64 g (27.1 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-5,6-dimethylbenzimidazol (**70**),  
18.0 mL (217 mmol) 1-Brom-2-chlorethan.

**Ausbeute:** 2.13 g (6.05 mmol, 22%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>BrCl)

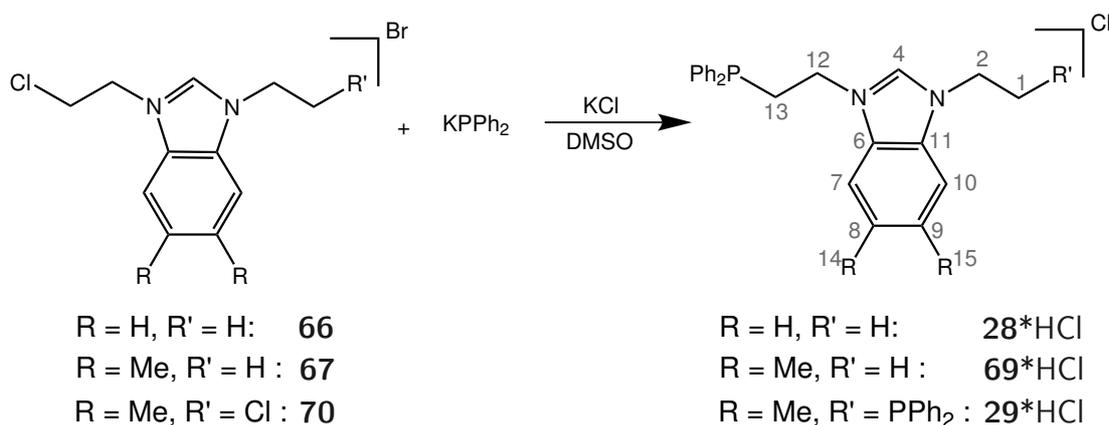
Theoretischer Wert: C: 49.2 H: 5.7 N: 8.8

Gefundener Wert: C: 49.3 H: 5.9 N: 8.8

<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.84 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.97 (s, 2H, H<sup>7/10</sup>), 4.91 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, H<sup>2/12</sup>), 4.19 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, H<sup>1/13</sup>), 2.44 (s, 6H, H<sup>14/15</sup>), ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 144.5 (s, C<sup>4</sup>), 136.7 (s, C<sup>8/9</sup>), 129.3 (s, C<sup>7/10</sup>), 113.5 (s, C<sup>6/11</sup>), 48.2 (s, C<sup>13/1</sup>), 42.5 (s, C<sup>12/2</sup>), 20.0 (s, C<sup>14/15</sup>) ppm.

### 7.3.4. AAV 4: Phosphonierung der Benzimidazoliumsalze (BenzCP\*HCl 28\*HCl, DMBenzCP\*HCl 69\*HCl & DMBenzPCP\*HCl 29\*HCl) [117]



In 16 mL DMSO wurden 1.00 eq. Diphenylphosphin mit 0.92 eq. Kalium-*tert*-butanolat binnen 30 min deprotoniert und anschließend über 30 min zu einer Suspension des (di-)halogenalkansubstituierten Benzimidazolium-Derivates (0.92 eq. bzw. 0.46 eq.) und ca. 5.00 eq. Kaliumchlorid in 16 mL DMSO getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel daraufhin bei 70 °C i. Vak. abgetrennt. Der Rückstand wurde in 60 mL suspendiert und über Celithe filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt, man erhielt einen braunen harzigen Rückstand. Das Harz wurde so oft in 20 mL THF gelöst und wieder mit 30 mL Ether ausgefällt, bis sich durch Zugabe von THF ein weißer oder hellbrauner Feststoff bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 mL THF gewaschen und i. Vak getrocknet.

**N,N'-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)-5,6-dimethylbenzimidazolium-chlorid (DMBenzPCP\*HCl, 29\*HCl):****Ansatzgröße:**

3.00 g (8.52 mmol) ClEtDmbimEtCl (**137**),  
3.48 g (18.7 mmol) Diphenylphosphin,  
2.09 g (18.7 mmol) Kalium-*tert*-butanolat,  
6.00 g (85.0 mmol) Kaliumchlorid.

**Ausbeute:** 3.36 g (5.54 mmol, 65%), hellbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl)

Theoretischer Wert: C: 73.2 H: 6.1 N: 4.6

Gefundener Wert: C: 69.9 H: 5.9 N: 4.6

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.68 (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.51 (s, 2H, H<sup>7/10</sup>), 7.36 (m<sub>c</sub>, 8H, H<sup>Ar-m</sup>), 7.30-7.28 (m, 12H, H<sup>Ar-o/p</sup>), 4.44 (m<sub>c</sub>, 4H, H<sup>2/12</sup>), 2.75 (br. t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1/13</sup>), 2.33 (s, 6H, H<sup>14/15</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 140.9 (s, C<sup>4</sup>), 137.0 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 136.7 (s, C<sup>8/9</sup>), 132.8 (d, <sup>1</sup>J = 19.4 Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 129.5 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 129.1 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 129.6 (s, C<sup>7/10</sup>), 113.4 (s, C<sup>6/11</sup>), 44.7 (d, <sup>2</sup>J = 25.0 Hz, C<sup>2/12</sup>), 27.0 (d, <sup>1</sup>J = 14.5 Hz, C<sup>1/13</sup>), 20.4 (s, C<sup>14/15</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): -20.8 (s) ppm.

**N-(2-Diphenylphosphinoethyl)-N'-ethylbenzimidazolium-chlorid (BenzCP\*HCl, 28\*HCl):****Ansatzgröße:**

2.00 g (6.91 mmol) ClEtBimEt (**68**),  
1.49 g (8.00 mmol) Diphenylphosphin,  
814 mg (7.27 mmol) Kalium-*tert*-butanolat,  
2.72 g (36.4 mmol) Kaliumchlorid.

**Ausbeute:** 1.25 g (3.17 mmol, 46%), weißer Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl)

Theoretischer Wert: C: 70.0 H: 6.1 N: 7.1

Gefundener Wert: C: 67.9 H: 5.9 N: 6.4

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 9.90$  (s, 1H, H<sup>4</sup>), 7.92 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>7/10</sup>), 7.60 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>8/9</sup>), 7.36-7.32 (m, 4H, H<sup>Ar-m</sup>), 7.29-7.25 (m, 6H, H<sup>Ar-o/p</sup>), 4.65 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>12</sup>), 4.37 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sup>12</sup>), 2.87 (br. t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, H<sup>13</sup>), 1.45 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 142.4$  (s, C<sup>4</sup>), 137.3 (d, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 132.9 (d, <sup>1</sup>J = 19.1 Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 131.5/131.4 (s, C<sup>7/10</sup>), 129.6 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 129.2 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 127.1 (s, C<sup>8/9</sup>), 114.2/114.1 (s, C<sup>6/11</sup>), 42.6 (s, C<sup>12</sup>), 41.0 (s, C<sup>12</sup>), 27.1 (d, <sup>1</sup>J = 14.4 Hz, C<sup>13</sup>), 14.7 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): -20.4 (s) ppm.

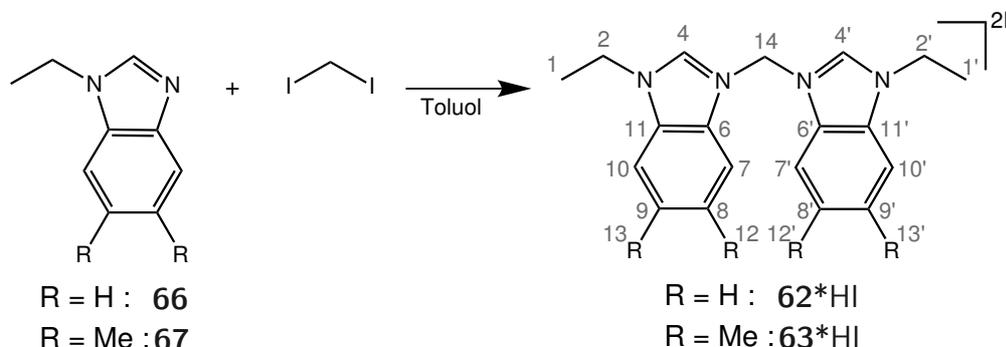
**N-(2-Diphenylphosphinoethyl)-N'-ethyl-5,6-dimethylbenzimidazolium-chlorid  
(DMBenzCP\*HCl, 69\*HCl):**

**Ansatzgröße:**

2.00 g (7.11 mmol) ClEtBimEt (**68**),  
1.53 g (8.23 mmol) Diphenylphosphin,  
836 mg (7.47 mmol) Kalium-*tert*-butanolat,  
2.84 g (38.0 mmol) Kaliumchlorid.

**Ausbeute:** Das Zielprodukt **69\*HCl** konnte nicht isoliert werden.

### 7.3.5. AAV 5: Synthese der Bisbenzimidazoliumsalze (BenzCC\*2HI 62\*2HI & DMBenzCC\*2HI 63\*2HI) [155]



In 50 mL Toluol wurden 1.00 *eq.* des 1-Ethylbenzimidazol-Derivates und 0.50 *eq.* Diiodmethan gelöst, 1 d bei 130 °C und weitere 3 d bei 100 °C gerührt. Die Lösung wurde auf 25 mL eingengt und der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 20 mL THF gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet.

#### 1,1'-Diethyl-3,3'-methylen-diimidazolium-diiodid (BenzCC\*2HI, 62\*2HI):

Ansatzgröße:

3.00 g (20.5 mmol) 1-Ethylbenzimidazol (**66**),  
2.68 g (10.0 mmol) Diiodmethan.

**Ausbeute:** 700 mg (1.25 mmol, 13%), weißer Feststoff.

**Elementaranalyse:** (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>)

Theoretischer Wert: **C:** 40.7 **H:** 4.0 **N:** 10.0

Gefundener Wert: **C:** 42.6 **H:** 4.2 **N:** 10.0

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 10.26 (s, 2H, H<sup>4,4'</sup>), 8.34 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sup>7/7'</sup>), 8.13 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sup>10/10'</sup>), 7.77 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sup>8/8'</sup>), 7.77 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sup>9,9'</sup>), 7.35 (s, 2H, H<sup>14</sup>), 4.56 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2/2'</sup>), 1.55 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1/1'</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta = 144.1$  (s,  $\text{C}^4$ ), 131.4 (s,  $\text{C}^{8/8'}$ ), 131.0 (s,  $\text{C}^{9/9'}$ ), 128.0 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 127.6 (s,  $\text{C}^{11/11'}$ ), 114.7 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 114.1 (s,  $\text{C}^{10/10'}$ ), 55.6 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 43.3 (s,  $\text{C}^2$ ), 14.4 (s,  $\text{C}^1$ ) ppm.

**1,1'-Diethyl-3,3'-methylen-5,6-dimethyl-diimidazolium-diiodid**  
(DMBenzCC\*2HI, 63\*2HI):

**Ansatzgröße:**

2.50 g (14.3 mmol) 1-Ethyl-5,6-dimethylbenzimidazol (**67**),

1.90 g (7.10 mmol) Diphenylphosphin,

**Ausbeute:** 1.25 g (2.03 mmol, 29%), hellbrauner Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{I}_2$ )

Theoretischer Wert: C: 44.8 H: 4.9 N: 9.1

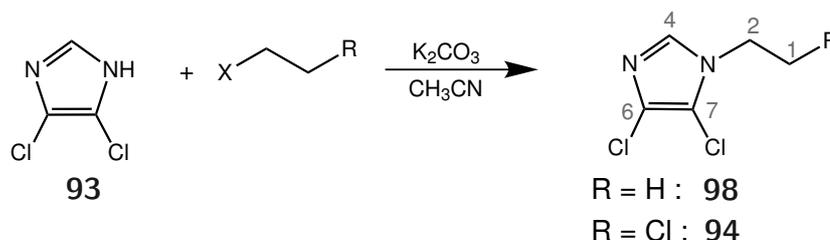
Gefundener Wert: C: 45.1 H: 4.9 N: 8.9

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta = 10.10$  (s, 2H,  $\text{H}^{4,4'}$ ), 8.10 (s, 2H,  $\text{H}^{7,7'}$ ), 7.91 (s, 2H,  $\text{H}^{10,10'}$ ), 7.18 (s, 2H,  $\text{H}^{14}$ ), 4.49 (q, 4H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{2/2'}$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{H}^{12}$ ), 2.39 (s, 6H,  $\text{H}^{13}$ ), 1.52 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{1/1'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta = 142.6$  (s,  $\text{C}^4$ ), 137.8 (s,  $\text{C}^{8/8'}$ ), 137.4 (s,  $\text{C}^{9/9'}$ ), 129.8 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 129.3 (s,  $\text{C}^{11/11'}$ ), 114.1 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 113.5 (s,  $\text{C}^{10/10'}$ ), 55.6 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 43.1 (s,  $\text{C}^2$ ), 20.6 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 20.4 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 14.6 (s,  $\text{C}^1$ ) ppm.

## 7.4. Liganden basierend auf 4,5-Dichlorimidazol und 1,2,4-Triazol

### 7.4.1. AAV 6: 1-Alkylierung von 4,5-Dichlorimidazol ( $\text{Cl}_2\text{ImEt}$ 98 & $\text{Cl}_2\text{ImEtCl}$ 94) [160]



In 50 mL Acetonitril wurden 1.00 eq. 4,5-Dichlorimidazol (**93**) und 1.50 eq. Kaliumcarbonat suspendiert und mit 1.05 eq. des Halogenalkans versetzt. Die rosa Suspension wurde 24 h bei 45 °C und 3 d bei Raumtemp. gerührt und im Anschluß die anorganischen Feststoffe abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 15 mL Dichlormethan und 15 mL dest. Wasser aufgenommen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 15 ml dest. Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

#### 1-Ethyl-4,5-dichlorimidazol ( $\text{Cl}_2\text{ImEt}$ , **98**):

##### Ansatzgröße:

2.00 g (14.6 mmol) 4,5-Dichlorimidazol (**93**),  
 3.12 g (22.6 mmol) Kaliumcarbonat,  
 2.39 g (15.3 mmol) Ethyliodid.

**Ausbeute:** 1.61 g (9.76 mmol, 67%), gelbes Öl.

##### Elementaranalyse: ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$ )

Theoretischer Wert: C: 36.4 H: 3.7 N: 17.0

Gefundener Wert: C: 36.7 H: 3.8 N: 16.3

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.37$  (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 3.95 (q, 2H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 1.41 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^1$ ) ppm.

### 1-(2-Chlorethyl)-4,5-dichlorimidazol ( $\text{Cl}_2\text{ImEtCl}$ , **94**):

Ansatzgröße:

5.00 g (36.5 mmol) 4,5-Dichlorimidazol (**93**),  
7.80 g (56.5 mmol) Kaliumcarbonat,  
5.48 g (38.3 mmol) 1-Brom-2-chlorethan.

Ausbeute: 5.15 g (25.6 mmol, 70%), weißer Feststoff.

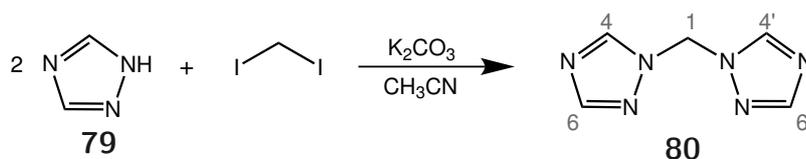
Elementaranalyse: ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 30.1 H: 2.5 N: 14.0

Gefundener Wert: C: 29.2 H: 2.4 N: 13.6

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.48$  (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 4.26 (t, 2H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 3.76 (t, 6H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $\text{H}^1$ ) ppm.

### 7.4.2. Bis-(1,2,4-triazolyl)methan (TriMeTri **80**) [196]



In 120 mL Acetonitril wurden 5.52 g (80.0 mmol) 1,2,4-Triazol (**79**) und 16.0 g (115 mmol) Kaliumcarbonat suspendiert und 30 min. bei Raumtemp. gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurden 10.6 g (40.0 mmol) Diiodmethan gegeben und die Reaktions-suspension wurde 3 d bei  $50^\circ\text{C}$  und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 200 ml Chloroform extrahiert. Durch langsames abdampfen der Chloroformlösung erhielt man farblose Kristalle, welche i. Vak. getrocknet wurden.

**Ausbeute:** 3.25 g (21.7 mmol, 27%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>)

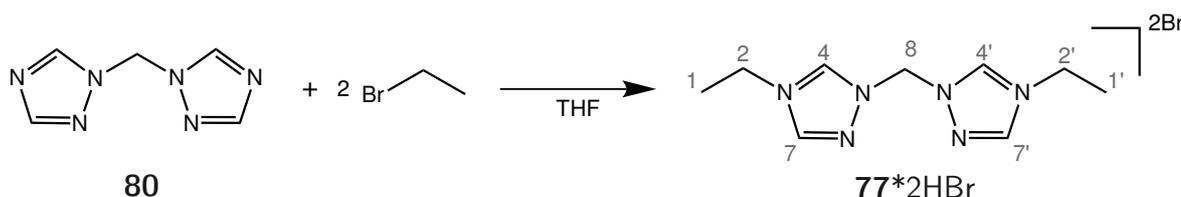
Theoretischer Wert: C: 40.0 H: 4.0 N: 56.0

Gefundener Wert: C: 39.3 H: 3.9 N: 55.1

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 8.79 (s, 2H, H<sup>4,4'</sup>), 8.00 (s, 2H, H<sup>6,6'</sup>), 6.61 (s, 2H, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 152.9 (s, C<sup>4,4'</sup>), 145.7 (s, C<sup>6,6'</sup>), 59.5 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

### 7.4.3. 4,4'-Diethyl-1,1'-methylene-di-1,2,4-triazolium-dibromid (TriazolCC\*2HBr Typ A 77\*2HBr) [197]



In einem Gemisch von 6 mL THF/Acetonitril (1/1) wurden 1.20 g (8.00 mmol) Bis-(1,2,4-triazolyl)methan (**79**) und 1.85 g (17.0 mmol) Ethylbromid suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Autoklaven mit einem Volumen von 32 mL für 60 h bei 90°C gerührt. Im Anschluß wurde das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und der gelbliche ölige Rückstand dreimal mit je 10 mL Acetonitril gewaschen. Man erhielt daraufhin einen weißen Feststoff, welcher i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 1.32 g (3.59 mmol, 45%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>)

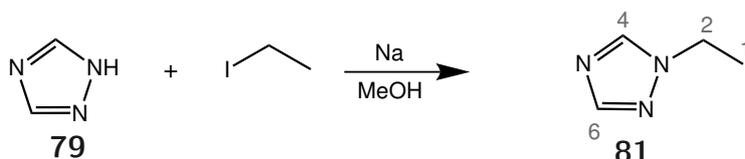
Theoretischer Wert: C: 29.4 H: 4.4 N: 22.8

Gefundener Wert: C: 28.8 H: 4.6 N: 24.4

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 10.65 (s, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 9.47 (s, 2H, H<sup>6/6'</sup>), 7.16 (s, 2H, H<sup>8</sup>), 4.34 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>2/2'</sup>), 1.44 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sup>1/1'</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta = 145.7$  (s,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 145.4 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 62.7 (s,  $\text{C}^8$ ), 44.1 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 14.8 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ), ppm.

#### 7.4.4. 1-Ethyl-1,2,4-triazol (TriEt 81) [198]



In 25 mL Methanol wurden 3.45 g (50.0 mmol) 1,2,4-Triazol (**79**) gelöst und auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden portionsweise 1.25 g (55.0 mmol) Natrium zugegeben und die Reaktionslösung 15 min in der Kälte gerührt. Anschließend wurden 8.11 g (52.0 mmol) Ethyliodid zugetropft und die Lösung 1 h bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h bei Raumtemp. und 20 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Reaktionsrückstand mit jeweils 30 mL  $60\text{ }^\circ\text{C}$  heißem Benzol und heißem Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt destillativ aufgearbeitet (Siedepunkt:  $28\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar). Man erhielt ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 1.54 g (15.9 mmol, 32%).

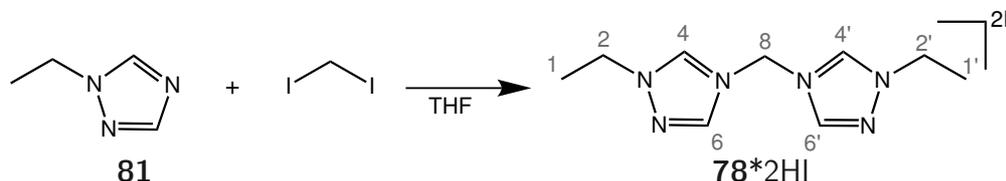
**Elementaranalyse:** ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 49.5 H: 7.3 N: 43.2

Gefundener Wert: C: 53.1 H: 7.7 N: 42.7

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta = 8.05$  (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.92 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ), 4.22 (q, 2H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 1.52 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^1$ ) ppm.

### 7.4.5. 1,1'-Diethyl-4,4'-methylen-di-1,2,4-triazolium-diiodid (TriazolCC\*2HI Typ B 78\*2HI) [197]



Eine Lösung von 1.54 g (15.9 mmol) 1-Ethyl-1,2,4-triazol (**81**) und 2.14 g (8.00 mmol) Diiodmethan in 3 mL THF wurde 4 d bei 80 °C und insgesamt 24 h bei 100 °C gerührt. Durch Zugabe von 5 mL Toluol bei Raumtemp. und erneutes Erhitzen auf 100 °C bildete sich ein oranger Feststoff, welcher abfiltriert und je zweimal mit 8 mL Toluol und 10 mL THF gewaschen wurde. Man erhielt einen hellgelben Feststoff.

**Ausbeute:** 850 mg (1.84 mmol, 23%).

**Elementaranalyse:** (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>I<sub>2</sub>)

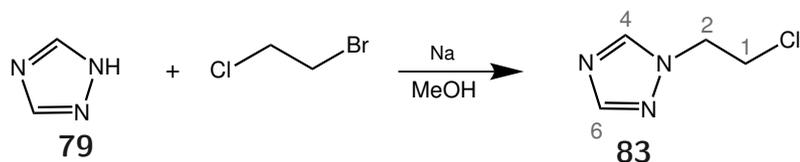
Theoretischer Wert: C: 23.4 H: 3.5 N: 18.2

Gefundener Wert: C: 23.4 H: 3.4 N: 17.6

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 10.31 (s, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 9.37 (s, 2H, H<sup>6/6'</sup>), 6.82 (s, 2H, H<sup>8</sup>), 4.46 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sup>2/2'</sup>), 1.47 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sup>1/1'</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 145.1 (s, C<sup>4/4'</sup>), 143.5 (s, C<sup>6/6'</sup>), 55.5 (s, C<sup>8</sup>), 48.1 (s, C<sup>2/2'</sup>), 13.9 (s, C<sup>1/1'</sup>), ppm.

### 7.4.6. 1-(2-Chlorethyl)-1,2,4-triazol (TriEtCl 83) [198]



In 40 mL Methanol wurden 6.00 g (86.8 mmol) 1,2,4-Triazol (**79**) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Unter Rühren wurden portionsweise 2.10 g (91.3 mmol) Natrium zuge-

geben und die Reaktionslösung 15 min in der Kälte gerührt. Anschließend wurden 13.0 g (90.6 mmol) Ethyliodid zugetropft und die Lösung 1 h bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , 1 h bei Raumtemp. und 18 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Reaktionsrückstand mit jeweils 40 mL  $60^{\circ}\text{C}$  heißem Benzol und heißem Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt destillativ aufgearbeitet (Siedepunkt:  $92^{\circ}\text{C}$  bei  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar). Man erhielt ein farbloses Öl.

**Ausbeute:** 5.26 g (40.0 mmol, 44%).

**Elementaranalyse:** ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl}$ )

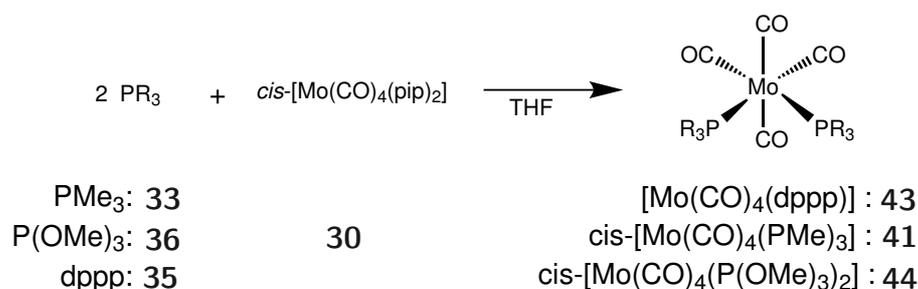
Theoretischer Wert: C: 36.5 H: 4.6 N: 31.9

Gefundener Wert: C: 32.6 H: 4.1 N: 28.3

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 8.15$  (s, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.95 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ), 4.46 (t, 2H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 3.86 (t, 6H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $\text{H}^1$ ) ppm.

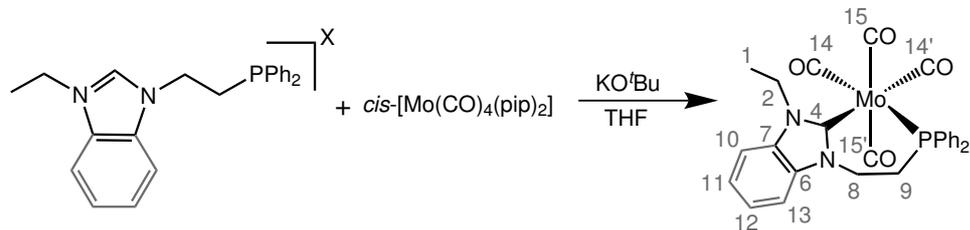
## 7.5. Synthese der Molybdän-Carbonyl-Komplexe

### 7.5.1. AAV 7: $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppp})]$ (43), $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ (41) & $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (44) [129, 131, 132]



In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 1.00 eq.  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) und 2.10 eq. des Monophosphins bzw. 1.05 eq. Diphosphin in 20 mL THF suspendiert und für 3 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  und weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und das Produkt mit 20 mL *n*-Hexan in der Kälte ausgefällt. Der gelbe Feststoff wurde mit je zweimal 10 ml *n*-Hexan und 10 mL kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**[Mo(CO)<sub>4</sub>(dppp)] (43):****Ansatzgröße:**300 mg (814  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),688 mg (1.67 mmol) dppp (**35**)**Ausbeute:** 177 mg (285  $\mu$ mol, 35%), gelber Feststoff.**IR** (ATR): 3051, 2963(C-H), 2016, 1916, 1867, 1837 (Carbonyl), 1482, 1431 (P-C) cm<sup>-1</sup>.***Cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (41):****Ansatzgröße:**250 mg (660  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),104 mg (1.37 mmol) PMe<sub>3</sub> (**33**)**Ausbeute:** 87 mg (244  $\mu$ mol, 37%), gelber Feststoff.**IR** (ATR):2923, 2858, 2810 (C-H) 2011, 1941, 1878, 1830 (Carbonyl), 1448 (P-C) cm<sup>-1</sup>.***Cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (44):****Ansatzgröße:**250 mg (660  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),248 mg (2.00 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> (**36**)**Ausbeute:** 22.0 mg (50.0  $\mu$ mol, 8%), gelber Feststoff.**IR** (ATR):2951, 2924(C-H), 2847 (O-C) 2033, 1943, 1905, 1830 (Carbonyl), 1005 (P-O) cm<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>.**<sup>1</sup>H-NMR** (400.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.68 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 18H, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 163.8 (s, 2P, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

7.5.2. AAV 8:  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (58) &  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCP})]$  (74)

Imidazol- : 25\*HI                    30  
 Benzimidazol- : 28\*HCl

Imidazol- : 58  
 Benzimidazol- : 74

In 10 mL THF wurden 1.00 *eq.* des Imidazoliumsalses und 1.05 *eq.* Kalium-*tert*-butanolat suspendiert und für 60 min. bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine gelbe Suspension, welche zu einer Lösung von 0.95 *eq.*  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) in 5 mL THF filtriert wurde. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließen auf 5 mL eingengt. Durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan und Lagerung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  bildete sich ein gelber Feststoff, welcher abfiltriert und mit jeweils zweimal 10 mL *n*-Hexan und 10 mL  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kaltem Methanol gewaschen wurde. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

 **$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CP})]$  (58):****Ansatzgröße:**

300 mg (814  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**),  
 260 mg (828  $\mu\text{mol}$ ) CP\*HI (**25\*HI**),  
 96.0 mg (850  $\mu\text{mol}$ ) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 206 mg (398  $\mu\text{mol}$ , 49%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:**  $(\text{MoC}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{P})$ 

Theoretischer Wert: C: 53.5 H: 4.1 N: 5.4

Gefundener Wert: C: 52.9 H: 4.3 N: 4.8

**IR** (ATR): 3059, 2962(C-H), 2005, 1881, 1827, 1796 (Carbonyl), 1461, 1435 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.54$  ( $m_c$ , 4H,  $\text{H}^{\text{Ar}-m}$ ), 7.42-7.36 (m, 6H,  $\text{H}^{\text{Ar}-o/p}$ ), 7.01 (d,  $^3J = 1.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.01 (d,  $^3J = 1.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^7$ ), 4.32 (q,

$^3J = 7.3$  Hz, 2H, H<sup>2/2'</sup>), 4.30 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>8</sup>), 2.47 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>9</sup>), 1.37 (t, 3H,  $^3J = 7.3$  Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta = 218.4$  (d,  $^2J = 9.7$  Hz, C<sup>14'</sup>), 218.4 (d,  $^2J = 27.0$  Hz, C<sup>14</sup>), 210.5 (d,  $^2J = 9.1$  Hz, C<sup>15/15'</sup>), 188.9 (d,  $^2J = 11.4$  Hz, C<sup>4</sup>), 138.0 (d,  $^1J = 32.6$  Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 131.9 (d,  $^2J = 12.4$  Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 129.4 (d,  $^4J = 32.6$  Hz, C<sup>Ar-p</sup>), 128.4 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 122.5 (s, C<sup>6</sup>), 119.5 (s, C<sup>7</sup>), 48.3 (d,  $^2J = 8.8$  Hz, C<sup>8</sup>), 46.3 (s, C<sup>2</sup>), 28.8 (d,  $^1J = 18.6$  Hz, C<sup>9</sup>), 16.3 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 30.2 (s) ppm.

### [Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCP)] (74):

#### Ansatzgröße:

268 mg (740  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),  
 300 mg (760  $\mu$ mol) BenzCP\*HCl (**28**\*HCl),  
 85.0 mg (760  $\mu$ mol) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 104 mg (251  $\mu$ mol, 34%), gelber Feststoff.

#### Elementaranalyse: (MoC<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P)

Theoretischer Wert: C: 57.3 H: 4.1 N: 5.0

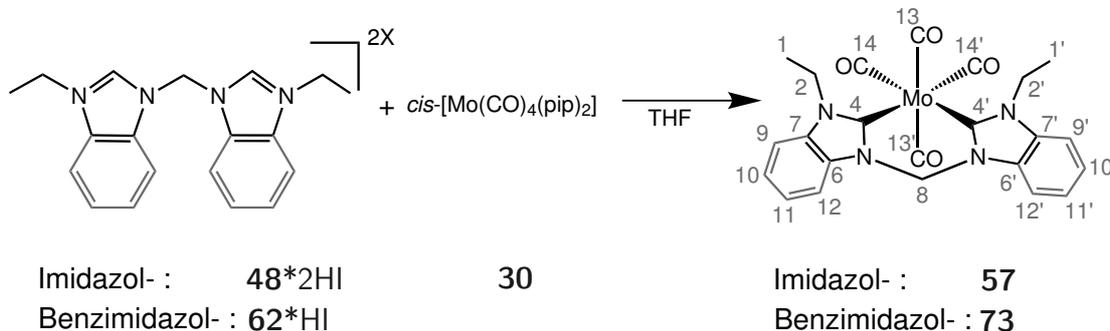
Gefundener Wert: C: 57.6 H: 4.2 N: 4.7

**IR** (ATR): 3053, 2961 (C-H), 2008, 1895, 1875, 1818 (Carbonyl), 1485, 1434 (P-C) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta = 7.57$  (m<sub>c</sub>, 4H, H<sup>Ar-m</sup>), 7.43 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>11/12</sup>), 7.41-7.37 (m, 6H, H<sup>Ar-o/p</sup>), 7.32 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>10/113</sup>), 4.70 (q, 2H,  $^3J = 7.2$  Hz, H<sup>2</sup>), 4.61 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>8</sup>), 2.53 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>9</sup>), 1.45 (t, 3H,  $^3J = 7.3$  Hz, H<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta = 218.1$  (d,  $^2J = 9.7$  Hz, C<sup>14'</sup>), 217.7 (d,  $^2J = 27.9$  Hz, C<sup>14</sup>), 210.3 (d,  $^2J = 9.0$  Hz, C<sup>15/15'</sup>), 202.9 (d,  $^2J = 11.0$  Hz, C<sup>4</sup>), 137.8 (d,  $^1J = 33.1$  Hz, C<sup>Ar-i</sup>), 135.0 (s, C<sup>12</sup>), 133.9 (s, C<sup>11</sup>), 131.9 (d,  $^2J = 12.3$  Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 129.6 (d,  $^4J = 1.8$  Hz, C<sup>Ar-p</sup>), 128.4 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 122.7 (s, C<sup>7</sup>), 122.7 (s, C<sup>6</sup>), 43.5 (d,  $^2J = 9.6$  Hz, C<sup>8</sup>), 43.8 (s, C<sup>2</sup>), 28.3 (d,  $^1J = 18.5$  Hz, C<sup>9</sup>), 14.8 (s, C<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 31.5 (s) ppm.

7.5.3. AAV 9:  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (57) &  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (73)

Eine Mischung von 1.00 *eq.* des Bisimidazoliumsalzes und 0.95 *eq.*  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) wurden in 15 mL THF suspendiert und bei 50°C für 3 d gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das gelbe Filtrat wurde i. Vak. auf 5 mL reduziert. Durch Zugabe von 30 mL *n*-Hexan und Kühlen auf -40°C für 12 h entstand ein gelber Feststoff, welcher zweimal mit je 10 mL kaltem Methanol und zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen wurde. Das gelbe Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

 **$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (57):****Ansatzgröße:**

272 mg (720  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**),  
350 mg (760  $\mu\text{mol}$ ) CC\*2HI (**48\*2HI**).

**Ausbeute:** 134 mg (324  $\mu\text{mol}$ , 45%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ )

Theoretischer Wert: C: 43.7 H: 3.9 N: 13.6

Gefundener Wert: C: 44.2 H: 3.7 N: 12.8

**IR** (ATR): 3145, 2968(C-H), 1987, 1876, 1818, 1799 (Carbonyl), 1752, 1740 (C-N), 1452, 1424 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.12$  (d,  $^3J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^{6/6'}$ ), 6.96 (d,  $^3J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^{7/7'}$ ), 5.83 (s, 2H,  $\text{H}^8$ ), 4.31 (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{H}^{2/2'}$ ), 1.42 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{H}^{1/1'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 221.1$  (s,  $\text{C}^{14/14'}$ ), 210.7 (s,  $\text{C}^{13/13'}$ ), 196.3 (s,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 120.5 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 119.5 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 63.8 (s,  $\text{C}^8$ ), 45.9 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 16.1 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ) ppm.

**[Mo(CO)<sub>4</sub>(BenzCC)] (73):**

**Ansatzgröße:**

202 mg (534  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**),

300 mg (534  $\mu\text{mol}$ )  $\text{CC}^*2\text{HI}$  (**62**\*2HI).

**Ausbeute:** 94 mg (183  $\mu\text{mol}$ , 34%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ )

Theoretischer Wert: C: 53.9 H: 3.9 N: 10.9

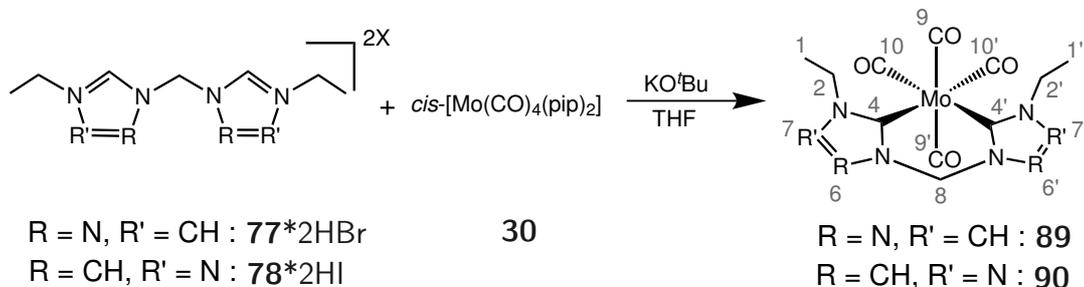
Gefundener Wert: C: 53.6 H: 3.8 N: 10.5

**IR** (ATR): 2962(C-H), 1994, 1878, 1858, 1816 (Carbonyl), 1477, 1437 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.60$  ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{12/12'}$ ), 7.44 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{9/9'}$ ), 7.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{H}^{12/12'}$ ), 6.48 (d, 2H,  $^3J = 1.9$  Hz,  $\text{H}^8$ ), 4.68 (q, 4H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{2/2'}$ ), 1.53 (t, 6H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{H}^{1/1'}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 220.6$  (s,  $\text{C}^{14/14'}$ ), 210.4 (s,  $\text{C}^{13/13'}$ ), 209.4 (s,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 134.1/133.9 (s,  $\text{C}^{10/10'/11/11'}$ ), 122.9/122.8 (s,  $\text{C}^{9/9'/12/12'}$ ), 110.5 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 108.2 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 55.9 (s,  $\text{C}^8$ ), 43.5 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 14.7 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ) ppm.

**7.5.4. AAV 10: [Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)]TypA (89) & [Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)]TypB (90)**



In 10 mL THF wurden 1.00 eq.  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**), 1.00 eq. des Triazoliumsalses und 2.00 eq Kalium-*tert*-butanolat suspendiert und das Reaktionsgemisch für 3 h bei 40 °C und für 21 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene gelbe Reaktionslösung wurde i. Vak. auf 3 mL eingengt und das Produkt durch Zugabe von 10 mL *n*-Hexan als gelben Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde zweimal mit je 5 mL Methanol und *n*-Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet.

**[Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)]–TypA (89):****Ansatzgröße:**

204 mg (541 μmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**),  
250 mg (541 μmol) TriazolCC\*2HI-Typ A (**77**\*2HI),  
121 mg (1.08 mmol) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 39.0 mg (92.3 μmol, 17%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** (MoC<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)

Theoretischer Wert: C: 37.7 H: 3.4 N: 20.3

Gefundener Wert: C: 42.3 H: 4.2 N: 16.1

**IR** (ATR): 3145, 2940(C-H), 2006, 1864, 1806, 1779 (Carbonyl), 1766 (C-N), 1444, 1423 (P-C) cm<sup>-1</sup>.

Aufgrund von starken Verunreinigungen konnten die NMR-Spektren von Verbindung **89** nicht eindeutig ausgewertet werden.

**[Mo(CO)<sub>4</sub>(TriazolCC)]TypB (90):****Ansatzgröße:**

204 mg (541 μmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**),  
250 mg (541 μmol) TriazolCC\*2HI Typ B (**78**\*2HI),  
121 mg (1.08 mmol) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 80.0 mg (190 μmol, 35%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$ )

Theoretischer Wert: C: 37.7 H: 3.4 N: 20.3

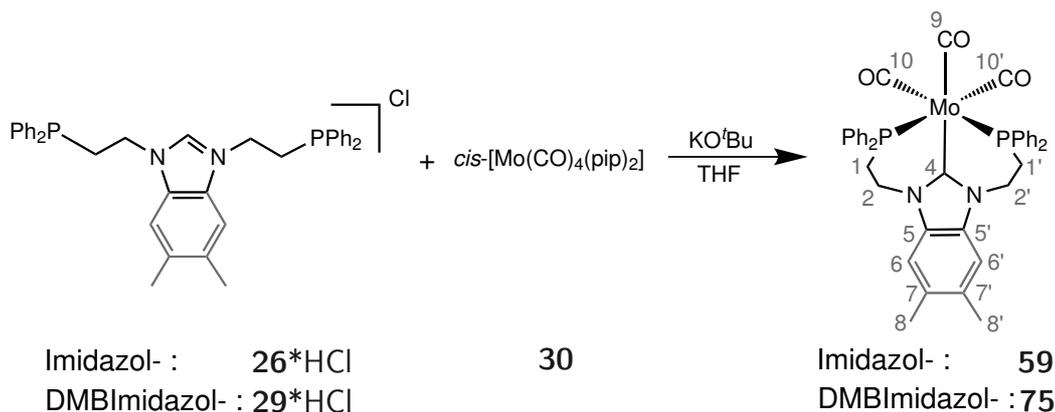
Gefundener Wert: C: 34.4 H: 4.1 N: 20.3

**IR** (ATR): 3147, 2962(C-H), 2006, 1884, 1806, 1776 (Carbonyl), 1752, 1740 (C-N), 1447, 1425 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 8.16$  (s, 2H,  $\text{H}^{6/6'}$ ), 6.03 (s, 2H,  $\text{H}^8$ ), 4.48 (q, 4H,  $^3J = 7.2$  Hz,  $\text{H}^{2/2'}$ ), 1.50 (t, 6H,  $^3J = 7.2$  Hz,  $\text{H}^{1/1'}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 220.0$  (s,  $\text{C}^{10/10'}$ ), 209.6 (s,  $\text{C}^{9/9'}$ ), 196.6 (s,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 140.5 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 58.8 (s,  $\text{C}^8$ ), 47.8 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 14.9 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ) ppm.

### 7.5.5. AAV 11: *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCP})]$ (**59**) & *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$ (**75**)



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1.00 *eq.* des Imidazoliumsalses und 1.05 *eq.* Kalium-*tert*-butanolat in 10 mL THF suspendiert und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Suspension wurde anschließend filtriert und zu eine Suspension von 0.95 *eq.*  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) in 10 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 50 °C und 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. auf 5 mL eingengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan in der Kälte ausgefällt und zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan und kaltem Methanol gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet.

**Fac-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (59):****Ansatzgröße:**

245 mg (665  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),  
 350 mg (682  $\mu$ mol) PCP\*HCl (**26**\*HCl),  
 80.0 mg (700  $\mu$ mol) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 219 mg (326  $\mu$ mol, 49%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** (MoC<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)

Theoretischer Wert: C: 60.7 H: 4.5 N: 4.2

Gefundener Wert: C: 60.5 H: 4.4 N: 4.0

**IR** (ATR): 3053, 2954(C-H), 1905, 1814, 1789 (Carbonyl), 1478, 1431 (P-C) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.88 (tt, <sup>3</sup>*J* = 9.3 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 4H, H<sup>Ar-o</sup>), 7.44 (td, <sup>3</sup>*J* = 1.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 7.2 Hz, 4H, H<sup>Ar-o</sup>), 7.38 (td, <sup>3</sup>*J* = 1.1 Hz, <sup>5</sup>*J* = 7.2 Hz, 2H, H<sup>Ar-p</sup>), 7.12 (s, 2H, H<sup>5/5'</sup>), 6.90 (td, <sup>3</sup>*J* = 1.0 Hz, <sup>5</sup>*J* = 7.2 Hz, 2H, H<sup>Ar-p</sup>), 6.74 (td, <sup>3</sup>*J* = 1.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 7.2 Hz, 4H, H<sup>Ar-m</sup>), 6.47 (tt, <sup>3</sup>*J* = 1.5 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 4H, H<sup>Ar-m</sup>), 4.59 (dtd, <sup>2</sup>*J* = 13.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 2.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 12.4 Hz, 2H, H<sup>2a/2a'</sup>), 4.36 (tdd, <sup>2</sup>*J* = 13.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 28.9 Hz, 2H, H<sup>2b/2b'</sup>), 2.68 (dtd, <sup>2</sup>*J* = 13.9 Hz, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, <sup>3</sup>*J* = 28.9 Hz, 2H, H<sup>1a/1a'</sup>), 1.84 (m<sub>c</sub>, 2H, H<sup>1b/1b'</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 226.1 (t, <sup>2</sup>*J* = 9.8 Hz, C<sup>11</sup>), 222.5 (ABX, <sup>2</sup>*J*<sub>trans</sub> = |29.7| Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>cis</sub> = |11.4| Hz, C<sup>10/10'</sup>), 193.6 (t, <sup>2</sup>*J* = 12.9 Hz, C<sup>4</sup>), 139.4 (ABX, <sup>1</sup>*J* = |30.3| Hz, <sup>3</sup>*J* = |3.1 Hz|, C<sup>Ar-i</sup>), 138.4 (ABX, <sup>1</sup>*J* = |29.0| Hz, <sup>3</sup>*J* = |2.7 Hz|, C<sup>Ar-i</sup>), 132.8 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 130.0 (t, <sup>2</sup>*J* = 6.1 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 129.3 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 128.2 (t, <sup>3</sup>*J* = 4.5 Hz, C<sup>Ar-o</sup>), 127.8 (s, C<sup>Ar-p</sup>), 127.7 (t, <sup>4</sup>*J* = 4.0 Hz, C<sup>Ar-m</sup>), 121.1 (s, C<sup>5/5'</sup>), 47.8 (t, <sup>2</sup>*J* = 3.4 Hz, C<sup>2/2'</sup>), 29.2 (ABX, <sup>1</sup>*J* = |25.9| Hz, <sup>3</sup>*J* = |1.2| Hz, C<sup>1/1'</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 27.3 (s) ppm.

**Fac-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (75):****Ansatzgröße:**

183 mg (585  $\mu$ mol) [Mo(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] (**30**),

300 mg (495  $\mu\text{mol}$ ) DMBenzPCP\*HCl (**107**\*HCl),  
 59.6 mg (532  $\mu\text{mol}$ ) Kalium-*tert*-butanolat.

**Ausbeute:** 163 mg (218  $\mu\text{mol}$ , 45%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$ )

Theoretischer Wert: C: 64.0 H: 4.8 N: 3.7

Gefundener Wert: C: 63.7 H: 5.0 N: 3.8

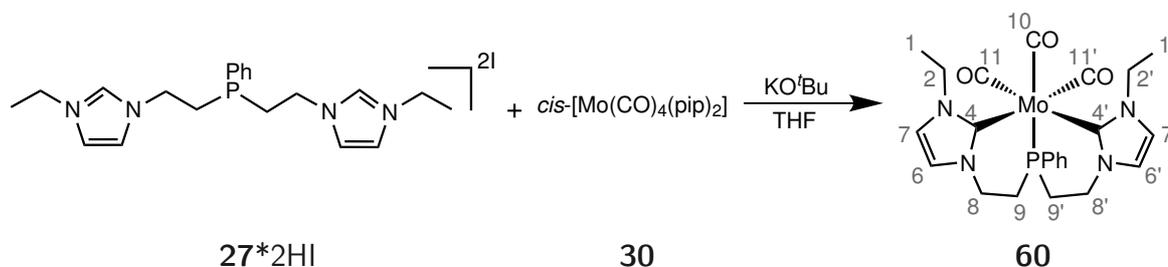
**IR** (ATR): 3053, 2952(C-H), 1912, 1817, 1791 (Carbonyl), 1481, 1430 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.91$  (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}^{\text{Ar}-o}$ ), 7.46 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{H}^{\text{Ar}-o}$ ), 7.46 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{Ar}-p}$ ), 7.26 (s, 2H,  $\text{H}^{6/6'}$ ), 6.85 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{Ar}-p}$ ), 6.65 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{H}^{\text{Ar}-m}$ ), 6.46 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}^{\text{Ar}-m}$ ), 4.80 (tdd,  $^2J = 13.3$  Hz,  $^3J = 3.4$  Hz,  $^3J = 21.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^{2a/2a'}$ ), 4.36 (br dd,  $^2J = 13.3$  Hz  $^3J = 25.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^{2b/2b'}$ ), 2.82 ( $\text{m}_c$ , 2H,  $\text{H}^{1a/1a'}$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{H}^{8/8'}$ ), 1.80 ( $\text{m}_c$ , 2H,  $\text{H}^{1b/1b'}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 226.2$  (t,  $^2J = 9.9$  Hz,  $\text{C}^{11}$ ), 222.5 (ABX,  $^2J_{\text{trans}} = |28.6|$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = |10.8|$  Hz,  $\text{C}^{10/10'}$ ), 205.6 (t,  $^2J = 12.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 139.1 (ABX,  $^1J = |30.1|$  Hz,  $^3J = |3.3|$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-i}$ ), 138.6 (ABX,  $^1J = |29.4|$  Hz,  $^3J = |2.3|$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-i}$ ), 133.1 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 132.9 (t,  $^2J = 6.3$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-o}$ ), 131.9 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 130.2 (t,  $^2J = 6.0$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-o}$ ), 129.4 (s,  $\text{C}^{\text{Ar}-p}$ ), 128.4 (t,  $^3J = 4.2$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-m}$ ), 128.0 (s,  $\text{C}^{\text{Ar}-p}$ ), 127.9 (t,  $^4J = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-m}$ ), 43.1 (t,  $^2J = 3.2$  Hz,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 28.9 (ABX,  $^1J = |25.4|$  Hz,  $^3J = |1.7|$  Hz,  $\text{C}^{1/1'}$ ) 25.7 (s,  $\text{C}^{8/8'}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K): 27.3 (s) ppm.

### 7.5.6. *Fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(CPC)] (**60**)



Eine Suspension aus 600 mg (983  $\mu\text{mol}$ ) Bis(1-ethyl-3-ethylenimidazolium)phenylphosphindiodide (CPC\*2HI, **27**\*2HI) und 232 mg (2.07 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 15 mL THF suspendiert und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und zu einer Suspension aus 373 mg (983  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  (**30**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. auf 5 mL reduziert. Mittels Zugabe von 30 mL *n*-Hexan bildete sich bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  ein gelber Feststoff, welcher abfiltriert, zweimal mit 10 mL kaltem Methanol und zweimal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen wurde. Das erhaltene Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 220 mg (412  $\mu\text{mol}$ , 42%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$ )

Theoretischer Wert: C: 51.7 H: 5.1 N: 10.5

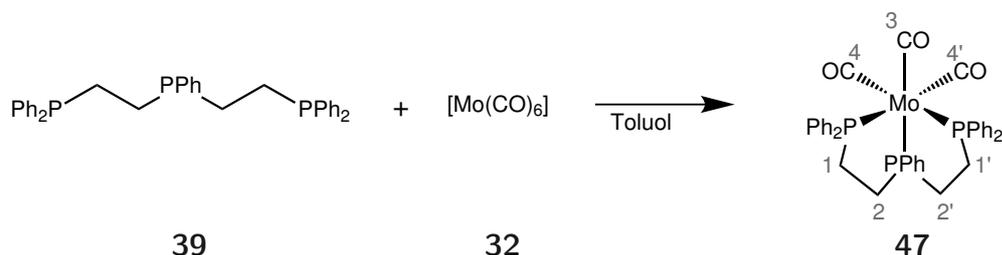
Gefundener Wert: C: 50.6 H: 5.3 N: 9.8

**IR** (ATR): 3131, 2935(C-H), 1889, 1785, 1741 (Carbonyl), 1482, 1437 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 7.93$  (dt,  $^3J = 9.3$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{Ar}-m}$ ), 7.46 (dt,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{Ar}-o}$ ), 7.41 (dt,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{Ar}-m}$ ), 6.90 (d,  $^3J = 1.7$  Hz, 2H,  $\text{H}^{6/6'}$ ), 6.84 (d,  $^3J = 1.7$  Hz, 2H,  $\text{H}^{7/7'}$ ), 4.39 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{8a/8'a}$ ), 4.28 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{8b/8'b}$ ), 1.21 ( $m_c$ , 4H,  $\text{H}^1$ ), 2.10 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{9a/9'a}$ ), 1.95 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{9b/9'b}$ ), 1.21 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{H}^1$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 224.9$  (d,  $^2J = 10.0$  Hz,  $\text{C}^{11/11'}$ ), 224.2 (d,  $^2J = 35.0$  Hz,  $\text{C}^{10'}$ ), 195.5 (d,  $^2J = 11.5$  Hz,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 138.2 (d,  $^1J = 30.9$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-i}$ ), 132.3 (d,  $^2J = 13.5$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-o}$ ), 129.7 (d,  $^4J = 1.7$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-p}$ ), 128.5 (d,  $^3J = 9.2$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}-m}$ ), 121.8 (s,  $\text{C}^{6/6'}$ ), 118.5 (s,  $\text{C}^{7/7'}$ ), 47.6 (d,  $^2J = 7.4$  Hz,  $\text{C}^{8/8'}$ ), 45.7 (s,  $\text{C}^{2/2'}$ ), 30.9 (d,  $^1J = 16.1$  Hz,  $\text{C}^{9/9'}$ ), 15.8 (s,  $\text{C}^{1/1'}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K): 23.9 (s) ppm.

7.5.7. *Fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(dpepp)] (47) [128]

In 25 mL Toluol wurden 246 mg (935  $\mu\text{mol}$ ) Molybdänhexacarbonyl (**32**) und 500 mg (935  $\mu\text{mol}$ ) Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (dpepp, **39**) gelöst und für 5 d unter Rückfluss gerührt. Es bildete sich ein weißer Feststoff, welcher abfiltriert und zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen wurde. Der weiße Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 400 mg (559  $\mu\text{mol}$ , 60%), gelber Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{37}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 62.2 H: 4.7

Gefundener Wert: C: 61.9 H: 4.4

**IR** (ATR): 3055, 2911(C-H), 1925, 1852, 1827, 1776 (Carbonyl), 1481, 1431 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

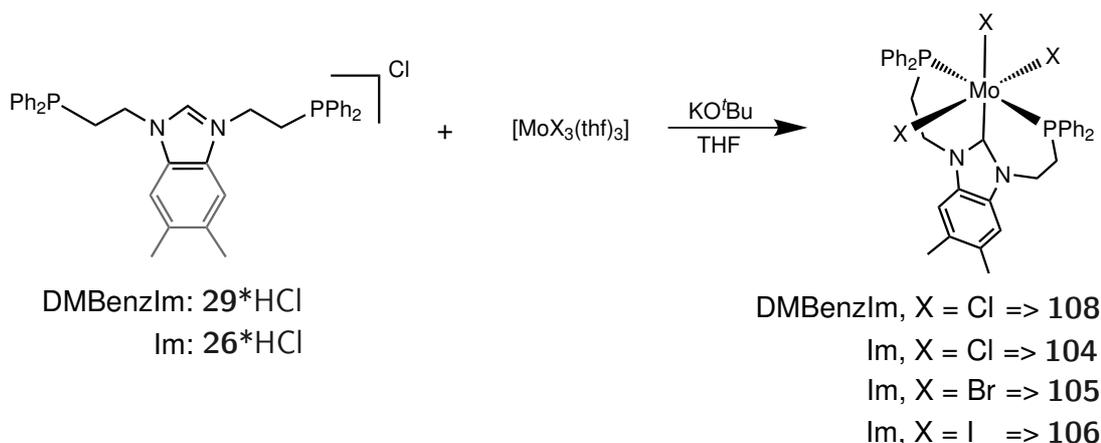
**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 7.76 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{Ar-o}$ ), 7.48 (br t,  $J$  = 8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{Ar}$ ), 7.40-7.34 (m, 3H,  $\text{H}^{Ar-m/p}$ ), 7.21 (br t,  $J$  = 7.0 Hz, 4H,  $\text{H}^{Ar}$ ), 7.10 (br t,  $J$  = 8.2 Hz, 4H,  $\text{H}^{Ar}$ ), 7.05 (br t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\text{H}^{Ar}$ ), 6.88 (br t,  $J$  = 7.0 Hz, 4H,  $\text{H}^{Ar}$ ), 2.57 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{1a/1'a}$ ), 2.42 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{2a/2'a}$ ), 1.95 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{1b/1'b}$ ), 1.80 ( $m_c$ , 2H,  $\text{H}^{2b/2'b}$ ), ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 225.4 (dt,  $^2J$  = 9.4 Hz,  $^2J$  = 28.2 Hz,  $\text{C}^3$ ), 225.4 (ddd,  $^2J$  = 8.3 Hz,  $^2J$  = 18.5 Hz,  $^2J$  = 34.3 Hz,  $\text{C}^{4/4'}$ ), 139.2 (br ABX,  $\text{C}^{Ar-i}$ ), 137.1 (br ABX,  $\text{C}^{Ar-i}$ ), 136.7 (br t,  $\text{C}^{Ar}$ ), 136.5 (br t,  $\text{C}^{Ar}$ ), 132.2 (d,  $J$  = 13.0 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 131.3 (t,  $J$  = 5.7 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 130.9 (t,  $J$  = 6.0 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 130.5 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 129.1 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 128.9 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 128.7 (d,  $J$  = 9.5 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 128.4 (t,  $J$  = 3.7 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 128.3 (t,  $J$  = 4.2 Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 29.5 (dt,  $^2J$  = 8.5 Hz,  $^2J$  = 20.7 Hz,  $\text{C}^{1/1'}$ ), 27.6 (dt,  $^2J$  = 5.6 Hz,  $^2J$  = 16.0 Hz,  $\text{C}^{2/2'}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K): 82.4 (t,  $^{2/3}J = 3.3$  Hz,  $\text{P}^{\text{P}h_2}$ ), 55.3 (d,  $^{2/3}J = 3.3$  Hz,  $\text{P}^{\text{P}h}$ ) ppm.

## 7.6. Synthese der Molybdän-(III)-Komplexe

### 7.6.1. AAV 12: *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$ (104), *mer*- $[\text{MoBr}_3(\text{PCP})]$ (105), *mer*- $[\text{MoI}_3(\text{PCP})]$ (106) & *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{DMBenzPCP})]$ (108)



Eine Mischung aus 1.00 *eq.* des Imidazoliumsalzes und 1.00 *eq.* Kalium-*tert*-butanolat wurden in THF suspendiert und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert und die erhaltene gelbe Lösung zu 0.95-1.00 *eq.*  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$  in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei raumtemp. gerührt und der entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit 10 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet.

#### *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$ (104):

##### Ansatzgröße:

- 1.20 g (2.90 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ ,
- 1.58 g (3.00 mmol) PCP\*HCl (26\*HCl),
- 336 mg (3.00 mmol) Kalium-*tert*-butanolat.

40 + 70 mL THF

**Ausbeute:** 1.90 g (2.73 mmol, 94%), grüner Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 53.6 H: 4.4 N: 4.0 Cl: 15.3

Gefundener Wert: C: 53.6 H: 4.4 N: 3.9 Cl: 15.3

**IR** (ATR): 3052, 2962, 2923 (C-H), 1485, 1433 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (CsF): 398, 382 (Mo-C), 311, 290 (Mo-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Mer-[MoBr<sub>3</sub>(PCP)] (105):**

**Ansatzgröße:**

1.00 g (1.82 mmol)  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ ,

1.00 g (1.89 mmol) PCP\*HCl (**26**\*HCl),

211 mg (1.89 mmol) Kalium-*tert*-butanolat.

20 + 30 mL THF

**Ausbeute:** 1.33 g (1.61 mmol, 85%), oranger Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{Br}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 45.1 H: 3.7 N: 3.4 Br: 28.9

Gefundener Wert: C: 45.1 H: 4.1 N: 3.3 Br: 29.2

**IR** (ATR): 2975, 2897 (C-H), 1485, 1434 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (CsF): 244, 227 (Mo-Br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Mer-[MoI<sub>3</sub>(PCP)] (106):**

**Ansatzgröße:**

600 mg (863  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ ,

466 mg (880  $\mu\text{mol}$ ) PCP\*HCl (**26**\*HCl),

99.0 mg (880  $\mu\text{mol}$ ) Kalium-*tert*-butanolat.

10 + 10 mL THF

**Ausbeute:** 630 mg (650  $\mu$ mol, 75%), brauner Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{I}_3$ )

Theoretischer Wert: C: 38.4 H: 3.1 N: 2.9 I: 39.3

Gefundener Wert: C: 38.4 H: 3.2 N: 2.7 I: 39.0

**IR** (ATR): 3050, 2961 (C-H), 1478, 1429 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (CsF): 180, 171 (Mo-I)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Mer-[MoCl<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (108):**

**Ansatzgröße:**

750 mg (1.79 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ ,

1.09 g (1.79 mmol)  $\text{DMBenzPCP}\cdot\text{HCl}$  (**29** $\cdot\text{HCl}$ ),

202 mg (1.80 mmol) Kalium-*tert*-butanolat.

20 + 20 mL THF

**Ausbeute:** 1.24 g (1.60 mmol, 89%), brauner Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_3$ )

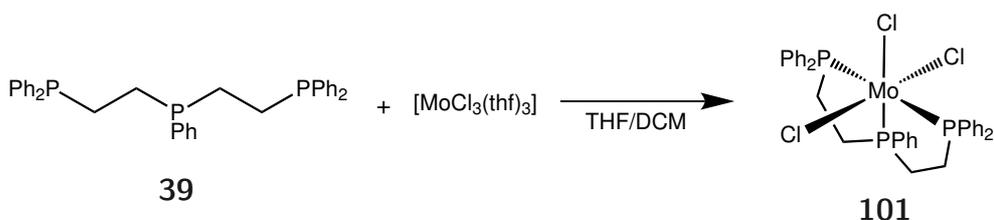
Theoretischer Wert: C: 57.5 H: 4.7 N: 3.6 Cl: 13.8

Gefundener Wert: C: 57.1 H: 4.4 N: 3.3 Cl: 14.2

**IR** (ATR): 3055, 2967, 2862 (C-H), 1481, 1434 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (CsF): 314, 307 (Mo-C), 314, 307 (Mo-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.6.2. Mer-[Mo(Cl)<sub>3</sub>(dpepp)](101) [199]



Zu 871 mg (2.08 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in einer Mischung aus 8 mL THF und 8 mL Dichlormethan wurden unter Rühren 1.00 g (1.87 mmol) dpepp (**39**) in einem Lösungsmittelgemisch von 8 mL THF und 8 mL Dichlormethan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und der entstandene Feststoff anschließend mittels Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde mit 10 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt kann Spuren von Nüssen enthalten.

**Ausbeute:** 940 mg (1.28 mmol, 68%), gelber Feststoff.

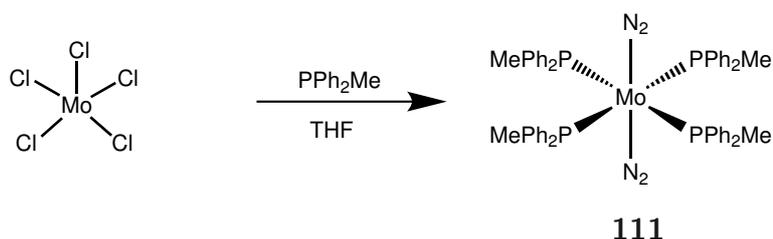
**Elementaranalyse:**  $(\text{MoC}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{Cl}_3)$

Theoretischer Wert: C: 55.4 H: 4.5

Gefundener Wert: C: 56.2 H: 4.8

## 7.7. Synthese der Molybdän-Distickstoff-Komplexe

### 7.7.1. *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ (**111**) <sup>[173, 195]</sup>



Es wurden 2.00 g (93.4 mmol) angeätzte Magnesiumspäne in 120 mL THF suspendiert und ein leichter  $\text{N}_2$ -Strom durch das Lösungsmittel geleitet. Über eine Schlenkkappe wurden 750 mg (2.75 mmol)  $[\text{MoCl}_5]$  in das Reaktionsgemisch gegeben und das Gemisch auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden 2.24 g (11.2 mmol) Methyldiphenylphosphin (**34**) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. unter einem stetigen, leichten Stickstoffstrom gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels einer Kanüle vom Magnesium abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit 40 mL Benzol extrahiert und über Celithe filtriert. Die benzolische Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingedampft und mit 20 mL Methanol versetzt. Weiteres Eindampfen und Zugabe von Methanol führten zur Bildung eines rot-orangen Feststoff, welcher abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen wurde.

Weitere Ansätze mit  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  als Edukt als auch mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel führten ebenfalls zum gewünschten Produkt **111**.

**Ausbeute:** 1.01 g (1.06 mmol, 39%), roter Feststoff.

**Elementaranalyse:**  $(\text{MoC}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{P}_4)$

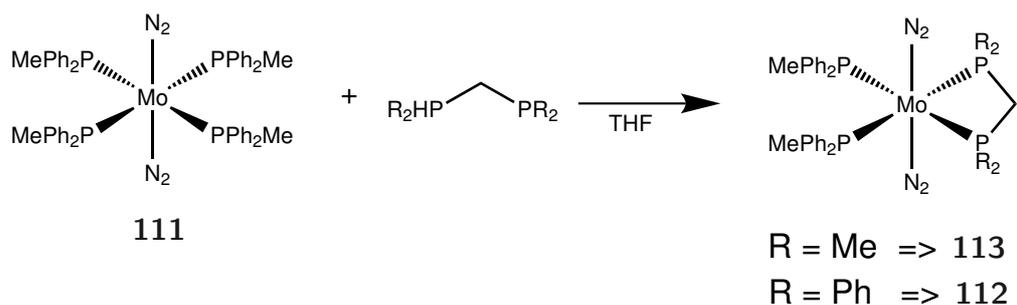
Theoretischer Wert: C: 65.4 H: 5.5 N: 5.9

Gefundener Wert: C: 64.6 H: 6.1 N: 4.8

**IR** (ATR): 3071, 3051, 2962, 2917 (C-H), 2000, 1924 (N-N) 1478, 1430 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 19.3 (s, 4P,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ) ppm.

### 7.7.2. AAV 13: $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**113**) & $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**112**)



Zu einer Lösung von 1.00 eq. *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**) in THF wurden 1.10 eq. Diphosphin gegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und mit 20 mL Methanol versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 5 mL Methanol gewaschen.

#### $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**113**):

**Ansatzgröße:**

300 mg (316  $\mu\text{mol}$ ) *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**111**),

48.0 mg (350  $\mu\text{mol}$ ) dmpm (**109**),

15 mL THF

**Ausbeute:** 121 mg (176  $\mu\text{mol}$ , 56%), roter Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_4$ )

Theoretischer Wert: **C:** 54.1 **H:** 5.9 **N:** 8.1

Gefundener Wert: **C:** 54.3 **H:** 6.0 **N:** 7.7

**IR** (ATR): 3050, 2964, 2894, 2869 (C-H), 2004, 1932 (N-N) 1480, 1431 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 7.59$  (br t,  $J = 7.8$  Hz, 8H Ar-*meta*), 7.16 (br t,  $J = 7.8$  Hz, 8H Ar-*ortho*), 7.07 (br t,  $J = 7.3$  Hz, 4H Ar-*para*), 3.18 (tt,  $^2J = 1.1$ , 8.7 Hz, 2H, P- $\text{CH}_2$ -P), 1.92 (d,  $^2J = 4.3$  Hz, 6H,  $\text{PPh}_2\text{-CH}_3$ ), 0.97 (d,  $^2J = 6.5$  Hz, 12H, dmpm- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 131.1$  (d,  $J = 11.5$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 131.1 (s,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 127.9 (s,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 127.4 (s,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 16.4 (d,  $^2J = 18.1$  Hz,  $\text{PPh}_2\text{-CH}_3$ ), 13.9 (t,  $^2J = 8.1$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -P), 6.8 (d,  $^2J = 29.0$  Hz, dmpm- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 31.8 (AA',  $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 109.2$  Hz,  $^2J_{\text{AA}'} = -11.4$  Hz,  $^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = -23.9$  Hz, 2P,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ), -17.5 (XX',  $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 109.2$  Hz,  $^2J_{\text{XX}'} = -12.3$  Hz,  $^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = -23.9$  Hz, 2P, dmpm) ppm.

**[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppm)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (112):**

**Ansatzgröße:**

600 mg (316  $\mu\text{mol}$ ) *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**),

420 mg (350  $\mu\text{mol}$ ) dppm (**110**),

25 mL THF

**Ausbeute:** 370 mg (393  $\mu\text{mol}$ , 36%), roter Feststoff.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{51}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4$ )

Theoretischer Wert: **C:** 65.4 **H:** 5.2 **N:** 6.0

Gefundener Wert: **C:** 67.0 **H:** 5.3 **N:** 4.9

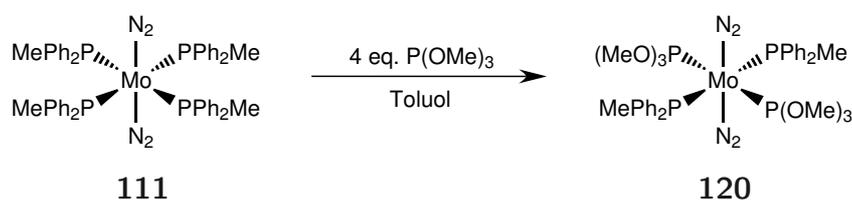
**IR** (ATR): 3050, 2962, 2904, 2850 (C-H), 2034, 1962 (N-N) 1478, 1431 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 7.04$  (m<sub>c</sub>, 12H,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 6.78 (m<sub>c</sub>, 20H,  $\text{H}^{\text{Ar}}$ ), 4.76 (t,  $^2J = 8.8$  Hz, 2H, P- $\text{CH}_2$ -P), 1.41 (d,  $^2J = 4.8$  Hz, 6H,  $\text{PPh}_2\text{-CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 141.1$  (d,  $J = 24.7$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 137.6 (d,  $J = 28.4$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 131.7 (d,  $J = 11.6$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 130.5 (d,  $J = 11.6$  Hz,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 63.4 (t,  $^2J = 13.9$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -P), 17.4 (d,  $^2J = 20.9$  Hz,  $\text{PPh}_2\text{-CH}_3$ ), ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 31.8 (AA',  $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 109.2$  Hz,  $^2J_{\text{AA}'} = -11.4$  Hz,  $^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = -23.9$  Hz, 2P,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ), -17.5 (XX',  $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 109.2$  Hz,  $^2J_{\text{XX}'} = -12.3$  Hz,  $^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = -23.9$  Hz, 2P, dmpm) ppm.

### 7.7.3. *Trans,trans*-[Mo( $\text{N}_2$ ) $_2$ (P(OMe) $_3$ ) $_2$ (PPh $_2$ Me) $_2$ ] (120)



Zu einer Lösung von 400 mg (420  $\mu\text{mol}$ ) *trans*-[Mo( $\text{N}_2$ ) $_2$ (PPh $_2$ Me) $_4$ ] (**111**) in 15 mL Toluol wurden 213 mg (1.72 mmol) Trimethylphosphit (**36**) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 3 h bei 40°C gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und 20 mL *n*-Pentan hinzugegeben. Das Produkt kristallisierte bei 4°C in Form von gelben Kristallen.

Das Produkt **120** wandelt sich in Lösung in das *trans,cis*-Isomer **122**, und in *trans*-[Mo( $\text{N}_2$ ) $_2$ (P(OMe) $_3$ )(PPh $_2$ Me) $_3$ ] (**121**) und *trans*-[Mo( $\text{N}_2$ ) $_2$ (P(OMe) $_3$ ) $_3$ (PPh $_2$ Me)] (**123**) um (s. Kap. 5.3.4).

**Ausbeute:** 88.0 mg (1.10  $\mu\text{mol}$ , 26%), gelbe Kristalle.

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4$ )

Theoretischer Wert: C: 48.0 H: 5.5 N: 7.0

Gefundener Wert: C: 47.8 H: 5.6 N: 6.6

**IR** (ATR): 3057, 2939, 2910, 2834 (C-H), 2048, 1973 (N-N), 1480, 1432 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Trans,trans*-[Mo( $\text{N}_2$ ) $_2$ (P(OMe) $_3$ ) $_2$ (PPh $_2$ Me) $_2$ ] (120):

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K): 163.2 (t,  $^2J = 29.6$  Hz, 2P, P(OMe) $_3$ ), 26.3 (t,  $^2J = 29.6$  Hz, 2P, PPh $_2$ Me) ppm.

***Trans,cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (122):**

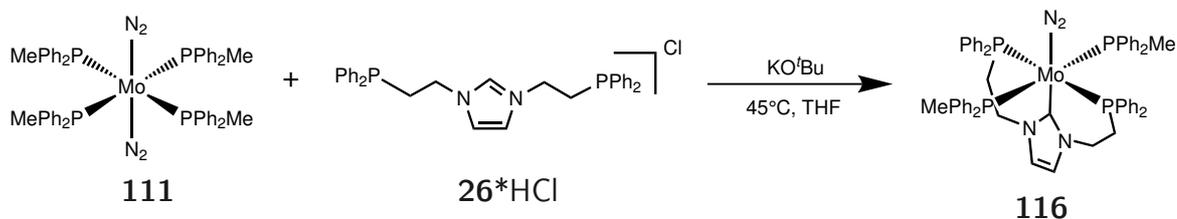
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 167.7 (AA', <sup>2</sup>J<sub>AX'/A'X</sub> = 166.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AA'</sub> = 45.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AX/A'X'</sub> = -30.9 Hz, 2P, P(OMe)<sub>3</sub>), 19.7 (XX', <sup>2</sup>J<sub>AX'/A'X</sub> = 166.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>XX'</sub> = 20.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AX/A'X'</sub> = -30.9 Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>Me) ppm.

***trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] (121):**

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 161.5 (dt, <sup>2</sup>J<sub>trans</sub> = 173.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 30.3 Hz, 1P, P(OMe)<sub>3</sub>), 23.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 30.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 15.6 Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>Me), 23.3 (dt, <sup>2</sup>J<sub>trans</sub> = 173.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 15.6 Hz, 1P, PPh<sub>2</sub>Me) ppm.

***trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)] (123):**

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): 174.8 (dt, <sup>2</sup>J<sub>trans</sub> = 157.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 19.4 Hz, 1P, P(OMe)<sub>3</sub>), 167.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 32.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 19.1 Hz, 2P, P(OMe)<sub>3</sub>), 22.2 (dt, <sup>2</sup>J<sub>trans</sub> = 157.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cis</sub> = 32.2 Hz, 1P, PPh<sub>2</sub>Me) ppm.

**7.7.4. [Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (116)**

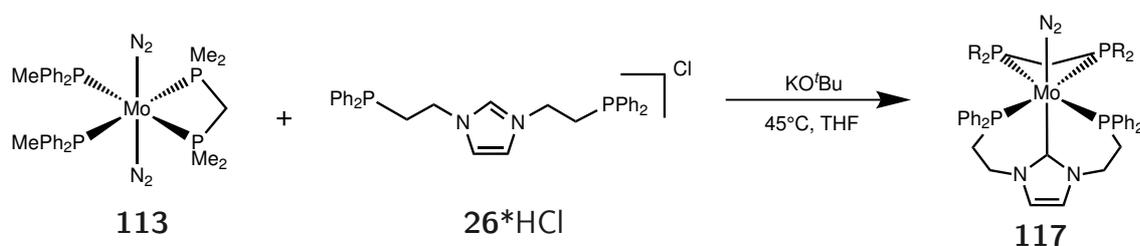
In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 114 mg (215  $\mu$ mol) PCP\*HCl (**26\*HCl**) zusammen mit 24.3 mg (215  $\mu$ mol) Kalium-*tert*-butanolat in 5 mL THF suspendiert und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde mittels Filtration abgetrennt und zu 200 mg (210  $\mu$ mol) *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>4</sub>] (**111**) in 10 mL gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 45°C gerührt; in 30 minütigen Abständen wurden dabei 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und das entsprechende Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reaktionsprobe wurde mittels ATR-IR untersucht und der Reaktionsfortschritt anhand der Verhältnisse der N<sub>2</sub>-Streckschwingungen von Edukt **111** (1922 cm<sup>-1</sup>)

und Produkt (**116**) ( $1876\text{ cm}^{-1}$ ) abgelesen. Das komplette Auflösen der antisymmetrischen  $\text{N}_2$ -Streckschwingungen des Eduktes **111** wurde nach 2.5 h beobachtet und zeigt die vollständige Umsetzung der Edukte an. Die restliche Reaktionslösung wurde anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, das Lösungsmittel mittels  $\text{N}_2$ -Strom ausgetrieben und 5 min. i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen roten Feststoff.

Da das Produkt sich bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden zersetzt, für die Umsetzung der Edukte jedoch eine Reaktionstemperatur von min.  $45^\circ\text{C}$  erforderlich ist, konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden und überdies nicht vollständig spektroskopisch untersucht werden.

IR (ATR): 3049, 2958, 2904 (C-H), 1876 (N-N), 1480, 1431 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.7.5. Fac-[Mo( $\text{N}_2$ )(PCP)(dmpm)] (**117**)



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 111 mg ( $210\ \mu\text{mol}$ ) PCP\*HCl (**26\*HCl**) zusammen mit 24.7 mg ( $220\ \mu\text{mol}$ ) Kalium-*tert*-butanolat in 5 mL THF suspendiert und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde mittels Filtration abgetrennt und zu 138 mg ( $200\ \mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  (**113**) in 10 mL gegeben. Die vollständige Umsetzung der Edukte erfolgte binnen 2.5 h und wurde mittels ATR-IR-Kontrolle verfolgt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, das Lösungsmittel mittels  $\text{N}_2$ -Strom ausgetrieben und 5 min. i. Vak. getrocknet. Man erhielt einen roten Feststoff.

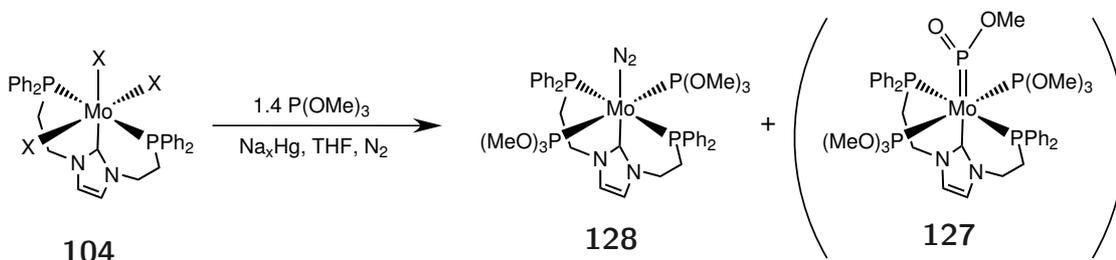
Da das Produkt sich bereits bei Raumtemperatur zersetzt, für die Umsetzung der Edukte jedoch eine Reaktionstemperatur von min.  $45^\circ\text{C}$  erforderlich ist, konnte das Produkt nicht in Reinform erhalten werden und überdies nicht vollständig spektroskopisch untersucht werden. Für die Ermittlung der  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten wurde ein Reaktionsansatz im Young-Röhrchen bei Raumtemperatur über mehrere Tage verfolgt. Es konnten die entsprechenden Signale des Produktes **117** identifiziert werden, jedoch zersetzte sich die Probe noch bevor eine vollständige Umsetzung stattfand.

**IR** (ATR): 3050, 2960, 2900 (C-H), 1882 (N-N), 1478, 1431 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz, THF- $d_8$ , 300 K):  $\delta = 7.00\text{-}7.80$  (m, 20H, H-Ar), 6.94 (s, 2H, N-CH-CH-N), 4.29 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.40 (tt,  $^1J = 44.8$ ,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-dmpm}$ ), 3.23 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 2.83 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 0.96 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3\text{-dmpm}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz, THF- $d_8$ , 300 K):  $\delta = 45.6$  (AA',  $^2J_{AX'/A'X} = 102.9$  Hz,  $^2J_{AA'} = -11.5$  Hz,  $^2J_{AX/A'X'} = -26.7$  Hz, 2P,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ),  $-20.6$  (XX',  $^2J_{AX'/A'X} = 102.9$  Hz,  $^2J_{XX'} = -19.3$  Hz,  $^2J_{AX/A'X'} = -26.7$  Hz, 2P, dmpm) ppm.

### 7.7.6. *Mer*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (128)



Zu 3 mL Quecksilber wurden portionsweise 300 mg (13.0 mmol) Natrium gegeben. Das entstandene Natriumamalgam wurde mit 5 mL THF überschichtet und über eine Glasbrücke 400 mg (580  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) suspendiert in 20 mL THF zugegeben. Durch die Lösung wurde über eine Kanüle  $\text{N}_2$  geleitet und anschließend 1.4 eq. (100 mg, 810  $\mu\text{mol}$ ) Trimethylphosphit (**36**) zugespritzt und das Reaktionsgemisch für 40 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und das Lösungsmittel im  $\text{N}_2$ -Strom bei Raumtemp. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Benzol aufgenommen und über Celithe filtriert. Die Lösung wurde im  $\text{N}_2$ -Strom bei Raumtemp. auf 3 mL eingengt und mit 10 mL Methanol versetzt. Es bildete sich ein gelber Feststoff, welcher abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde.

Die Bildung des  $\text{N}_2$ -Komplexes **128** war stets von der Bildung des *meta*-Phosphit-Komplexes (**127**) begleitet, weshalb keine prozentuale Ausbeute ermittelt werden konnte. Der Anteil des  $\text{N}_2$ -Komplexes betrug 60%. Die spektroskopische Auswertung bezieht sich auf  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**).

**Ausbeute:** 120 mg.

**IR** (ATR): 3074, 2946, 2839 (C-H), 1932 (N-N), 1483, 1433 (P-C)  $\text{cm}^{-1}$ .

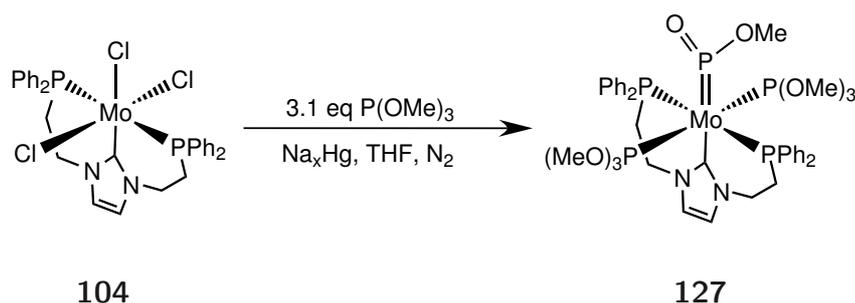
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 8.12$  ( $m_c$ , 8H, Ar-*meta*), 7.17 (m, 12H, Ar), 6.16 (s, 2H, N-CH-CH-N), 4.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 3.25 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.02 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.97 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ), 2.95 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}^1\text{HMBC-NMR}$**  (100.6 MHz/400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 199.1/6.1$  (Mo-C  $\leftrightarrow$  CH-N) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 163.4$  (t,  $^2J_{cis} = 31.7$  Hz 2P,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 28.7 (t,  $^2J_{cis} = 31.7$  Hz 2P,  $\text{PPh}_2\text{R}$ ) ppm.

## 7.8. Sonstige Komplex-Synthesen

### 7.8.1. *Fac*-[Mo(PCP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe)))] (127)



Zu 3 mL Quecksilber wurden portionsweise 300 mg (13.0 mmol) Natrium gegeben. Das entstandene Natriumamalgam wurde mit 5 mL THF überschichtet und über eine Glasbrücke 400 mg (580  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$  (**104**) suspendiert in 20 mL THF zugegeben. Anschließend wurden 3.1 eq. (225 mg, 1.80 mmol) Trimethylphosphit (**36**) zugespritzt und das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Benzol aufgenommen und über Celithe filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 3 mL eingengt und mit 10 mL Methanol versetzt. Es bildete sich ein gelber Feststoff, welcher abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 190 mg (198  $\mu\text{mol}$ , 34%).

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{38}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_5$ )

Theoretischer Wert: **C:** 49.9 **H:** 5.6 **N:** 3.1

Gefundener Wert: **C:** 49.7 **H:** 5.9 **N:** 3.3

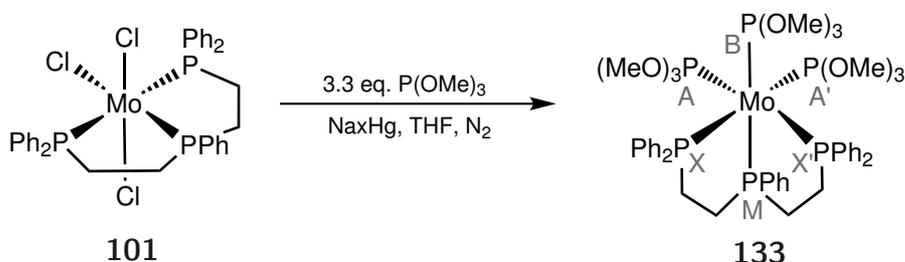
**IR** (ATR): 3074, 3057, 2973, 2910 (C-H), 1483, 1433 (P-C), 1146 (P=O) 1035, 1013 (P-O)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 8.38$  ( $m_c$ , 8H, Ar-*meta*), 7.27 (br t,  $J = 7.7$  Hz, 8H, Ar-*ortho*), 7.01 (br t,  $J = 7.4$  Hz, 4H, Ar-*para*), 6.25 (s, 2H, N-CH-CH-N), 4.35 (br d,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.34 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 2.96 (br t,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 2.89 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ), 2.88 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}^1\text{HMBC-NMR}$**  (100.6 MHz/400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 193.9/6.18$  (Mo-C  $\leftrightarrow$  CH-N) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 271.2$  (*pseudo p*,  $^2J_{cis} = 41.9$  Hz,  $^2J_{cis} = 41.9$  Hz, 1P,  $\text{PO}(\text{OMe})$ ), 166.3 (dt,  $^2J_{cis} = 33.4$  Hz,  $^2J_{cis} = 41.9$  Hz, 2P,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 33.8 (dt,  $^2J_{cis} = 33.4$  Hz,  $^2J_{cis} = 41.9$  Hz, 2P,  $\text{PPh}_2\text{R}$ ) ppm.

### 7.8.2. *Fac*-[Mo(dpepp)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (133)



In einem Schlenkkolben wurden 300 mg (13.0 mmol) Natrium portionsweise zu 3 mL Quecksilber gegeben. Das entstandene Natriumamalgam wurde mit 5 mL THF überschichtet und über eine Glasbrücke 400 mg (545  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  (**101**) suspendiert in 20 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 217 mg (1.75 mmol) Trimethylphosphit (**36**) in 5 mL THF zugespritzt. Der Reaktionsansatz wurde 3 Tage bei Raumtemp. gerührt und anschließend die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand in 5 mL Benzol aufgenommen. Zugabe

von 20 mL *n*-Pentan führte zur Bildung eines gelben Feststoffes, welcher abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. *Da bin ich*

**Ausbeute:** 283 mg (283  $\mu$ mol, 52%).

**Elementaranalyse:** ( $\text{MoC}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_9\text{P}_6$ )

Theoretischer Wert: C: 51.0 H: 6.0

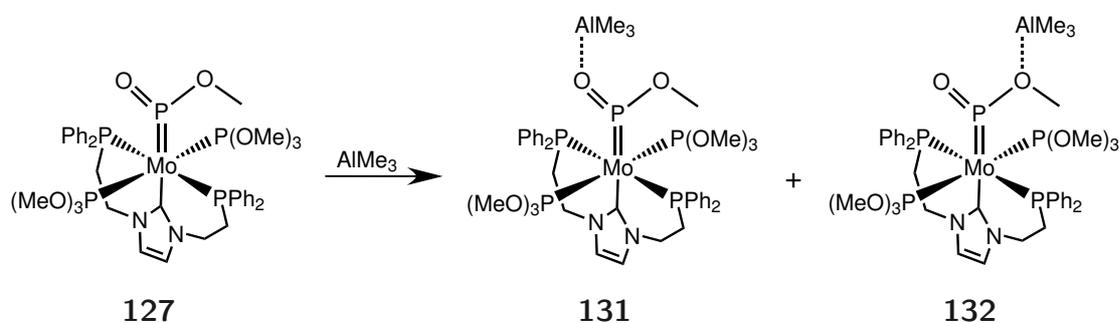
Gefundener Wert: C: 49.8 H: 5.4

$^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 7.66$  (br t,  $J = 7.6$  Hz, 4H, Ar-*meta*), 7.49 (br t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-*para*), 6.97 ( $m_c$ , 13H, H-Ar), 6.54 (br t,  $J = 7.4$  Hz, 4H, Ar-*meta*), 6.42 (br t,  $J = 7.4$  Hz, 2H, Ar-*para*), 3.47 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 9H,  $\text{P}(\text{OCH})_3$ -*B*), 2.79 (d,  $^3J = 9.3$  Hz, 18H,  $\text{P}(\text{OCH})_3$ -*M*), 2.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -PPh- $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -PPh $_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 132.6$  ( $m_c$ ,  $\text{C}^{Ar}$ ), 131.4 ( $m_c$ ,  $\text{C}^{Ar}$ ), 130.4 (d,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{C}^{Ar}$ ), 127.4 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 125.9 ( $m_c$ ,  $\text{C}^{Ar}$ ), 125.4 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 125.2 (s,  $\text{C}^{Ar}$ ), 124.8 ( $m_c$ ,  $\text{C}^{Ar}$ ), 50.9 (d,  $^2J = 9.1$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH})_3$ -*B*), 49.7 (d,  $^2J = 3.9$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH})_3$ -*M*), 49.6 (d,  $^2J = 3.9$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH})_3$ -*M*) 31.5 ( $m_c$ ,  $\text{CH}_2$ -PPh- $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $m_c$ ,  $\text{CH}_2$ -PPh $_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 178.9$  (B,  $^2J_{AB/A'B} = 40.9$  Hz,  $^2J_{MB} = 155.9$  Hz,  $^2J_{XB/X'B} = 34.6$  Hz, 1P,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 169.3 (AA',  $^2J_{AX'/A'X} = 129.6$  Hz,  $^2J_{AA'} = 16.4$  Hz,  $^2J_{AX'/A'X'} = -38.2$  Hz,  $^2J_{AB/A'B} = 40.9$  Hz,  $^2J_{AM/A'M} = 28.5$  Hz, 2P,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ), 93.8 (M,  $^2J_{AM/A'M} = 28.5$  Hz,  $^2J_{MB} = 155.9$  Hz,  $^{2/3}J_{XM/X'M} \leq 3.0$  Hz, 1P,  $\text{PR}_2\text{Ph}$ ), 68.3 (XX',  $^2J_{AX'/A'X} = 129.6$  Hz,  $^2J_{XX'} = 57.5$  Hz,  $^2J_{AX'/A'X'} = -38.2$  Hz,  $^2J_{XB/X'B} = 34.6$  Hz,  $^{2/3}J_{XM/X'M} \leq 3.0$  Hz, 2P,  $\text{PRPh}_2$ ) ppm.

### 7.8.3. $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]-\text{AlMe}_3$ (131 & 132)



In 0.6 mL Benzol- $d_6$  wurden 20.0 mg eines Gemisches aus  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$  (**128**) und  $[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]$  (**127**) gelöst, mit einem Überschuss an  $\text{AlMe}_3$  versetzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Verbindung **128** zeigte lediglich Zersetzungserscheinungen. Verbindung **127** reagiert zu den beiden Isomeren **131** und **132**, welche mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden konnten.

**$[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]-\text{AlMe}_3$  (**131**):**

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 214.7$  (tt,  $^2J_{\text{cis}} = 54.7$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 46.4$  Hz, 1P, PO(OMe)), 166.4 (dt,  $^2J_{\text{cis}} = 46.4$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 33.9$  Hz, 2P, P(OMe) $_3$ ), 32.0 (dt,  $^2J_{\text{cis}} = 54.7$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 33.9$  Hz, 2P, PPh $_2$ R) ppm.

**$[\text{Mo}(\text{PCP})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\text{PO}(\text{OMe}))]-\text{AlMe}_3$  (**132**):**

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 231.8$  (tt,  $^2J_{\text{cis}} = 53.5$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 46.8$  Hz, 1P, PO(OMe)), 166.7 (dt,  $^2J_{\text{cis}} = 46.8$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 33.8$  Hz, 2P, P(OMe) $_3$ ), 32.7 (dt,  $^2J_{\text{cis}} = 53.5$  Hz,  $^2J_{\text{cis}} = 33.8$  Hz, 2P, PPh $_2$ R) ppm.

# Kapitel 8.

## Geräte und Methoden

### 8.1. Spektroskopische Methoden

#### 8.1.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 400.13 MHz ( $^{13}\text{C}$ : 110.62 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161,975 MHz) oder einem Bruker AVANCE 600 Puls Fourier Transform Spektrometer mit Cryo-Probenkopf bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 600.13 MHz ( $^{13}\text{C}$ : 150.90 MHz) aufgenommen.

Die Referenzierung erfolgte gegen das deuterierte Lösungsmittel ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) und gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %ig ( $\delta(^{31}\text{P}) = 0$  ppm).

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

#### 8.1.2. Schwingungsspektroskopie

MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem ATR Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von  $650\text{ cm}^{-1}$  bis  $200\text{ cm}^{-1}$  als Verreibung auf einer Polyethylenfolie aufgenommen.

Raman-Spektren wurden an einem IFS 66/CS NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker in einem Meßbereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $20\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

### 8.1.3. Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente C, H, N und S wurden an einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt.

Der Gehalt an Halogenen wurde nach der Methode von Schöniger mit einem E536 Potentiographen von Metrohm, Herisau unter Verwendung von ionenselektiven Elektroden bestimmt. <sup>[200]</sup>

## 8.2. Kristallstrukturbestimmungen

Die Datenbestimmung erfolgte bei 200 K unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durch ein Image Plate Diffraction system (IPDS) der Firma STOE & CIE. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit SHELXS-97, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F<sup>2</sup> und SHELXL-97. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{C})$  (1.5 für Methyl-H-Atome) durch ein Reitermodell verfeinert. <sup>[201, 202]</sup>

## 8.3. Magnetische Messungen

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

## 8.4. DFT

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt. <sup>[162]</sup> Sofern nicht anders angegeben erfolgten die Berechnungen mit B3LYP als Funktional; als Basissätze wurden LANL2DZ für Molybdän-, Brom- und Iod-Atome und 6-311G\* für die übrigen Atome verwendet. <sup>[163–168]</sup> Die Solvenskorrekturen (*n*-Heptan) wurden mit Hilfe des polarized continuum model (PCM) durchgeführt. <sup>[203–205]</sup>

Alle Strukturen waren voll optimiert, die Frequenzrechnungen zeigten keine negativen Frequenzen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145.
- [2] Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011.
- [3] Chiu, H. J.; Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Ryle, M. J.; Seefeldt, L. C.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Biochemistry* **2001**, *40*, 641–650.
- [4] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Nature* **1992**, *360*, 553–560.
- [5] Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*, 1653–1659.
- [6] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*, 1677–1682.
- [7] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*, 1696–1700.
- [8] Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R. *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [9] Spatzal, T.; Aksoyoglu, M.; Zhang, L. M.; Andrade, S. L. A.; Schleicher, E.; Weber, S.; Rees, D. C.; Einsle, O. *Science* **2011**, *334*, 940–940.
- [10] Jang, S. B.; Seefeldt, L. C.; Peters, J. W. *Biochemistry* **2000**, *39*, 14745–14752.
- [11] Lancaster, K. M.; Roemelt, M.; Ettenhuber, P.; Hu, Y. L.; Ribbe, M. W.; Neese, F.; Bergmann, U.; DeBeer, S. *Science* **2011**, *334*, 974–977.
- [12] Wiig, J. A.; Hu, Y. L.; Lee, C. C.; Ribbe, M. W. *Science* **2012**, *337*, 1672–1675.
- [13] Boal, A. K.; Rosenzweig, A. C. *Science* **2012**, *337*, 1617–1618.
- [14] Robson, R. L.; Eady, R. R.; Richardson, T. H.; Miller, R. W.; Hawkins, M.; Postgate, J. R. *Nature* **1986**, *322*, 388–390.
- [15] Eady, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
- [16] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, 102 ed., 2007.
- [17] Schlessman, J. L.; Woo, D.; Joshua-Tor, L.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *J. Mol. Biol.* **1998**, *280*, 669–685.
- [18] Durrant, M. C. *Biochem. J.* **2001**, *355*, 569–576.
- [19] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 576–580.
- [20] Dance, I. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7647–7659.

- [21] Hoffman, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, Z.-Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Chem. Rev.* **2014**.
- [22] Kästner, J.; Blöchl, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2998–3006.
- [23] 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*, 11655–11664.
- [24] Dance, I. *Dalton Trans.* **2008**, *43*, 5977–5991.
- [25] Dance, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1076–1088.
- [26] Dance, I. *Dalton Trans.* **2008**, *43*, 5992–5998.
- [27] Barney, B. M.; Lukoyanov, D.; Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Yang, T. C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. *Biochemistry* **2009**, *48*, 9094–9102.
- [28] Igarashi, R. Y.; Dos Santos, P. C.; Niehaus, W. G.; Dance, I. G.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 34770–34775.
- [29] Lee, H. I.; Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Doan, P. E.; Dos Santos, P. C.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9563–9569.
- [30] Wiig, J. A.; Lee, C. C.; Hu, Y. L.; Ribbe, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4982–4983.
- [31] Rittle, J.; Peters, J. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 15898–15903.
- [32] Moret, M. E.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118–18121.
- [33] Hinnemann, B.; Norskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1466–1467.
- [34] Xie, H.; Wu, R.; Zhou, Z.; Cao, Z. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11435–11439.
- [35] Schlögl, R. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050 – 2055.
- [36] Haber, F.; van Oordt, G. *Z. Allg. Anorg.* **1905**, *44*, 341 – 378.
- [37] Rayment, T.; Schlögl, R.; Thomas, J. M.; Ertl, G. *Nature* **1985**, *315*, 311.
- [38] Ertl, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *102*, 1258–1266.
- [39] Ertl, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1983**, *1*, 1247–1253.
- [40] Scientific background on the nobel prize in chemistry. **2007**.
- [41] Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chem. Comm.* **1965**, *24*, 621.
- [42] Hinrichsen, S.; Broda, H.; Gradert, C.; Söncksen, L.; Tuczek, F. *Annu. Rep. Sec. Prog. Chem. A: Inorg. Chemi.* **2012**.
- [43] Hazari, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044–4056.
- [44] Söncksen, L. *Synthese und Koordination von linearen und tripodalen Polyphosphinliganden für die Stickstofffixierung* **2013**, *Dissertation*, Christian–Albrechts–Universität, Kiel.
- [45] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *Nature* **1975**, *253*, 39–40.
- [46] Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115–1133.

- [47] Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 99–108.
- [48] Pickett, C. J.; Talarmin, J. *Nature* **1985**, *317*, 652–653.
- [49] Chatt, J.; Heath, G. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, *19*, 2074–2082.
- [50] Stephan, G. C. *Bindung und Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Theoretische Untersuchungen und Synthese neuer Liganden* **2007**, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [51] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [52] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R.; Rheingold, A. L.; Ceccarelli, C.; Davis, W. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796–813.
- [53] Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252–6253.
- [54] Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522.
- [55] Studt, F.; Tucek, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639–5642.
- [56] Schenk, S.; Le Guennic, B.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634–3650.
- [57] Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Müller, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7904–7916.
- [58] Schenk, S.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5073–5082.
- [59] Ritleng, V.; Yandulov, D. V.; Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150–6163.
- [60] Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Müller, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*.
- [61] Reithofer, M. R.; Schrock, R. R.; Müller, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*.
- [62] Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
- [63] Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7447–7453.
- [64] Tian, Y.-H.; Pierpon, A. w.; Batista, E. R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4177–4183.
- [65] Holland, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914.
- [66] Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *Science* **2011**, *334*, 780–783.
- [67] Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84+.
- [68] Mankad, N.; Whited, M.; Peters, J. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5870–5873.
- [69] Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 558–565.
- [70] Moret, M.-E.; Peters, J. C. *Angew. Chem.* *123*, 2111–2115.
- [71] Newton, W. E.; Schultz, F. A.; Gheller, S. F.; Lough, S.; McDonald, J. W.; Conradson, S. D.; Hedman, B.; Hodgson, K. O. *Polyhedron* **1986**, *5*, 567–572.
- [72] Broda, H.; Tucek, F. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 644–646.
- [73] Pickett, C. J. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601–606.

- [74] Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197–292.
- [75] Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625.
- [76] Horn, K. H.; Lehnert, N.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076–1086.
- [77] Römer, R.; Stephan, G.; Habeck, C.; Hoberg, C.; Peters, G.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *40*, 3258–3263.
- [78] Römer, R.; Gradert, C.; Bannwarth, A.; Peters, G.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229–3236.
- [79] George, T. A.; Tisdale, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157–5159.
- [80] George, T. A.; Tisdale, R. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.
- [81] Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541–6550.
- [82] Stephan, G. C.; Peters, G.; Lehnert, N.; Habeck, C. M.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385–402.
- [83] Dreher, A.; Stephan, G.; Tuzcek, F. *Adv. Inorg. Chem.* **2009**, *61*, 367–405.
- [84] Broda, H.; Hinrichsen, S.; Tuzcek, F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 587–598.
- [85] Krahmer, J.; Broda, H.; Näther, C.; Peters, G.; Thimm, W.; Tuzcek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *28*, 4377–4386.
- [86] Krahmer, J. *Synthese und Untersuchung von Distickstoffkomplexen mit Tripod-Liganden 2011, Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [87] Söncksen, L.; Gradert, C.; Krahmer, J.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576–6589.
- [88] Broda, H. *Molybdän-Komplexe mit siliciumhaltigen Tripod-Liganden 2013, Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [89] Broda, H.; Hinrichsen, S.; Krahmer, J.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2007–2012.
- [90] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [91] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [92] Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [93] Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [94] Alder, W. R.; Allen, M. M.; Murray, M.; Orpen, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2.
- [95] Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Marshall, W. J.; Schmutzler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3381–3382.
- [96] Alder, R. W.; Butts, C. P.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [97] Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.

- [98] Heinemann, C.; Thiel, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11–16.
- [99] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [100] Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [101] Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [102] Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 2256–2282.
- [103] Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8426–8430.
- [104] Dorta, R.; Stevens, E. D.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490–10491.
- [105] Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [106] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [107] W. Gil, A. T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 473–483.
- [108] Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Priermeier, T.; Kiprof, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1–14.
- [109] Herrmann, W. A.; Lobmaier, G. M.; Elison, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 231–234.
- [110] Kandepi, V. V. K. M.; Cardoso, J. M. S.; Royo, B. *Catal. Lett.* **2010**, *136*, 222–227.
- [111] Mas-Marza, E.; Reis, P. M.; Peris, E.; Royo, B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2708–2712.
- [112] Kandepi, V. V. K. M.; da Costa, A. P.; Peris, E.; Royo, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 4544–4549.
- [113] Li, S. Y.; Wang, Z.; Hor, T. S. A.; Zhao, J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1454–1456.
- [114] Li, S. Y.; Kee, C. W.; Huang, K. W.; Hor, T. S. A.; Zhao, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 1924–1933.
- [115] Kaufhold, O.; Stasch, A.; Pape, T.; Hepp, A.; Edwards, P. G.; Newman, P. D.; Hahn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306–317.
- [116] Flores-Figueroa, A.; Pape, T.; Feldmann, K. O.; Hahn, F. E. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 324–326.
- [117] Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Pape, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 5927–5936.
- [118] Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Gomez-Benitez, V.; Morales-Morales, D.; Pape, T. *Organometallics* **2006**, *24*, 6458–6463.
- [119] Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C. H.; Lee, M. T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6822–6829.
- [120] Chiu, P. L.; Lee, H. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 1692–1702.
- [121] Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [122] Edwards, P. G.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278–10288.
- [123] Manriquez, J. M.; Mcalister, D. R.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6733–6735.

- [124] Yamaguchi, Y.; Kashiwabara, T.; Ogata, K.; Miura, Y.; Nakamura, Y.; Kobayashi, K.; Ito, T. *Chem. Comm.* **2004**, *19*, 2160–2161.
- [125] Rieke, R. D.; Kojima, H.; Saji, T.; Rechberger, P.; Öfele, K. *Organometallics* **1988**, *7*, 749–755.
- [126] Ganter, C.; Willms, H.; Frank, W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2719–2729.
- [127] Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihailios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184.
- [128] Favas, M. C.; Kepert, D. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *3*, 447–453.
- [129] Fukumoto, K.; Nakazawa, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1968–1974.
- [130] Mathieu, R.; Lenzi, M.; Poilblan, R. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2030–2034.
- [131] Mukerjee, S. L.; Nolan, S. P.; Hoff, C. D.; Delavega, R. L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 81–85.
- [132] Özer, Z.; Özkar, S. *Turk. J. Chem.* **1999**, *23*, 9–14.
- [133] Darensbourg, D. J.; Kump, R. L. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680–2682.
- [134] Edelmann, F.; Behrens, P.; Behrens, S.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333–355.
- [135] Muehlhofer, M.; Strassner, T.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 121–126.
- [136] Claramunt, R. M.; Elguero, J.; Meco, T. *J. Heterocyc. Chem.* **1983**, *20*, 1245–1249.
- [137] Kottsieper, K. W. *Ambiphile Phosphane für die Anwendung in neuen polaren Medien* **2004**, *Dissertation*, Rheinisch–Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- [138] Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; Wasserscheid, P. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 285–288.
- [139] Lee, H. M.; Chiu, P. L.; Zeng, J. Y. *Inorg. Chim. Act.* **2004**, *357*, 4313–4321.
- [140] Bogdal, D.; Jaskot, K. *Synth. comm.* **2000**, *30*, 3341–3352.
- [141] Alder, R. W.; Blake, M. E.; Bortolotti, C.; Bufali, S.; Butts, C. P.; Linehan, E.; Oliva, J. M.; Orpen, A. G.; Quayle, M. J. *Chem. Commun.* [**1999**], *3*, 241–242.
- [142] Kelly, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [143] Cotton, F. A.; Kraihanz, Cs. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [144] Ogata, K.; Yamaguchi, Y.; Kurihara, Y.; Ueda, K.; Nagao, H.; Ito, T. *Inorg. Chim. Act.* **2012**, *390*, 199–209.
- [145] Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Le Van, D.; Frohlich, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–+.
- [146] Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [147] Tafipolsky, M.; Scherer, W.; Öfele, K.; Artus, G.; Pedersen, B.; Herrmann, W. A.; McGrady, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865–5880.

- [148] Tonner, R.; Heydenrych, G.; Frenking, G. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567.
- [149] Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350–4358.
- [150] Hiltner, O.; Boch, F. J.; Brewitz, L.; Harter, P.; Drees, M.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *33*, 5284–5293.
- [151] Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407.
- [152] Sörensen, S.; Jakobsen, H. J. *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 101–104.
- [153] Hersh, W. H. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1485–1488.
- [154] Römer, R. *Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen mit tetradentaten Phosphin-Liganden* **2011**, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [155] Liu, Q. X.; Shi, M. C.; Wang, Z. Q.; Liu, S. W.; Ge, S. S.; Zang, Y.; Wang, X. G.; Guo, J. H. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2121–2126.
- [156] Korotkikh, N. I.; Raenko, G. F.; Pekhtereva, T. M.; Shvaika, O. P.; Cowley, A. H.; Jones, J. N. *Russ. J. Organ. Chem.* **2006**, *42*, 1822–1833.
- [157] Unger, Y.; Meyer, D.; Strassner, T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4295–4301.
- [158] Arduengo, A. J.; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakasha, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [159] Hindi, K. M.; Siciliano, T. J.; Durmus, S.; Panzner, M. J.; Medvetz, D. A.; Reddy, D. V.; Hogue, L. A.; Hovis, C. E.; Hilliard, J. K.; Mallet, R. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, *51*, 1577–1583.
- [160] Patil, S.; Deally, A.; Gleeson, B.; Hackenberg, F.; Müller-Bunz, H.; Paradisi, F.; Tacke, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 386–396.
- [161] Viciano, M.; Mas-Marza, E.; Sanau, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3063–3069.
- [162] Gaussian 09. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.
- [163] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [164] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [165] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.

- [166] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [167] Mclean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [168] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [169] Gradert, C.; Broda, H.; Thimm, W.; Tuczec, F. *Inorg. Chem. in preparation*.
- [170] George, T. A.; Kovar, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–287.
- [171] Pietsch, B.; Dahlenburg, L. *Inorg. Chim. Act.* **1988**, *145*, 195–203.
- [172] Owens, B. E.; Poli, R.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1456–1462.
- [173] Morris, R. H.; Ressner, J. M.; Sawyer, J. F. *Acta Cryst. Sect. C* **1985**, *41*, 1017–1019.
- [174] Yuki, M.; Miyake, Y.; Nishibayashi\*, Y. *Organometallics* **2008**, *27*, 7.
- [175] Yuki, M.; Midorikawa, T.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 4741–4746.
- [176] Yuki, M.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 5821–5827.
- [177] Uchida, T.; Uchida, Y.; Hidai, M.; Kodama, T. *Acta Cryst. Sect. B* **1975**, *B 31*, 1197–1199.
- [178] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [179] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bordignon, E.; Visentin, E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5465–5467.
- [180] Carvalho, M. F. N. N.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 121–131.
- [181] Fernanda, M.; Carvalho, N. N.; Pombeiro, A. J. L. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1778–1779.
- [182] Lazarowych, N. J.; Morris, R. H.; Ressner, J. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3926–3932.
- [183] Brupbacher-Gatehouse, B.; Brupbacher, T. *J. Chem Phys.* **1999**, *111*, 6300–6310.
- [184] Robertson, E. G.; McNaughton, D. *J. Phys. Chem A* **2003**, *107*, 642–650.
- [185] H. Schöckel, S. S. *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *548*, 161–164.
- [186] Alonso, M.; Garcia, M. E.; Ruiz, M. A.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 13610–13611.
- [187] Alonso, M.; Alvarez, M. A.; Garcia, M. E.; Ruiz, M. A.; Hamidov, H.; Jeffery, J. C. *Inorg. Chem.* *49*, 11595–11605.
- [188] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W. P. *Chem. Comm.* **1987**, *17*, 1282–1283.
- [189] Chatt, J.; Crabtree, R. H.; Jeffery, E. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *11*, 1167–1172.
- [190] Günther, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 861–920.
- [191] Klinckhamer, F. *Synthese und spektroskopische Untersuchung von zweikernigen Eisen(II)-Komplexen als Modellsysteme für die Stickstofffixierung* **2013**, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- [192] Brandenburg, H. *Eisenkomplexe mit PNP-Liganden für die Stickstofffixierung* **2013**, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.

- [193] Stoffelbach, F.; Saurenz, D.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2699–2703.
- [194] Poli, R.; Krueger, S. T.; Mattamana, S. P. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 198–203.
- [195] George, T. A.; Noble, M. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1678–1679.
- [196] DiezBarra, E.; delaHoz, A.; RodriguezCuriel, R. I.; Tejada, J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2253–2260.
- [197] Unger, Y.; Zeller, A.; Ahrens, S.; Strassner, T. *Chem. Comm.* **2008**, *28*, 3263–3265.
- [198] Mirzaei, Y. R.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9340–9345.
- [199] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [200] Schöniger, W. *Microchim. Acta* **1955**, *1*, 123.
- [201] X-area (1.44), x-red32 (1.31) and x-shape (2.11). Stoe, M. J. **2008**.
- [202] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [203] Cances, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041.
- [204] Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151–5158.
- [205] Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253–260.



# Anhang A.

## Kristallographischer Anhang

### A.1. *Fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (59)

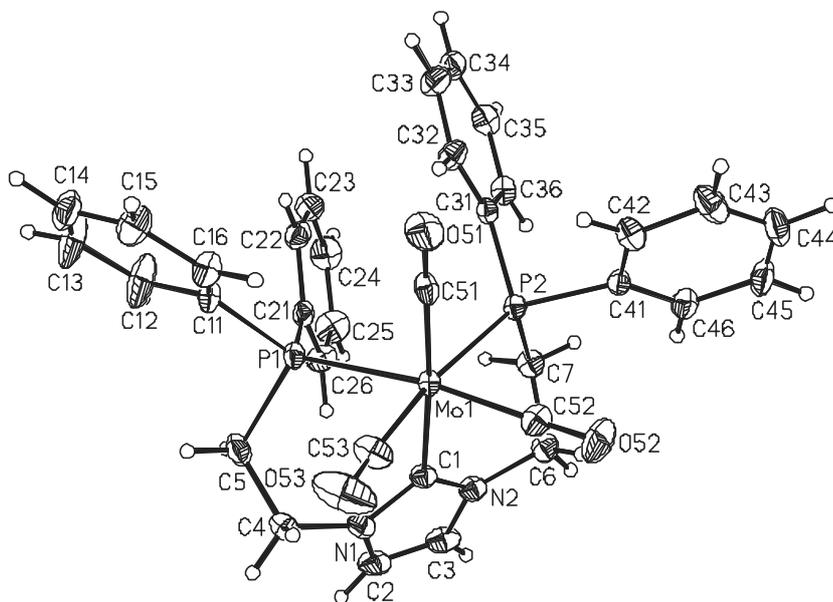


Abbildung A.1.: Molekülstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PCP)] (**59**, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.1.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **59**.

Mo(1)-C(51)	1.969(2)	Mo(1)-C(1)	2.263(2)
Mo(1)-C(53)	1.972(3)	Mo(1)-P(2)	2.5246(7)
Mo(1)-C(52)	1.978(2)	Mo(1)-P(1)	2.5334(6)
C(1)-N(2)	1.355(3)	C(21)-C(22)	1.401(3)
C(1)-N(1)	1.372(3)	C(22)-C(23)	1.381(4)
N(1)-C(2)	1.383(3)	C(23)-C(24)	1.384(4)

N(1)-C(4)	1.458(3)	C(24)-C(25)	1.387(4)
C(2)-C(3)	1.339(4)	C(25)-C(26)	1.384(4)
C(3)-N(2)	1.379(3)	P(2)-C(31)	1.837(2)
N(2)-C(6)	1.464(3)	P(2)-C(41)	1.848(2)
C(4)-C(5)	1.521(4)	C(31)-C(32)	1.390(3)
C(5)-P(1)	1.865(2)	C(31)-C(36)	1.400(3)
C(6)-C(7)	1.529(3)	C(32)-C(33)	1.389(4)
C(7)-P(2)	1.838(2)	C(33)-C(34)	1.383(4)
P(1)-C(11)	1.829(2)	C(34)-C(35)	1.378(4)
P(1)-C(21)	1.833(2)	C(35)-C(36)	1.390(4)
C(11)-C(16)	1.378(3)	C(41)-C(46)	1.381(3)
C(11)-C(12)	1.402(3)	C(41)-C(42)	1.389(3)
C(12)-C(13)	1.376(4)	C(42)-C(43)	1.387(3)
C(13)-C(14)	1.376(5)	C(43)-C(44)	1.374(5)
C(14)-C(15)	1.378(4)	C(44)-C(45)	1.375(5)
C(15)-C(16)	1.391(4)	C(45)-C(46)	1.397(4)
C(21)-C(26)	1.394(3)	C851)-O(51)	1.158(3)
C(53)-O(53)	1.150(3)	C(52)-O(52)	1.149(3)
C(51)-Mo(1)-C(53)	85.90(10)	C(52)-Mo(1)-P(2)	87.19(8)
C(51)-Mo(1)-C(52)	87.16(9)	C(1)-Mo(1)-P(2)	85.28(6)
C(53)-Mo(1)-C(52)	84.16(11)	C(51)-Mo(1)-P(1)	97.25(7)
C(51)-Mo(1)-C(1)	173.93(9)	C(53)-Mo(1)-P(1)	90.92(8)
C(53)-Mo(1)-C(1)	96.62(9)	C(52)-Mo(1)-P(1)	173.17(7)
C(52)-Mo(1)-C(1)	98.57(9)	C(1)-Mo(1)-P(1)	77.23(6)
C(51)-Mo(1)-P(2)	93.05(7)	P(2)-Mo(1)-P(1)	97.75(2)
C(53)-Mo(1)-P(2)	171.33(8)	C(31)-P(2)-Mo(1)	122.43(8)
N(2)-C(1)-Mo(1)	130.59(15)	C(7)-P(2)-Mo(1)	112.59(8)
N(1)-C(1)-Mo(1)	126.62(16)	C(41)-P(2)-Mo(1)	114.74(8)
C(5)-P(1)-Mo(1)	111.26(8)	O(51)-C(51)-Mo(1)	177.5(2)
C(11)-P(1)-Mo(1)	123.53(8)	O(52)-C(52)-Mo(1)	174.3(2)
C(21)-P(1)-Mo(1)	115.99(7)	O(53)-C(53)-Mo(1)	172.9(2)
N(2)-C(1)-N(1)	102.47(18)	C(26)-C(21)-P(1)	121.49(18)
C(1)-N(1)-C(2)	111.9(2)	C(22)-C(21)-P(1)	120.48(18)
C(1)-N(1)-C(4)	123.18(19)	C(23)-C(22)-C(21)	121.0(2)
C(2)-N(1)-C(4)	124.3(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(2)
C(3)-C(2)-N(1)	106.4(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.2(3)
C(2)-C(3)-N(2)	106.8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.4(3)
C(1)-N(2)-C(3)	112.4(2)	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(2)
C(1)-N(2)-C(6)	123.75(18)	C(31)-P(2)-C(7)	103.80(11)
C(3)-N(2)-C(6)	123.7(2)	C(31)-P(2)-C(41)	97.77(10)
N(1)-C(4)-C(5)	111.6(2)	C(7)-P(2)-C(41)	102.88(11)
C(4)-C(5)-P(1)	114.89(16)	C(32)-C(31)-C(36)	118.5(2)

N(2)-C(6)-C(7)	111.26(19)	C(32)-C(31)-P(2)	118.26(18)
C(6)-C(7)-P(2)	110.54(16)	C(36)-C(31)-P(2)	123.20(18)
C(11)-P(1)-C(21)	101.91(11)	C(31)-C(32)-C(33)	120.8(2)
C(11)-P(1)-C(5)	98.49(11)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(2)
C(21)-P(1)-C(5)	102.51(11)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(2)
C(16)-C(11)-C(12)	118.0(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(2)
C(16)-C(11)-P(1)	120.91(18)	C(35)-C(36)-C(31)	120.4(2)
C(12)-C(11)-P(1)	120.9(2)	C(46)-C(41)-C(42)	118.6(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(3)	C(46)-C(41)-P(2)	124.36(19)
C(14)-C(13)-C(12)	120.4(3)	C(42)-C(41)-P(2)	116.97(18)
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(3)
C(11)-C(16)-C(15)	121.0(2)	C(43)-C(44)-C(45)	119.9(2)
C(26)-C(21)-C(22)	117.8(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(3)

Tabelle A.2.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3864(1)	8096(1)	3023(1)	14(1)
C(1)	1603(2)	7884(3)	3513(1)	18(1)
N(1)	75(2)	8963(2)	3395(1)	22(1)
C(2)	-1044(3)	8404(3)	3709(1)	27(1)
C(3)	-225(3)	6961(3)	4040(1)	26(1)
N(2)	1369(2)	6670(2)	3921(1)	21(1)
C(4)	-307(3)	10431(3)	2905(1)	26(1)
C(5)	46(3)	10227(3)	2116(1)	27(1)
C(6)	2659(3)	5179(3)	4163(1)	24(1)
C(7)	3517(3)	4416(3)	3517(1)	21(1)
P(1)	2122(1)	8893(1)	1924(1)	18(1)
C(11)	2465(3)	9989(3)	1059(1)	22(1)
C(12)	1509(4)	10328(4)	459(2)	46(1)
C(13)	1690(5)	11246(5)	-176(2)	50(1)
C(14)	2832(4)	11834(3)	-235(2)	36(1)
C(15)	3767(3)	11535(3)	354(2)	33(1)
C(16)	3582(3)	10612(3)	996(1)	26(1)
C(21)	1817(2)	7354(3)	1626(1)	19(1)
C(22)	2771(3)	6637(3)	1069(1)	24(1)
C(23)	2629(3)	5405(3)	874(1)	30(1)
C(24)	1533(3)	4853(3)	1227(2)	33(1)
C(25)	584(3)	5544(4)	1783(2)	34(1)
C(26)	725(3)	6778(3)	1979(1)	26(1)
P(2)	4936(1)	5233(1)	3085(1)	15(1)

C(31)	5659(2)	4339(3)	2275(1)	18(1)
C(32)	6462(3)	4976(3)	1735(1)	25(1)
C(33)	7128(3)	4291(3)	1133(1)	30(1)
C(34)	6963(3)	2980(3)	1056(1)	28(1)
C(35)	6164(3)	2336(3)	1585(1)	27(1)
C(36)	5515(3)	3002(3)	2194(1)	22(1)
C(41)	6732(3)	4114(3)	3641(1)	19(1)
C(42)	8055(3)	4460(3)	3443(1)	26(1)
C(43)	9500(3)	3580(3)	3785(2)	34(1)
C(44)	9625(3)	2377(3)	4340(2)	37(1)
C(45)	8309(4)	2063(4)	4566(2)	39(1)
C(46)	6863(3)	2922(3)	4210(1)	29(1)
C(51)	5769(3)	8249(3)	2499(1)	20(1)
O(51)	6879(2)	8385(2)	2201(1)	35(1)
C(52)	5009(3)	7657(3)	3933(1)	24(1)
O(52)	5722(3)	7491(3)	4435(1)	39(1)
C(53)	3224(3)	10257(3)	3105(2)	28(1)
O(53)	3005(3)	11471(3)	3179(2)	56(1)

Tabelle A.3.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	14(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
C(1)	16(1)	20(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	-8(1)
N(1)	17(1)	23(1)	25(1)	-6(1)	0(1)	-7(1)
C(2)	17(1)	39(2)	28(1)	-12(1)	6(1)	-14(1)
C(3)	23(1)	35(1)	28(1)	-10(1)	9(1)	-19(1)
N(2)	18(1)	24(1)	21(1)	-5(1)	3(1)	-11(1)
C(4)	19(1)	23(1)	31(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
C(5)	20(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	-8(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	23(1)	23(1)	2(1)	2(1)	-12(1)
C(7)	22(1)	19(1)	26(1)	-1(1)	0(1)	-12(1)
P(1)	16(1)	18(1)	17(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)
C(11)	25(1)	20(1)	19(1)	4(1)	-6(1)	-9(1)
C(12)	55(2)	60(2)	35(2)	21(2)	-27(1)	-42(2)
C(13)	68(2)	59(2)	31(2)	20(2)	-28(2)	-39(2)
C(14)	52(2)	27(1)	24(1)	7(1)	-2(1)	-16(1)
C(15)	43(2)	33(2)	29(1)	2(1)	-1(1)	-23(1)
C(16)	29(1)	29(1)	23(1)	1(1)	-4(1)	-15(1)
C(21)	15(1)	23(1)	17(1)	0(1)	-6(1)	-6(1)
C(22)	23(1)	31(1)	19(1)	-2(1)	-3(1)	-11(1)

C(23)	31(1)	32(1)	24(1)	-10(1)	-3(1)	-7(1)
C(24)	39(1)	31(1)	37(1)	-9(1)	-8(1)	-17(1)
C(25)	36(1)	41(2)	38(1)	-8(1)	2(1)	-26(1)
C(26)	25(1)	34(1)	23(1)	-7(1)	2(1)	-17(1)
P(2)	15(1)	15(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	-8(1)
C(31)	18(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	-6(1)
C(32)	34(1)	24(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	-16(1)
C(33)	36(1)	31(1)	22(1)	-3(1)	3(1)	-15(1)
C(34)	31(1)	29(1)	21(1)	-7(1)	-5(1)	-6(1)
C(35)	27(1)	23(1)	32(1)	-7(1)	-6(1)	-9(1)
C(36)	23(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	-4(1)	-11(1)
C(41)	21(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	-3(1)	-4(1)
C(42)	21(1)	23(1)	32(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
C(43)	23(1)	29(1)	49(2)	-15(1)	-11(1)	-4(1)
C(44)	32(1)	32(2)	37(1)	-13(1)	-19(1)	5(1)
C(45)	48(2)	32(2)	21(1)	4(1)	-12(1)	-2(1)
C(46)	32(1)	25(1)	22(1)	1(1)	-2(1)	-7(1)
C(51)	20(1)	16(1)	24(1)	3(1)	-5(1)	-7(1)
O(51)	22(1)	39(1)	44(1)	1(1)	4(1)	-17(1)
C(52)	25(1)	28(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	-15(1)
O(52)	44(1)	57(1)	24(1)	-1(1)	-12(1)	-27(1)
C(53)	23(1)	21(1)	42(1)	-10(1)	6(1)	-13(1)
O(53)	45(1)	32(1)	103(2)	-33(1)	25(1)	-25(1)

Tabelle A.4.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-2170	8938	3692	32
H(3)	-658	6272	4305	32
H(4A)	324	10953	3036	31
H(4B)	-1450	11089	2963	31
H(5A)	-164	11243	1809	33
H(5B)	-702	9843	1970	33
H(6A)	2216	4505	4490	29
H(6B)	3433	5317	4441	29
H(7A)	2725	4569	3157	26
H(7B)	4093	3300	3686	26
H(12)	726	9917	490	55
H(13)	1023	11474	-576	61
H(14)	2975	12444	-678	43
H(15)	4539	11959	320	40

H(16)	4236	10407	1398	32
H(22)	3528	7004	822	29
H(23)	3288	4934	495	36
H(24)	1431	4009	1090	40
H(25)	-167	5167	2030	41
H(26)	68	7240	2361	31
H(32)	6556	5892	1778	30
H(33)	7698	4724	774	35
H(34)	7400	2523	640	34
H(35)	6057	1432	1533	32
H(36)	4971	2548	2557	27
H(42)	7968	5309	3070	31
H(43)	10403	3810	3634	40
H(44)	10619	1762	4568	44
H(45)	8383	1261	4965	47
H(46)	5964	2685	4361	34

---

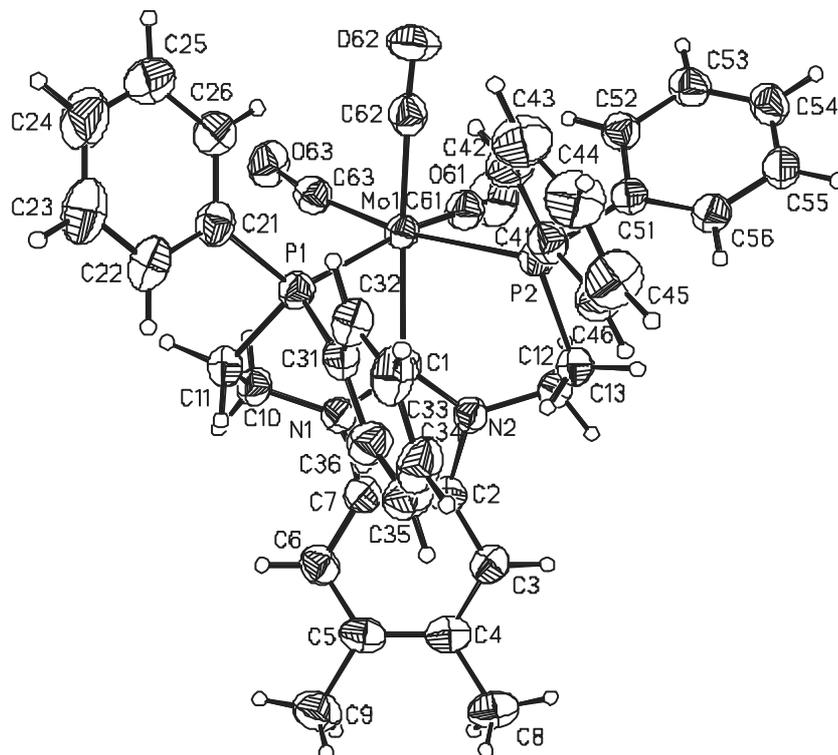
A.2. *Fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (75)

 Abbildung A.2.: Molekülstruktur von *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(DMBenzPCP)] (75, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.5.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-C(62)	1.965(4)	Mo(1)-C(1)	2.239(3)
Mo(1)-C(63)	1.968(3)	Mo(1)-P(2)	2.5255(8)
Mo(1)-C(61)	1.971(4)	Mo(1)-P(1)	2.5360(9)
N(1)-C(1)	1.358(4)	C(23)-C(24)	1.359(8)
N(1)-C(7)	1.397(4)	C(24)-C(25)	1.374(8)
N(1)-C(10)	1.463(4)	C(25)-C(26)	1.396(6)
C(1)-N(2)	1.371(4)	C(31)-C(32)	1.394(5)
N(2)-C(2)	1.396(4)	C(31)-C(36)	1.397(5)
N(2)-C(12)	1.461(4)	C(32)-C(33)	1.393(5)
C(2)-C(7)	1.387(5)	C(33)-C(34)	1.373(6)
C(2)-C(3)	1.391(4)	C(34)-C(35)	1.371(6)
C(3)-C(4)	1.379(5)	C(35)-C(36)	1.384(5)
C(4)-C(5)	1.415(5)	P(2)-C(41)	1.836(3)
C(4)-C(8)	1.505(5)	P(2)-C(51)	1.845(4)
C(5)-C(6)	1.392(5)	C(41)-C(46)	1.386(5)

C(5)-C(9)	1.510(5)	C(41)-C(42)	1.393(5)
C(6)-C(7)	1.392(5)	C(42)-C(43)	1.387(5)
C(10)-C(11)	1.521(5)	C(43)-C(44)	1.379(6)
C(11)-P(1)	1.868(3)	C(44)-C(45)	1.372(6)
C(12)-C(13)	1.528(5)	C(45)-C(46)	1.382(5)
C(13)-P(2)	1.848(3)	C(51)-C(52)	1.392(5)
P(1)-C(21)	1.835(3)	C(51)-C(56)	1.394(5)
P(1)-C(31)	1.837(3)	C(52)-C(53)	1.389(5)
C(21)-C(26)	1.374(5)	C(53)-C(54)	1.379(5)
C(21)-C(22)	1.400(5)	C(54)-C(55)	1.382(6)
C(22)-C(23)	1.381(5)	C(55)-C(56)	1.374(5)
C(61)-O(61)	1.163(5)	C(63)-O(63)	1.161(4)
C(62)-O(62)	1.173(4)		
C(62)-Mo(1)-C(63)	85.51(14)	C(61)-Mo(1)-P(2)	91.24(10)
C(62)-Mo(1)-C(61)	93.09(15)	C(1)-Mo(1)-P(2)	86.41(8)
C(63)-Mo(1)-C(61)	81.81(14)	C(62)-Mo(1)-P(1)	99.46(10)
C(62)-Mo(1)-C(1)	172.85(12)	C(63)-Mo(1)-P(1)	91.41(10)
C(63)-Mo(1)-C(1)	101.22(13)	C(61)-Mo(1)-P(1)	165.24(11)
C(61)-Mo(1)-C(1)	90.28(14)	C(1)-Mo(1)-P(1)	78.14(9)
C(62)-Mo(1)-P(2)	87.22(10)	P(2)-Mo(1)-P(1)	97.06(3)
C(63)-Mo(1)-P(2)	169.64(10)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(4)
C(1)-N(1)-C(7)	112.2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(5)
C(1)-N(1)-C(10)	122.3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(4)
C(7)-N(1)-C(10)	125.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(5)
N(1)-C(1)-N(2)	104.4(3)	C(21)-C(26)-C(25)	120.0(5)
C(1)-N(2)-C(2)	111.5(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.5(3)
C(1)-N(2)-C(12)	124.0(3)	C(32)-C(31)-P(1)	120.1(3)
C(2)-N(2)-C(12)	124.0(3)	C(36)-C(31)-P(1)	121.3(3)
C(7)-C(2)-C(3)	120.7(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(3)
C(7)-C(2)-N(2)	106.2(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(4)
C(3)-C(2)-N(2)	133.0(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.2(4)
C(3)-C(4)-C(8)	119.4(3)	C(41)-P(2)-C(51)	97.86(15)
C(5)-C(4)-C(8)	120.1(3)	C(41)-P(2)-C(13)	103.86(16)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(3)	C(51)-P(2)-C(13)	101.04(15)
C(6)-C(5)-C(9)	118.6(4)	C(46)-C(41)-C(42)	118.2(3)
C(4)-C(5)-C(9)	120.9(3)	C(46)-C(41)-P(2)	123.9(3)
C(7)-C(6)-C(5)	118.1(3)	C(42)-C(41)-P(2)	117.6(3)
C(2)-C(7)-C(6)	121.3(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.6(4)
C(2)-C(7)-N(1)	105.7(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(4)
C(6)-C(7)-N(1)	133.0(3)	C(45)-C(44)-C(43)	119.9(4)

N(1)-C(10)-C(11)	112.6(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(4)
C(10)-C(11)-P(1)	113.9(2)	C(45)-C(46)-C(41)	121.0(4)
N(2)-C(12)-C(13)	111.3(3)	C(52)-C(51)-C(56)	117.8(3)
C(12)-C(13)-P(2)	110.1(2)	C(52)-C(51)-P(2)	121.9(2)
C(21)-P(1)-C(31)	100.21(16)	C(56)-C(51)-P(2)	120.2(3)
C(21)-P(1)-C(11)	100.50(15)	C(53)-C(52)-C(51)	120.7(3)
C(31)-P(1)-C(11)	101.60(16)	C(54)-C(53)-C(52)	120.4(4)
C(26)-C(21)-C(22)	118.8(4)	C(53)-C(54)-C(55)	119.5(3)
C(26)-C(21)-P(1)	121.3(3)	C(22)-C(21)-P(1)	119.9(3)

Tabelle A.6.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6958(1)	7137(1)	2833(1)	33(1)
N(1)	5248(2)	6237(1)	1426(2)	37(1)
C(1)	6061(3)	6187(2)	2106(2)	37(1)
N(2)	6134(2)	5434(1)	2290(2)	36(1)
C(2)	5353(3)	5022(2)	1750(2)	37(1)
C(3)	5095(3)	4261(2)	1691(2)	41(1)
C(4)	4247(3)	4027(2)	1080(2)	44(1)
C(5)	3657(3)	4553(2)	516(2)	47(1)
C(6)	3926(3)	5313(2)	570(2)	44(1)
C(7)	4780(3)	5538(2)	1195(2)	38(1)
C(8)	3951(4)	3205(2)	1016(3)	55(1)
C(9)	2724(4)	4303(3)	-154(3)	62(1)
C(10)	4872(3)	6958(2)	1043(2)	40(1)
C(11)	4258(3)	7419(2)	1604(2)	41(1)
C(12)	6839(3)	5116(2)	3029(2)	40(1)
C(13)	6497(3)	5369(2)	3856(2)	40(1)
P(1)	5012(1)	7567(1)	2706(1)	35(1)
C(21)	4614(3)	8536(2)	2900(2)	42(1)
C(22)	3519(4)	8733(2)	2770(3)	54(1)
C(23)	3209(4)	9455(2)	2939(3)	66(1)
C(24)	3966(5)	9987(3)	3211(3)	83(2)
C(25)	5045(5)	9810(3)	3324(3)	86(2)
C(26)	5373(4)	9079(2)	3174(3)	61(1)
C(31)	4166(3)	7048(2)	3338(2)	39(1)
C(32)	3962(3)	7347(2)	4100(2)	44(1)
C(33)	3353(3)	6946(2)	4598(2)	51(1)
C(34)	2947(3)	6251(2)	4337(3)	57(1)
C(35)	3157(3)	5944(2)	3596(3)	57(1)

C(36)	3763(3)	6334(2)	3095(2)	48(1)
P(2)	7009(1)	6327(1)	4137(1)	34(1)
C(41)	6329(3)	6598(2)	5019(2)	39(1)
C(42)	6430(3)	7342(2)	5295(2)	48(1)
C(43)	6015(4)	7570(2)	6003(3)	63(1)
C(44)	5487(4)	7060(3)	6436(3)	62(1)
C(45)	5385(4)	6325(3)	6171(3)	61(1)
C(46)	5800(3)	6095(2)	5468(2)	49(1)
C(51)	8350(3)	6115(2)	4768(2)	37(1)
C(52)	9284(3)	6470(2)	4615(2)	40(1)
C(53)	10280(3)	6306(2)	5108(2)	45(1)
C(54)	10357(3)	5792(2)	5762(2)	49(1)
C(55)	9434(3)	5443(2)	5928(2)	47(1)
C(56)	8448(3)	5607(2)	5442(2)	42(1)
C(61)	8340(3)	6713(2)	2631(2)	45(1)
O(61)	9135(3)	6492(2)	2440(2)	71(1)
C(62)	7672(3)	7924(2)	3594(2)	42(1)
O(62)	8113(2)	8382(2)	4058(2)	59(1)
C(63)	7191(3)	7811(2)	1905(2)	40(1)
O(63)	7470(2)	8230(2)	1431(2)	53(1)

Tabelle A.7.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	34(1)	32(1)	31(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
N(1)	42(2)	35(1)	34(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	40(2)	38(2)	32(2)	2(1)	6(1)	0(1)
N(2)	39(2)	32(1)	34(1)	0(1)	4(1)	3(1)
C(2)	38(2)	38(2)	35(2)	-5(1)	9(1)	-2(1)
C(3)	47(2)	37(2)	40(2)	-3(1)	12(2)	2(1)
C(4)	48(2)	47(2)	41(2)	-10(2)	16(2)	-8(2)
C(5)	44(2)	53(2)	42(2)	-11(2)	8(2)	-11(2)
C(6)	47(2)	51(2)	34(2)	-1(2)	4(2)	-1(2)
C(7)	45(2)	38(2)	31(2)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(8)	60(3)	51(2)	57(2)	-14(2)	16(2)	-15(2)
C(9)	57(3)	67(3)	56(2)	-9(2)	-2(2)	-11(2)
C(10)	50(2)	35(2)	34(2)	4(1)	3(1)	0(1)
C(11)	41(2)	39(2)	40(2)	7(1)	2(1)	2(1)
C(12)	42(2)	32(2)	44(2)	1(1)	2(2)	4(1)
C(13)	42(2)	40(2)	36(2)	5(1)	2(1)	-3(1)
P(1)	37(1)	34(1)	35(1)	3(1)	7(1)	0(1)

C(21)	49(2)	41(2)	36(2)	3(1)	8(2)	5(2)
C(22)	62(3)	44(2)	59(2)	11(2)	20(2)	11(2)
C(23)	77(3)	58(2)	68(3)	10(2)	24(2)	27(2)
C(24)	109(5)	52(3)	81(3)	-12(2)	-6(3)	32(3)
C(25)	109(5)	44(2)	90(4)	-15(2)	-28(3)	5(3)
C(26)	65(3)	42(2)	70(3)	-6(2)	-9(2)	7(2)
C(31)	36(2)	41(2)	41(2)	8(2)	7(1)	5(1)
C(32)	47(2)	40(2)	46(2)	7(1)	13(2)	6(2)
C(33)	51(2)	55(2)	50(2)	15(2)	19(2)	15(2)
C(34)	53(2)	56(2)	66(3)	24(2)	25(2)	4(2)
C(35)	50(2)	53(2)	70(3)	12(2)	18(2)	-9(2)
C(36)	49(2)	46(2)	49(2)	3(2)	11(2)	-5(2)
P(2)	35(1)	35(1)	33(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(41)	37(2)	45(2)	36(2)	5(1)	6(1)	1(1)
C(42)	52(2)	46(2)	49(2)	-1(2)	14(2)	-4(2)
C(43)	71(3)	59(2)	61(2)	-14(2)	19(2)	-2(2)
C(44)	66(3)	74(3)	50(2)	-7(2)	23(2)	-1(2)
C(45)	68(3)	70(3)	54(2)	4(2)	30(2)	-4(2)
C(46)	52(2)	48(2)	47(2)	1(2)	12(2)	-5(2)
C(51)	42(2)	32(2)	35(2)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(52)	39(2)	40(2)	42(2)	1(1)	7(1)	0(1)
C(53)	37(2)	44(2)	52(2)	-6(2)	4(2)	3(2)
C(54)	46(2)	44(2)	51(2)	-5(2)	-5(2)	13(2)
C(55)	58(2)	39(2)	39(2)	2(2)	-1(2)	5(2)
C(56)	49(2)	39(2)	39(2)	2(1)	5(2)	-2(2)
C(61)	49(2)	44(2)	42(2)	3(2)	8(2)	-2(2)
O(61)	56(2)	81(2)	82(2)	2(2)	31(2)	18(2)
C(62)	40(2)	44(2)	43(2)	8(2)	8(1)	1(2)
O(62)	60(2)	57(2)	56(2)	-13(1)	2(1)	-20(1)
C(63)	38(2)	42(2)	40(2)	-2(2)	6(1)	2(2)
O(63)	58(2)	57(2)	48(1)	17(1)	17(1)	-3(1)

Tabelle A.8.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5496	3907	2067	49
H(6)	3537	5669	190	53
H(8A)	3932	3032	432	83
H(8B)	3239	3134	1174	83
H(8C)	4491	2914	1401	83
H(9A)	2448	4735	-509	92

H(9B)	2148	4100	121	92
H(9C)	2971	3914	-509	92
H(10A)	4396	6865	491	48
H(10B)	5502	7252	932	48
H(11A)	3567	7162	1636	49
H(11B)	4083	7916	1336	49
H(12A)	7593	5277	3027	48
H(12B)	6814	4560	2994	48
H(13A)	6787	5015	4317	48
H(13B)	5699	5365	3788	48
H(22)	2986	8367	2563	64
H(23)	2463	9579	2864	79
H(24)	3748	10483	3325	100
H(25)	5572	10188	3504	103
H(26)	6121	8957	3263	74
H(32)	4241	7829	4281	53
H(33)	3218	7154	5117	61
H(34)	2520	5982	4671	68
H(35)	2882	5460	3425	68
H(36)	3906	6114	2584	57
H(42)	6787	7697	4996	58
H(43)	6093	8078	6189	75
H(44)	5196	7217	6917	74
H(45)	5027	5973	6472	74
H(46)	5721	5585	5289	58
H(52)	9240	6827	4168	48
H(53)	10913	6550	4994	54
H(54)	11040	5679	6097	58
H(55)	9481	5088	6377	56
H(56)	7818	5369	5569	51

---

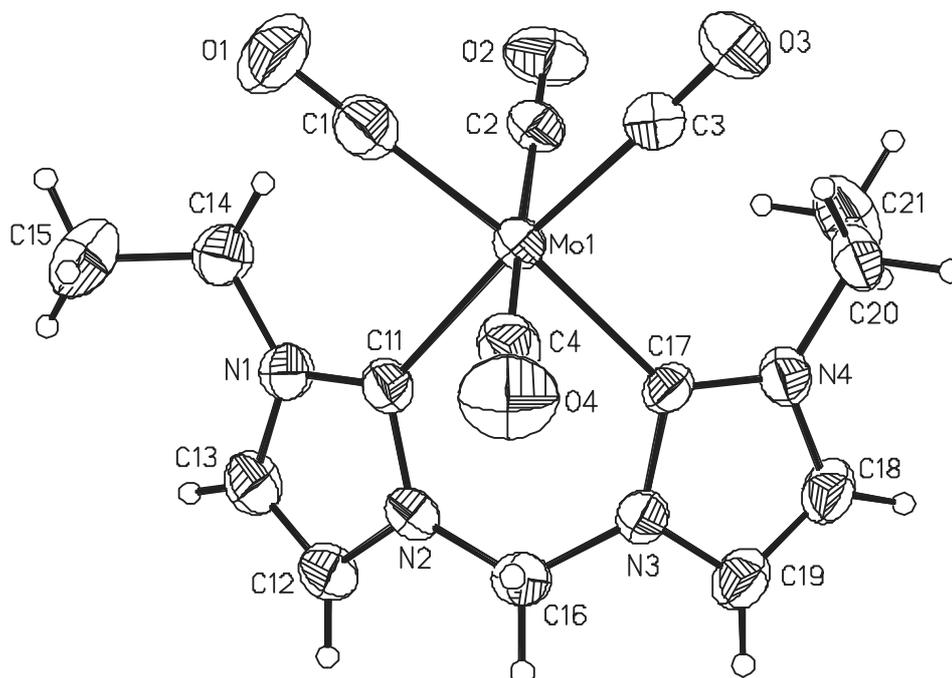
A.3.  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (57)Abbildung A.3.: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CC})]$  (57, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.9.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-C(1)	1.977(6)	Mo(1)-C(4)	2.036(6)
Mo(1)-C(3)	1.988(5)	Mo(1)-C(11)	2.259(4)
Mo(1)-C(2)	2.024(6)	Mo(1)-C(17)	2.261(4)
C(1)-O(1)	1.157(6)	C(12)-C(13)	1.334(8)
C(2)-O(2)	1.143(6)	C(14)-C(15)	1.490(9)
C(3)-O(3)	1.149(6)	C(16)-N(3)	1.454(6)
C(4)-O(4)	1.134(6)	N(3)-C(17)	1.366(6)
N(1)-C(11)	1.353(6)	N(3)-C(19)	1.386(6)
N(1)-C(13)	1.387(7)	C(17)-N(4)	1.351(6)
N(1)-C(14)	1.471(7)	N(4)-C(18)	1.392(6)
C(11)-N(2)	1.361(6)	N(4)-C(20)	1.467(7)
N(2)-C(12)	1.387(6)	C(18)-C(19)	1.336(8)
N(2)-C(16)	1.449(6)	C(20)-C(21)	1.495(8)
C(1)-Mo(1)-C(3)	89.4(2)	C(2)-Mo(1)-C(11)	95.42(18)
C(1)-Mo(1)-C(2)	88.8(2)	C(4)-Mo(1)-C(11)	93.64(19)
C(3)-Mo(1)-C(2)	87.8(2)	C(1)-Mo(1)-C(17)	173.28(19)
C(1)-Mo(1)-C(4)	86.7(2)	C(3)-Mo(1)-C(17)	96.49(17)

C(3)-Mo(1)-C(4)	83.4(2)	C(2)-Mo(1)-C(17)	94.56(19)
C(2)-Mo(1)-C(4)	170.15(19)	C(4)-Mo(1)-C(17)	90.88(19)
C(1)-Mo(1)-C(11)	94.33(18)	C(11)-Mo(1)-C(17)	79.58(16)
C(3)-Mo(1)-C(11)	175.09(19)	N(2)-C(16)-N(3)	110.1(4)
C(11)-N(1)-C(13)	111.5(4)	C(17)-N(3)-C(19)	112.5(4)
C(11)-N(1)-C(14)	126.0(4)	C(17)-N(3)-C(16)	122.6(4)
C(13)-N(1)-C(14)	122.5(4)	C(19)-N(3)-C(16)	124.9(4)
N(1)-C(11)-N(2)	103.0(4)	N(4)-C(17)-N(3)	102.8(4)
C(11)-N(2)-C(12)	112.4(4)	C(17)-N(4)-C(18)	111.9(4)
C(11)-N(2)-C(16)	123.0(4)	C(17)-N(4)-C(20)	125.7(4)
C(12)-N(2)-C(16)	124.6(4)	C(18)-N(4)-C(20)	122.5(4)
C(13)-C(12)-N(2)	105.6(4)	C(19)-C(18)-N(4)	107.0(4)
C(12)-C(13)-N(1)	107.5(4)	C(18)-C(19)-N(3)	105.8(5)
N(1)-C(14)-C(15)	111.5(5)	N(4)-C(20)-C(21)	112.6(4)

Tabelle A.10.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2231(1)	7018(1)	7000(1)	31(1)
C(1)	391(7)	8647(7)	7306(4)	43(1)
O(1)	-710(5)	9598(5)	7466(4)	63(1)
C(2)	1260(6)	5261(7)	8101(4)	39(1)
O(2)	570(5)	4339(6)	8668(4)	59(1)
C(3)	725(6)	6903(6)	5778(4)	38(1)
O(3)	-169(5)	6892(5)	5062(3)	53(1)
C(4)	2819(7)	8885(6)	5735(4)	40(1)
O(4)	2992(6)	9932(5)	4972(4)	62(1)
N(1)	4044(5)	7202(5)	9362(3)	40(1)
C(11)	4127(6)	7136(6)	8289(4)	34(1)
N(2)	5804(5)	7040(5)	8108(3)	35(1)
C(12)	6740(7)	7043(7)	9041(5)	46(1)
C(13)	5628(7)	7140(7)	9826(5)	50(1)
C(14)	2503(7)	7313(8)	9993(5)	50(1)
C(15)	2148(10)	8806(9)	10329(7)	76(2)
C(16)	6512(6)	6919(6)	7057(4)	39(1)
N(3)	6161(5)	5509(5)	6830(3)	35(1)
C(17)	4550(5)	5292(6)	6726(4)	30(1)
N(4)	4812(5)	3879(5)	6499(3)	37(1)
C(18)	6532(7)	3241(7)	6464(4)	44(1)
C(19)	7383(7)	4266(7)	6672(4)	44(1)
C(20)	3484(7)	3064(6)	6319(4)	43(1)

C(21)      3405(10)      1609(8)      7312(6)      68(2)

Tabelle A.11.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	28(1)	36(1)	30(1)	-14(1)	0(1)	-7(1)
C(1)	43(3)	47(3)	43(3)	-17(2)	0(2)	-14(2)
O(1)	50(2)	60(3)	75(3)	-33(2)	9(2)	10(2)
C(2)	32(2)	48(3)	39(3)	-18(2)	-4(2)	-10(2)
O(2)	49(2)	70(3)	53(2)	-4(2)	4(2)	-27(2)
C(3)	32(2)	44(3)	44(3)	-20(2)	5(2)	-10(2)
O(3)	42(2)	72(3)	50(2)	-29(2)	-9(2)	-12(2)
C(4)	39(3)	41(3)	40(3)	-16(2)	-4(2)	-7(2)
O(4)	63(3)	54(3)	56(3)	1(2)	5(2)	-17(2)
N(1)	38(2)	53(3)	35(2)	-21(2)	5(2)	-13(2)
C(11)	34(2)	35(2)	36(2)	-15(2)	-1(2)	-8(2)
N(2)	32(2)	40(2)	37(2)	-16(2)	-2(2)	-12(2)
C(12)	34(3)	59(3)	51(3)	-28(3)	-8(2)	-8(2)
C(13)	47(3)	68(4)	44(3)	-31(3)	-7(2)	-12(3)
C(14)	49(3)	70(4)	40(3)	-28(3)	11(2)	-18(3)
C(15)	69(5)	83(5)	86(5)	-46(4)	26(4)	-6(4)
C(16)	34(3)	48(3)	40(2)	-17(2)	6(2)	-15(2)
N(3)	31(2)	42(2)	34(2)	-18(2)	3(2)	-6(2)
C(17)	24(2)	37(2)	29(2)	-14(2)	3(2)	-2(2)
N(4)	39(2)	38(2)	36(2)	-17(2)	-1(2)	-7(2)
C(18)	40(3)	47(3)	46(3)	-24(2)	1(2)	5(2)
C(19)	36(3)	52(3)	43(3)	-21(2)	2(2)	0(2)
C(20)	49(3)	41(3)	44(3)	-22(2)	-6(2)	-9(2)
C(21)	98(5)	56(4)	57(4)	-17(3)	-6(4)	-36(4)

Tabelle A.12.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(12)	7926	6987	9108	55
H(13)	5875	7162	10568	60
H(14A)	2645	6352	10683	60
H(14B)	1523	7316	9514	60
H(15A)	1107	8852	10736	115

H(15B)	2005	9760	9647	115
H(15C)	3100	8788	10825	115
H(16A)	7755	6830	7115	47
H(16B)	6009	7909	6421	47
H(18)	7010	2262	6319	53
H(19)	8579	4164	6705	53
H(20A)	3703	2731	5635	51
H(20B)	2371	3838	6178	51
H(21A)	2488	1122	7157	101
H(21B)	3187	1932	7992	101
H(21C)	4488	819	7436	101

#### A.4. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$ (73)

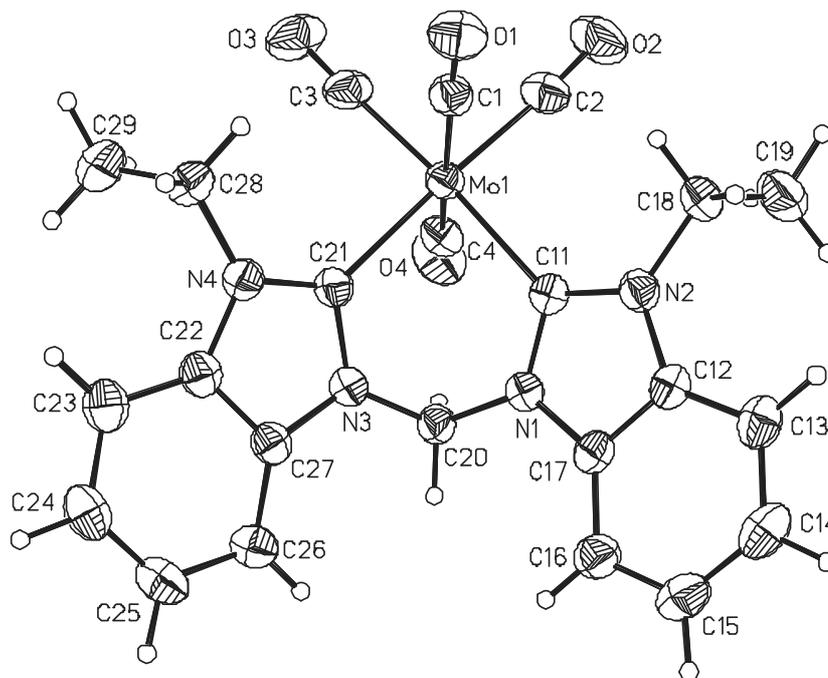


Abbildung A.4.: Molekülstruktur von *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{BenzCC})]$  (Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.13.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-C(3)	1.986(3)	Mo(1)-C(1)	2.041(3)
Mo(1)-C(2)	2.000(3)	Mo(1)-C(11)	2.249(2)
Mo(1)-C(4)	2.031(3)	Mo(1)-C(21)	2.257(2)
C(1)-O(1)	1.143(3)	C(16)-C(17)	1.390(3)
C(2)-O(2)	1.145(4)	C(18)-C(19)	1.504(5)
C(3)-O(3)	1.150(3)	C(20)-N(3)	1.443(3)
C(4)-O(4)	1.137(4)	N(3)-C(21)	1.372(3)
N(1)-C(11)	1.367(3)	N(3)-C(27)	1.390(3)
N(1)-C(17)	1.393(3)	C(21)-N(4)	1.359(3)
N(1)-C(20)	1.449(3)	N(4)-C(22)	1.397(3)
C(11)-N(2)	1.362(3)	N(4)-C(28)	1.465(3)
N(2)-C(12)	1.392(3)	C(22)-C(23)	1.390(4)
N(2)-C(18)	1.464(3)	C(22)-C(27)	1.391(4)
C(12)-C(17)	1.386(4)	C(23)-C(24)	1.381(4)
C(12)-C(13)	1.400(3)	C(24)-C(25)	1.395(5)
C(13)-C(14)	1.391(4)	C(25)-C(26)	1.384(4)
C(14)-C(15)	1.397(5)	C(26)-C(27)	1.392(3)
C(15)-C(16)	1.392(4)	C(28)-C(29)	1.518(4)
C(3)-Mo(1)-C(2)	88.40(12)	C(4)-Mo(1)-C(11)	94.18(10)
C(3)-Mo(1)-C(4)	86.58(12)	C(1)-Mo(1)-C(11)	92.54(9)
C(2)-Mo(1)-C(4)	87.44(11)	C(3)-Mo(1)-C(21)	95.15(11)
C(3)-Mo(1)-C(1)	87.26(10)	C(2)-Mo(1)-C(21)	176.01(10)
C(2)-Mo(1)-C(1)	85.05(11)	C(4)-Mo(1)-C(21)	94.59(10)
C(4)-Mo(1)-C(1)	170.42(10)	C(1)-Mo(1)-C(21)	93.27(9)
C(3)-Mo(1)-C(11)	175.49(11)	C(11)-Mo(1)-C(21)	80.37(9)
C(2)-Mo(1)-C(11)	96.07(11)	N(3)-C(20)-N(1)	110.73(19)
C(11)-N(1)-C(17)	112.3(2)	C(21)-N(3)-C(27)	112.2(2)
C(11)-N(1)-C(20)	121.71(19)	C(21)-N(3)-C(20)	121.9(2)
C(17)-N(1)-C(20)	125.9(2)	C(27)-N(3)-C(20)	125.7(2)
N(2)-C(11)-N(1)	104.12(19)	N(4)-C(21)-N(3)	104.1(2)
C(11)-N(2)-C(12)	111.5(2)	C(21)-N(4)-C(22)	111.9(2)
C(11)-N(2)-C(18)	124.8(2)	C(21)-N(4)-C(28)	125.9(2)
C(12)-N(2)-C(18)	123.6(2)	C(22)-N(4)-C(28)	122.2(2)
C(17)-C(12)-N(2)	106.8(2)	C(23)-C(22)-C(27)	121.5(2)
C(17)-C(12)-C(13)	121.6(2)	C(23)-C(22)-N(4)	132.3(3)
N(2)-C(12)-C(13)	131.5(2)	C(27)-C(22)-N(4)	106.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	116.3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	116.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	122.0(2)	C(23)-C(24)-C(25)	121.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	121.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	116.6(3)	C(25)-C(26)-C(27)	116.5(3)
C(12)-C(17)-C(16)	122.1(2)	N(3)-C(27)-C(22)	105.6(2)

C(12)-C(17)-N(1)	105.2(2)	N(3)-C(27)-C(26)	132.7(2)
C(16)-C(17)-N(1)	132.7(2)	C(22)-C(27)-C(26)	121.7(2)
N(2)-C(18)-C(19)	112.0(2)	N(4)-C(28)-C(29)	112.1(2)

Tabelle A.14.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3885(1)	1633(1)	7659(1)	30(1)
C(1)	3664(3)	632(2)	6082(2)	33(1)
O(1)	3478(3)	-33(2)	5236(2)	47(1)
C(2)	4078(4)	91(3)	8356(3)	42(1)
O(2)	4118(4)	-835(2)	8696(2)	63(1)
C(3)	1480(3)	732(3)	7146(3)	42(1)
O(3)	95(3)	187(2)	6883(3)	66(1)
C(4)	3874(3)	2335(3)	9268(3)	39(1)
O(4)	3761(4)	2630(3)	10157(2)	61(1)
N(1)	7260(2)	4103(2)	8409(2)	30(1)
C(11)	6576(3)	2774(2)	8158(2)	31(1)
N(2)	7801(2)	2440(2)	8096(2)	32(1)
C(12)	9204(3)	3533(2)	8258(2)	32(1)
C(13)	10709(3)	3661(3)	8208(3)	40(1)
C(14)	11830(3)	4924(3)	8354(3)	46(1)
C(15)	11477(3)	6005(3)	8544(3)	44(1)
C(16)	9982(3)	5871(3)	8602(2)	38(1)
C(17)	8860(3)	4609(2)	8450(2)	32(1)
C(18)	7691(3)	1106(2)	7914(3)	40(1)
C(19)	8484(5)	746(3)	9086(4)	59(1)
C(20)	6338(3)	4854(2)	8536(2)	32(1)
N(3)	4997(2)	4625(2)	7413(2)	31(1)
C(21)	3832(3)	3400(2)	6855(2)	31(1)
N(4)	2871(2)	3578(2)	5804(2)	33(1)
C(22)	3418(3)	4882(2)	5686(2)	34(1)
C(23)	2845(4)	5514(3)	4781(3)	41(1)
C(24)	3702(4)	6842(3)	4964(3)	46(1)
C(25)	5076(4)	7519(3)	6008(3)	45(1)
C(26)	5653(3)	6895(2)	6913(3)	38(1)
C(27)	4796(3)	5555(2)	6722(2)	31(1)
C(28)	1452(3)	2557(3)	4862(3)	40(1)
C(29)	-139(3)	2622(3)	4821(3)	52(1)

Tabelle A.15.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	30(1)	27(1)	33(1)	6(1)	13(1)	11(1)
C(1)	33(1)	31(1)	38(1)	9(1)	15(1)	12(1)
O(1)	54(1)	42(1)	45(1)	5(1)	24(1)	16(1)
C(2)	49(2)	34(1)	40(1)	8(1)	18(1)	14(1)
O(2)	85(2)	40(1)	66(2)	23(1)	26(1)	27(1)
C(3)	37(1)	35(1)	53(2)	-3(1)	20(1)	11(1)
O(3)	35(1)	57(1)	95(2)	-15(1)	27(1)	8(1)
C(4)	46(1)	36(1)	42(1)	9(1)	20(1)	19(1)
O(4)	87(2)	67(1)	49(1)	13(1)	37(1)	43(1)
N(1)	30(1)	29(1)	33(1)	6(1)	11(1)	13(1)
C(11)	29(1)	32(1)	31(1)	6(1)	10(1)	13(1)
N(2)	33(1)	32(1)	33(1)	5(1)	11(1)	16(1)
C(12)	28(1)	38(1)	30(1)	5(1)	9(1)	13(1)
C(13)	33(1)	50(1)	39(1)	5(1)	14(1)	20(1)
C(14)	30(1)	61(2)	44(2)	7(1)	15(1)	13(1)
C(15)	34(1)	45(1)	44(2)	9(1)	14(1)	6(1)
C(16)	36(1)	37(1)	37(1)	7(1)	10(1)	11(1)
C(17)	28(1)	36(1)	28(1)	6(1)	8(1)	12(1)
C(18)	39(1)	33(1)	49(2)	2(1)	14(1)	19(1)
C(19)	67(2)	43(2)	64(2)	14(2)	12(2)	30(2)
C(20)	31(1)	31(1)	32(1)	3(1)	9(1)	15(1)
N(3)	31(1)	30(1)	33(1)	6(1)	11(1)	13(1)
C(21)	29(1)	30(1)	35(1)	6(1)	12(1)	13(1)
N(4)	31(1)	33(1)	34(1)	5(1)	10(1)	13(1)
C(22)	35(1)	36(1)	34(1)	9(1)	15(1)	17(1)
C(23)	44(1)	48(1)	34(1)	12(1)	14(1)	22(1)
C(24)	57(2)	49(2)	41(1)	21(1)	19(1)	28(1)
C(25)	58(2)	34(1)	46(2)	14(1)	23(1)	19(1)
C(26)	42(1)	33(1)	38(1)	6(1)	16(1)	14(1)
C(27)	34(1)	33(1)	33(1)	8(1)	15(1)	17(1)
C(28)	35(1)	39(1)	37(1)	2(1)	7(1)	11(1)
C(29)	34(1)	54(2)	59(2)	7(1)	11(1)	14(1)

Tabelle A.16.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(13)	10952	2927	8081	48
H(14)	12866	5055	8323	55
H(15)	12275	6851	8636	53
H(16)	9741	6604	8738	46
H(18A)	8226	1014	7342	48
H(18B)	6529	499	7545	48
H(19A)	8385	-151	8926	88
H(19B)	7942	818	9648	88
H(19C)	9640	1335	9447	88
H(20A)	5911	4608	9188	38
H(20B)	7063	5791	8771	38
H(23)	1907	5054	4071	49
H(24)	3348	7306	4363	55
H(25)	5631	8433	6102	54
H(26)	6584	7358	7627	45
H(28A)	1436	1696	5019	48
H(28B)	1552	2645	4062	48
H(29A)	-1054	1925	4180	78
H(29B)	-136	3466	4650	78
H(29C)	-254	2516	5605	78

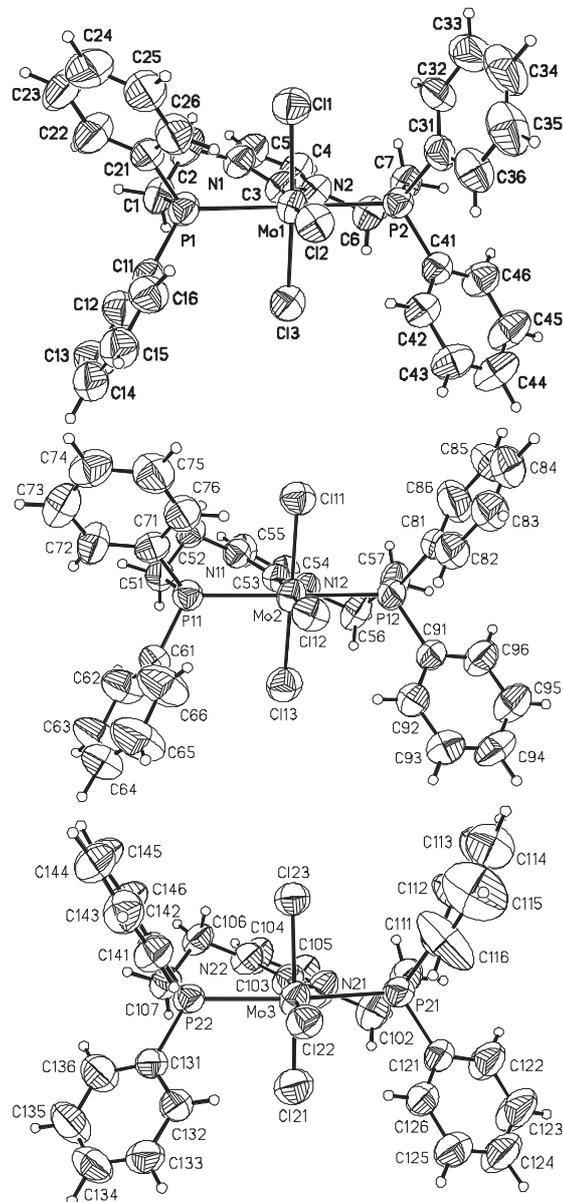
A.5. *Mer*-[MoCl<sub>3</sub>(PCP)] (104)

Abbildung A.5.: Drei unabhängige Komplexe(104a, 104b & 104c) der Verbindung *mer*-[MoCl<sub>3</sub>PCP] (104, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.17.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **104a**.

Mo(1)-C(3)	2.189(7)	Mo(1)-Cl(2)	2.4793(15)
Mo(1)-Cl(1)	2.3750(18)	Mo(1)-P(1)	2.5418(17)
Mo(1)-Cl(3)	2.3878(17)	Mo(1)-P(2)	2.5462(16)
C(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.73(16)	Cl(3)-Mo(1)-P(1)	87.48(6)
C(3)-Mo(1)-Cl(3)	90.15(16)	Cl(2)-Mo(1)-P(1)	95.36(6)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(3)	172.63(6)	C(3)-Mo(1)-P(2)	89.29(17)
C(3)-Mo(1)-Cl(2)	174.12(17)	Cl(1)-Mo(1)-P(2)	89.23(6)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	93.03(6)	Cl(3)-Mo(1)-P(2)	92.60(6)
Cl(3)-Mo(1)-Cl(2)	94.21(6)	Cl(2)-Mo(1)-P(2)	86.58(5)
C(3)-Mo(1)-P(1)	88.75(17)	P(1)-Mo(1)-P(2)	178.04(6)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	90.45(6)		
P(1)-C(1)	1.808(7)	C(15)-C(16)	1.390(10)
P(1)-C(11)	1.816(6)	C(21)-C(22)	1.368(10)
P(1)-C(21)	1.819(6)	C(21)-C(26)	1.397(9)
P(2)-C(31)	1.810(6)	C(22)-C(23)	1.438(11)
P(2)-C(41)	1.813(6)	C(23)-C(24)	1.365(13)
P(2)-C(7)	1.813(6)	C(24)-C(25)	1.335(13)
C(1)-C(2)	1.527(10)	C(25)-C(26)	1.369(9)
C(2)-N(1)	1.482(8)	C(31)-C(36)	1.384(10)
N(1)-C(3)	1.361(8)	C(31)-C(32)	1.395(10)
N(1)-C(5)	1.382(8)	C(32)-C(33)	1.408(12)
C(3)-N(2)	1.350(8)	C(33)-C(34)	1.356(16)
N(2)-C(4)	1.379(8)	C(34)-C(35)	1.336(15)
N(2)-C(6)	1.464(8)	C(35)-C(36)	1.381(10)
C(4)-C(5)	1.318(9)	C(41)-C(46)	1.386(8)
C(6)-C(7)	1.530(8)	C(41)-C(42)	1.399(8)
C(11)-C(16)	1.381(9)	C(42)-C(43)	1.375(9)
C(11)-C(12)	1.387(8)	C(43)-C(44)	1.370(10)
C(12)-C(13)	1.369(11)	C(44)-C(45)	1.363(11)
C(13)-C(14)	1.346(11)	C(45)-C(46)	1.405(10)
C(14)-C(15)	1.393(10)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(8)
C(1)-P(1)-C(11)	104.8(3)	C(11)-C(16)-C(15)	121.3(6)
C(1)-P(1)-C(21)	104.6(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118.5(6)
C(11)-P(1)-C(21)	102.5(3)	C(22)-C(21)-P(1)	122.4(5)
C(31)-P(2)-C(41)	104.4(3)	C(26)-C(21)-P(1)	119.1(5)
C(31)-P(2)-C(7)	106.3(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(8)
C(41)-P(2)-C(7)	105.0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.5(8)
C(2)-C(1)-P(1)	111.3(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120.6(8)
N(1)-C(2)-C(1)	111.7(6)	C(24)-C(25)-C(26)	121.2(9)
C(3)-N(1)-C(5)	111.4(5)	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(8)
C(3)-N(1)-C(2)	125.8(5)	C(36)-C(31)-C(32)	118.1(6)

C(5)-N(1)-C(2)	122.9(6)	C(36)-C(31)-P(2)	120.7(5)
N(2)-C(3)-N(1)	103.1(5)	C(32)-C(31)-P(2)	121.2(6)
C(3)-N(2)-C(4)	111.6(5)	C(31)-C(32)-C(33)	119.4(9)
C(3)-N(2)-C(6)	125.5(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.7(10)
C(4)-N(2)-C(6)	122.9(5)	C(35)-C(34)-C(33)	121.6(9)
C(5)-C(4)-N(2)	107.2(6)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(10)
C(4)-C(5)-N(1)	106.7(6)	C(35)-C(36)-C(31)	121.2(8)
N(2)-C(6)-C(7)	111.4(5)	C(46)-C(41)-C(42)	118.2(6)
C(6)-C(7)-P(2)	110.2(4)	C(46)-C(41)-P(2)	122.7(5)
C(16)-C(11)-C(12)	118.0(6)	C(42)-C(41)-P(2)	119.1(4)
C(16)-C(11)-P(1)	118.1(5)	C(43)-C(42)-C(41)	121.1(6)
C(12)-C(11)-P(1)	123.9(5)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(7)
C(13)-C(12)-C(11)	119.6(7)	C(45)-C(44)-C(43)	120.0(7)
C(14)-C(13)-C(12)	123.4(7)	C(44)-C(45)-C(46)	120.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)	118.0(8)	C(41)-C(46)-C(45)	119.8(7)

 Tabelle A.18.: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von **104b**.

Mo(2)-C(53)	2.181(6)	Mo(2)-Cl(12)	2.4666(15)
Mo(2)-Cl(13)	2.3450(19)	Mo(2)-P(11)	2.5562(16)
Mo(2)-Cl(11)	2.4001(18)	Mo(2)-P(12)	2.5585(16)
C(53)-Mo(2)-Cl(13)	86.42(16)	Cl(11)-Mo(2)-P(11)	93.09(6)
C(53)-Mo(2)-Cl(11)	82.75(16)	Cl(12)-Mo(2)-P(11)	92.32(5)
Cl(13)-Mo(2)-Cl(11)	169.08(6)	C(53)-Mo(2)-P(12)	88.79(15)
C(53)-Mo(2)-Cl(12)	177.72(16)	Cl(13)-Mo(2)-P(12)	91.71(6)
Cl(13)-Mo(2)-Cl(12)	95.86(6)	Cl(11)-Mo(2)-P(12)	86.66(6)
Cl(11)-Mo(2)-Cl(12)	94.97(6)	Cl(12)-Mo(2)-P(12)	91.20(5)
C(53)-Mo(2)-P(11)	87.70(15)	P(11)-Mo(2)-P(12)	176.48(5)
Cl(13)-Mo(2)-P(11)	87.87(6)		
P(11)-C(61)	1.819(6)	C(65)-C(66)	1.395(12)
P(11)-C(71)	1.821(6)	C(71)-C(76)	1.368(8)
P(11)-C(51)	1.822(6)	C(71)-C(72)	1.379(9)
P(12)-C(81)	1.814(7)	C(72)-C(73)	1.386(10)
P(12)-C(91)	1.815(6)	C(73)-C(74)	1.365(11)
P(12)-C(57)	1.832(7)	C(74)-C(75)	1.387(10)
C(51)-C(52)	1.528(9)	C(75)-C(76)	1.394(9)
C(52)-N(11)	1.465(7)	C(81)-C(86)	1.368(11)
N(11)-C(53)	1.353(7)	C(81)-C(82)	1.373(10)
N(11)-C(55)	1.373(7)	C(82)-C(83)	1.394(11)
C(53)-N(12)	1.353(7)	C(83)-C(84)	1.331(15)
N(12)-C(54)	1.386(7)	C(84)-C(85)	1.335(16)
N(12)-C(56)	1.477(8)	C(85)-C(86)	1.415(14)

C(54)-C(55)	1.341(9)	C(91)-C(96)	1.391(9)
C(56)-C(57)	1.498(10)	C(91)-C(92)	1.400(9)
C(61)-C(62)	1.345(9)	C(92)-C(93)	1.397(10)
C(61)-C(66)	1.349(10)	C(93)-C(94)	1.366(11)
C(62)-C(63)	1.392(12)	C(94)-C(95)	1.371(12)
C(63)-C(64)	1.362(13)	C(95)-C(96)	1.382(10)
C(64)-C(65)	1.369(14)		
C(61)-P(11)-C(71)	102.1(3)	C(64)-C(65)-C(66)	117.9(10)
C(61)-P(11)-C(51)	105.3(3)	C(61)-C(66)-C(65)	122.4(8)
C(71)-P(11)-C(51)	102.0(3)	C(76)-C(71)-C(72)	118.2(6)
C(81)-P(12)-C(91)	101.5(3)	C(76)-C(71)-P(11)	121.2(5)
C(81)-P(12)-C(57)	106.5(4)	C(72)-C(71)-P(11)	120.7(5)
C(91)-P(12)-C(57)	103.3(3)	C(71)-C(72)-C(73)	121.7(7)
C(52)-C(51)-P(11)	112.5(4)	C(74)-C(73)-C(72)	119.8(7)
N(11)-C(52)-C(51)	111.4(5)	C(73)-C(74)-C(75)	119.4(7)
C(53)-N(11)-C(55)	112.1(5)	C(74)-C(75)-C(76)	120.0(7)
C(53)-N(11)-C(52)	125.9(5)	C(71)-C(76)-C(75)	120.9(6)
C(55)-N(11)-C(52)	122.0(5)	C(86)-C(81)-C(82)	118.2(7)
N(11)-C(53)-N(12)	103.4(5)	C(86)-C(81)-P(12)	123.3(7)
C(53)-N(12)-C(54)	111.5(5)	C(82)-C(81)-P(12)	118.5(6)
C(53)-N(12)-C(56)	125.1(5)	C(81)-C(82)-C(83)	122.0(9)
C(54)-N(12)-C(56)	123.2(5)	C(84)-C(83)-C(82)	119.2(11)
C(55)-C(54)-N(12)	106.4(5)	C(83)-C(84)-C(85)	120.3(10)
C(54)-C(55)-N(11)	106.5(5)	C(84)-C(85)-C(86)	122.0(11)
N(12)-C(56)-C(57)	113.1(6)	C(81)-C(86)-C(85)	118.2(10)
C(56)-C(57)-P(12)	110.7(5)	C(96)-C(91)-C(92)	118.2(6)
C(62)-C(61)-C(66)	117.4(7)	C(96)-C(91)-P(12)	120.6(5)
C(62)-C(61)-P(11)	124.3(6)	C(92)-C(91)-P(12)	121.2(5)
C(66)-C(61)-P(11)	118.3(6)	C(93)-C(92)-C(91)	120.0(7)
C(61)-C(62)-C(63)	123.5(9)	C(94)-C(93)-C(92)	120.4(8)
C(64)-C(63)-C(62)	117.2(9)	C(93)-C(94)-C(95)	120.4(7)
C(63)-C(64)-C(65)	121.4(9)	C(94)-C(95)-C(96)	120.1(8)
C(95)-C(96)-C(91)	121.0(7)		

 Tabelle A.19.: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von **104c**.

Mo(3)-C(103)	2.171(7)	Mo(3)-Cl(22)	2.4839(16)
Mo(3)-Cl(21)	2.281(2)	Mo(3)-P(21)	2.5358(17)
Mo(3)-Cl(23)	2.4159(16)	Mo(3)-P(22)	2.5388(16)
C(103)-Mo(3)-Cl(21)	84.84(18)	Cl(23)-Mo(3)-P(21)	88.46(6)
C(103)-Mo(3)-Cl(23)	84.97(18)	Cl(22)-Mo(3)-P(21)	91.58(6)
Cl(21)-Mo(3)-Cl(23)	169.74(7)	C(103)-Mo(3)-P(22)	89.47(17)

C(103)-Mo(3)-Cl(22)	179.0(2)	Cl(21)-Mo(3)-P(22)	90.76(6)
Cl(21)-Mo(3)-Cl(22)	96.03(7)	Cl(23)-Mo(3)-P(22)	88.01(5)
Cl(23)-Mo(3)-Cl(22)	94.17(6)	Cl(22)-Mo(3)-P(22)	91.09(5)
C(103)-Mo(3)-P(21)	87.81(17)	P(21)-Mo(3)-P(22)	175.72(6)
Cl(21)-Mo(3)-P(21)	92.29(7)		
P(21)-C(111)	1.785(7)	C(115)-C(116)	1.482(15)
P(21)-C(121)	1.835(6)	C(121)-C(126)	1.373(9)
P(21)-C(101)	1.861(7)	C(121)-C(122)	1.389(9)
P(22)-C(131)	1.820(6)	C(122)-C(123)	1.398(10)
P(22)-C(141)	1.820(6)	C(123)-C(124)	1.374(12)
P(22)-C(107)	1.828(6)	C(124)-C(125)	1.373(11)
C(101)-C(102)	1.496(10)	C(125)-C(126)	1.392(9)
N(21)-C(103)	1.363(8)	C(131)-C(136)	1.370(9)
N(21)-C(105)	1.379(9)	C(131)-C(132)	1.384(9)
N(21)-C(102)	1.467(8)	C(132)-C(133)	1.402(9)
C(103)-N(22)	1.371(8)	C(133)-C(134)	1.358(11)
N(22)-C(104)	1.380(8)	C(134)-C(135)	1.342(12)
N(22)-C(106)	1.469(7)	C(135)-C(136)	1.376(11)
C(104)-C(105)	1.327(9)	C(141)-C(142)	1.373(9)
C(106)-C(107)	1.520(9)	C(141)-C(146)	1.384(9)
C(111)-C(116)	1.290(12)	C(142)-C(143)	1.385(9)
C(111)-C(112)	1.404(12)	C(143)-C(144)	1.377(11)
C(112)-C(113)	1.380(12)	C(144)-C(145)	1.349(11)
C(113)-C(114)	1.374(13)	C(145)-C(146)	1.404(10)
C(114)-C(115)	1.291(14)		
C(111)-P(21)-C(121)	106.5(3)	C(114)-C(115)-C(116)	117.0(10)
C(111)-P(21)-C(101)	105.3(4)	C(111)-C(116)-C(115)	121.8(10)
C(121)-P(21)-C(101)	103.0(3)	C(126)-C(121)-C(122)	119.4(6)
C(131)-P(22)-C(141)	101.9(3)	C(126)-C(121)-P(21)	120.9(5)
C(131)-P(22)-C(107)	103.3(3)	C(122)-C(121)-P(21)	119.7(5)
C(141)-P(22)-C(107)	105.2(3)	C(121)-C(122)-C(123)	119.5(8)
C(102)-C(101)-P(21)	110.9(5)	C(124)-C(123)-C(122)	119.4(7)
C(103)-N(21)-C(105)	112.7(6)	C(125)-C(124)-C(123)	121.9(7)
C(103)-N(21)-C(102)	123.5(6)	C(124)-C(125)-C(126)	118.0(8)
C(105)-N(21)-C(102)	123.8(6)	C(121)-C(126)-C(125)	121.6(7)
N(21)-C(103)-N(22)	101.0(6)	C(136)-C(131)-C(132)	119.0(6)
C(103)-N(22)-C(104)	113.4(5)	C(136)-C(131)-P(22)	121.3(5)
C(103)-N(22)-C(106)	124.5(5)	C(132)-C(131)-P(22)	119.8(5)
C(104)-N(22)-C(106)	122.0(5)	C(131)-C(132)-C(133)	118.6(6)
C(105)-C(104)-N(22)	105.6(6)	C(134)-C(133)-C(132)	121.0(7)
C(104)-C(105)-N(21)	107.3(6)	C(135)-C(134)-C(133)	119.8(7)
N(22)-C(106)-C(107)	112.2(5)	C(134)-C(135)-C(136)	120.6(8)

C(106)-C(107)-P(22)	111.7(5)	C(131)-C(136)-C(135)	120.9(8)
N(21)-C(102)-C(101)	109.7(6)	C(142)-C(141)-C(146)	118.0(6)
C(116)-C(111)-C(112)	119.4(8)	C(142)-C(141)-P(22)	119.4(4)
C(116)-C(111)-P(21)	119.2(7)	C(146)-C(141)-P(22)	122.6(5)
C(112)-C(111)-P(21)	121.4(7)	C(141)-C(142)-C(143)	121.4(6)
C(113)-C(112)-C(111)	119.0(10)	C(144)-C(143)-C(142)	120.0(7)
C(114)-C(113)-C(112)	119.9(10)	C(145)-C(144)-C(143)	119.7(7)
C(115)-C(114)-C(113)	122.3(10)	C(144)-C(145)-C(146)	120.6(7)
C(141)-C(146)-C(145)	120.3(7)		

Tabelle A.20.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3858(1)	8009(1)	6058(1)	58(1)
Cl(1)	3299(1)	7371(1)	5493(1)	83(1)
Cl(2)	4690(1)	8605(1)	5656(1)	67(1)
Cl(3)	4298(1)	8600(1)	6670(1)	74(1)
P(1)	2910(1)	8958(1)	5949(1)	62(1)
P(2)	4779(1)	7032(1)	6179(1)	55(1)
C(1)	2168(4)	8662(4)	6192(2)	76(2)
C(2)	1971(4)	7900(4)	6078(2)	82(2)
N(1)	2426(3)	7388(3)	6327(2)	69(1)
C(3)	3146(3)	7383(3)	6381(2)	66(2)
N(2)	3303(3)	6828(3)	6629(1)	63(1)
C(4)	2701(4)	6511(4)	6734(2)	73(2)
C(5)	2155(4)	6850(4)	6541(2)	80(2)
C(6)	4017(3)	6575(3)	6773(2)	66(2)
C(7)	4391(3)	6302(3)	6425(2)	65(2)
C(11)	3109(3)	9837(3)	6150(2)	62(2)
C(12)	2849(4)	10104(4)	6488(2)	79(2)
C(13)	3025(5)	10776(5)	6616(2)	97(2)
C(14)	3444(4)	11204(4)	6430(2)	87(2)
C(15)	3718(4)	10944(4)	6092(2)	84(2)
C(16)	3552(4)	10261(4)	5959(2)	76(2)
C(21)	2533(4)	9142(3)	5431(2)	68(2)
C(22)	1848(4)	9358(4)	5331(2)	94(2)
C(23)	1593(5)	9516(5)	4917(3)	115(3)
C(24)	2042(6)	9463(5)	4632(3)	114(3)
C(25)	2711(5)	9255(4)	4734(2)	96(2)
C(26)	2964(4)	9090(4)	5125(2)	85(2)
C(31)	5076(4)	6672(3)	5729(2)	68(2)

C(32)	4660(5)	6196(4)	5483(2)	90(2)
C(33)	4895(7)	5953(5)	5126(3)	125(4)
C(34)	5526(8)	6176(7)	5026(3)	128(4)
C(35)	5928(6)	6636(5)	5257(3)	111(3)
C(36)	5709(4)	6889(4)	5607(2)	82(2)
C(41)	5589(3)	7239(3)	6505(2)	57(1)
C(42)	5868(3)	7922(3)	6500(2)	68(2)
C(43)	6486(4)	8100(4)	6737(2)	82(2)
C(44)	6838(4)	7608(5)	6990(2)	98(2)
C(45)	6582(4)	6937(5)	7000(2)	99(3)
C(46)	5955(4)	6743(4)	6757(2)	77(2)
Mo(2)	3662(1)	8219(1)	3546(1)	59(1)
Cl(11)	4792(1)	7682(1)	3507(1)	74(1)
Cl(12)	3040(1)	7558(1)	2970(1)	67(1)
Cl(13)	2679(1)	8884(1)	3676(1)	83(1)
P(11)	3327(1)	7310(1)	4054(1)	58(1)
P(12)	4036(1)	9173(1)	3074(1)	63(1)
C(51)	3783(3)	7528(3)	4552(2)	64(2)
C(52)	4541(3)	7779(3)	4538(2)	61(2)
N(11)	4559(3)	8518(2)	4408(1)	57(1)
C(53)	4250(3)	8780(3)	4052(2)	59(1)
N(12)	4401(3)	9479(3)	4081(1)	65(1)
C(54)	4793(3)	9642(4)	4448(2)	68(2)
C(55)	4889(4)	9034(3)	4653(2)	68(2)
C(56)	4230(4)	10000(3)	3754(2)	80(2)
C(57)	4562(4)	9831(4)	3383(2)	87(2)
C(61)	2396(3)	7254(3)	4117(2)	65(2)
C(62)	2132(4)	7426(5)	4458(2)	97(2)
C(63)	1418(5)	7371(6)	4504(3)	121(3)
C(64)	976(5)	7106(6)	4186(4)	119(3)
C(65)	1213(5)	6953(7)	3827(3)	139(4)
C(66)	1936(4)	7018(6)	3805(3)	114(3)
C(71)	3562(3)	6385(3)	4004(2)	60(1)
C(72)	3436(4)	5899(3)	4293(2)	83(2)
C(73)	3594(5)	5189(4)	4257(2)	95(2)
C(74)	3898(4)	4959(4)	3933(2)	85(2)
C(75)	4011(4)	5436(4)	3633(2)	87(2)
C(76)	3845(4)	6147(3)	3673(2)	74(2)
C(81)	4568(4)	8891(4)	2691(2)	78(2)
C(82)	4246(5)	8514(4)	2367(2)	88(2)
C(83)	4615(6)	8290(5)	2056(3)	112(3)
C(84)	5301(7)	8437(6)	2075(3)	131(4)

C(85)	5631(6)	8797(8)	2388(4)	146(5)
C(86)	5271(5)	9045(7)	2705(3)	131(4)
C(91)	3361(3)	9700(3)	2779(2)	60(1)
C(92)	2647(4)	9505(4)	2740(2)	75(2)
C(93)	2140(4)	9916(4)	2507(2)	90(2)
C(94)	2336(5)	10509(4)	2316(2)	94(2)
C(95)	3035(5)	10697(4)	2344(2)	95(2)
C(96)	3543(4)	10303(4)	2579(2)	84(2)
Mo(3)	4525(1)	4835(1)	7826(1)	64(1)
Cl(21)	4129(1)	4222(1)	8340(1)	94(1)
Cl(22)	3448(1)	5572(1)	7664(1)	65(1)
Cl(23)	5123(1)	5342(1)	7300(1)	72(1)
P(21)	5106(1)	5767(1)	8303(1)	67(1)
P(22)	4026(1)	3901(1)	7323(1)	57(1)
C(101)	5992(3)	5415(5)	8508(2)	84(2)
N(21)	5955(3)	4185(3)	8306(2)	85(2)
C(103)	5478(3)	4206(4)	7965(2)	71(2)
N(22)	5738(3)	3687(3)	7738(1)	69(1)
C(104)	6343(4)	3371(4)	7928(2)	82(2)
C(105)	6472(4)	3681(5)	8286(2)	93(2)
C(106)	5425(3)	3487(4)	7329(2)	66(2)
C(107)	4680(3)	3195(3)	7320(2)	65(2)
C(102)	5937(4)	4668(4)	8647(2)	85(2)
C(111)	5273(5)	6608(4)	8093(2)	83(2)
C(112)	5963(5)	6827(5)	8050(3)	120(3)
C(113)	6060(6)	7464(5)	7863(3)	129(3)
C(114)	5483(6)	7851(5)	7700(3)	109(3)
C(115)	4845(6)	7688(7)	7756(4)	160(5)
C(116)	4747(6)	7013(5)	7966(4)	148(5)
C(121)	4693(4)	5943(3)	8759(2)	66(2)
C(122)	5100(4)	6205(5)	9102(2)	98(3)
C(123)	4789(5)	6312(6)	9453(2)	127(4)
C(124)	4075(5)	6206(6)	9446(2)	118(3)
C(125)	3661(5)	5954(5)	9109(2)	99(2)
C(126)	3982(4)	5832(4)	8764(2)	79(2)
C(131)	3225(3)	3431(3)	7407(2)	64(2)
C(132)	2735(3)	3757(4)	7616(2)	69(2)
C(133)	2120(4)	3386(5)	7674(2)	82(2)
C(134)	2010(4)	2716(5)	7535(2)	90(2)
C(135)	2489(5)	2406(5)	7332(3)	110(3)
C(136)	3097(4)	2756(4)	7269(3)	95(2)
C(141)	3820(3)	4171(3)	6799(2)	61(2)

C(142)	3249(4)	4603(4)	6689(2)	77(2)
C(143)	3069(4)	4820(4)	6293(2)	85(2)
C(144)	3476(5)	4614(4)	6002(2)	92(2)
C(145)	4054(5)	4210(6)	6105(2)	111(3)
C(146)	4231(4)	3977(5)	6504(2)	89(2)

Tabelle A.21.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	53(1)	62(1)	61(1)	10(1)	9(1)	3(1)
Cl(1)	88(1)	96(1)	64(1)	0(1)	8(1)	5(1)
Cl(2)	75(1)	71(1)	59(1)	8(1)	19(1)	-3(1)
Cl(3)	70(1)	85(1)	67(1)	2(1)	12(1)	2(1)
P(1)	61(1)	72(1)	53(1)	3(1)	4(1)	11(1)
P(2)	54(1)	58(1)	53(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(1)	60(4)	89(5)	79(4)	8(3)	5(3)	16(4)
C(2)	49(4)	106(6)	89(5)	18(4)	3(3)	-2(4)
N(1)	55(3)	75(3)	74(3)	7(3)	3(2)	-4(3)
C(3)	57(4)	74(4)	64(3)	5(3)	-4(3)	4(3)
N(2)	57(3)	75(3)	58(3)	9(2)	9(2)	-3(3)
C(4)	60(4)	89(5)	70(4)	15(3)	16(3)	-7(4)
C(5)	59(4)	96(5)	87(4)	18(4)	15(3)	-19(4)
C(6)	65(4)	77(4)	57(3)	20(3)	9(3)	1(3)
C(7)	63(4)	64(4)	66(3)	13(3)	7(3)	1(3)
C(11)	58(4)	72(4)	53(3)	-2(3)	-3(3)	15(3)
C(12)	92(5)	88(5)	59(4)	-8(3)	17(3)	11(4)
C(13)	116(7)	105(6)	70(4)	-27(4)	10(4)	17(5)
C(14)	80(5)	90(5)	88(5)	-14(4)	3(4)	21(4)
C(15)	79(5)	88(5)	85(5)	-4(4)	11(4)	7(4)
C(16)	78(5)	87(5)	65(4)	-11(3)	17(3)	1(4)
C(21)	77(5)	68(4)	55(3)	-3(3)	-7(3)	11(3)
C(22)	78(6)	118(6)	81(5)	8(4)	-9(4)	9(5)
C(23)	93(7)	127(7)	109(7)	16(6)	-42(5)	13(5)
C(24)	141(9)	124(7)	68(5)	-7(5)	-21(5)	13(7)
C(25)	127(8)	97(6)	59(4)	3(4)	-4(4)	24(5)
C(26)	109(6)	86(5)	58(4)	4(3)	6(4)	27(4)
C(31)	83(5)	61(4)	59(3)	3(3)	5(3)	23(3)
C(32)	106(6)	87(5)	74(4)	-28(4)	-1(4)	27(4)
C(33)	170(11)	107(7)	82(6)	-26(5)	-36(6)	55(7)
C(34)	185(12)	143(9)	61(5)	-7(5)	34(6)	73(9)
C(35)	148(9)	118(7)	75(5)	20(5)	49(5)	44(6)

C(36)	102(6)	80(5)	73(4)	7(3)	43(4)	8(4)
C(41)	53(4)	63(4)	54(3)	3(3)	9(3)	0(3)
C(42)	61(4)	77(4)	63(3)	4(3)	4(3)	-3(3)
C(43)	69(5)	96(5)	81(4)	2(4)	4(4)	-23(4)
C(44)	71(5)	122(7)	93(5)	21(5)	-18(4)	-22(5)
C(45)	77(5)	108(6)	102(5)	32(5)	-23(4)	-10(5)
C(46)	75(5)	79(4)	73(4)	14(3)	-6(3)	-4(4)
Mo(2)	66(1)	60(1)	49(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)
Cl(11)	73(1)	80(1)	67(1)	-7(1)	9(1)	4(1)
Cl(12)	63(1)	78(1)	60(1)	-14(1)	2(1)	-4(1)
Cl(13)	84(1)	91(1)	72(1)	-2(1)	6(1)	7(1)
P(11)	60(1)	58(1)	56(1)	0(1)	8(1)	0(1)
P(12)	57(1)	75(1)	54(1)	9(1)	2(1)	0(1)
C(51)	70(4)	61(4)	63(3)	6(3)	13(3)	0(3)
C(52)	68(4)	64(4)	48(3)	5(2)	-2(3)	9(3)
N(11)	64(3)	58(3)	50(2)	-1(2)	5(2)	1(2)
C(53)	57(4)	61(4)	59(3)	1(3)	9(3)	4(3)
N(12)	76(4)	60(3)	57(3)	2(2)	-1(2)	-5(3)
C(54)	76(4)	75(4)	51(3)	-9(3)	-4(3)	-14(3)
C(55)	79(5)	72(4)	51(3)	-4(3)	1(3)	-11(3)
C(56)	92(5)	60(4)	78(4)	14(3)	-19(4)	-9(3)
C(57)	96(6)	87(5)	72(4)	18(4)	-8(4)	-32(4)
C(61)	57(4)	67(4)	73(4)	9(3)	14(3)	-2(3)
C(62)	73(6)	123(7)	99(5)	-11(5)	24(4)	6(5)
C(63)	76(7)	163(9)	131(8)	-18(7)	45(6)	-8(6)
C(64)	67(6)	140(8)	155(9)	35(7)	35(6)	4(5)
C(65)	76(7)	212(12)	130(8)	-24(8)	21(6)	-25(7)
C(66)	70(6)	173(9)	99(6)	-33(6)	9(4)	-25(6)
C(71)	57(4)	59(3)	60(3)	-6(3)	-3(3)	6(3)
C(72)	117(6)	61(4)	73(4)	9(3)	18(4)	3(4)
C(73)	111(7)	74(5)	96(5)	18(4)	-3(5)	2(4)
C(74)	90(6)	58(4)	107(5)	-9(4)	5(4)	9(4)
C(75)	96(6)	71(5)	99(5)	-15(4)	29(4)	-1(4)
C(76)	79(5)	66(4)	79(4)	-3(3)	16(3)	1(3)
C(81)	64(5)	109(5)	62(4)	30(4)	15(3)	21(4)
C(82)	99(6)	90(5)	80(5)	12(4)	30(4)	19(4)
C(83)	135(9)	116(7)	95(6)	24(5)	51(6)	42(6)
C(84)	153(11)	164(10)	88(6)	36(6)	59(7)	56(8)
C(85)	95(8)	236(14)	119(8)	55(9)	53(7)	42(8)
C(86)	84(7)	230(12)	81(5)	42(6)	18(4)	1(7)
C(91)	62(4)	63(4)	53(3)	3(3)	0(3)	3(3)
C(92)	70(5)	89(5)	63(4)	7(3)	4(3)	4(4)

C(93)	75(5)	104(6)	88(5)	9(4)	-1(4)	8(4)
C(94)	106(7)	77(5)	93(5)	5(4)	-15(4)	35(5)
C(95)	101(7)	76(5)	102(5)	17(4)	-13(5)	1(4)
C(96)	80(5)	79(5)	87(4)	17(4)	-12(4)	-5(4)
Mo(3)	54(1)	77(1)	58(1)	-11(1)	-2(1)	4(1)
Cl(21)	84(1)	118(2)	82(1)	-3(1)	16(1)	-5(1)
Cl(22)	59(1)	74(1)	63(1)	1(1)	9(1)	4(1)
Cl(23)	67(1)	83(1)	66(1)	2(1)	11(1)	-3(1)
P(21)	63(1)	83(1)	55(1)	-7(1)	10(1)	-14(1)
P(22)	51(1)	71(1)	49(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(101)	45(4)	135(7)	70(4)	-32(4)	0(3)	-15(4)
N(21)	77(4)	115(5)	61(3)	-14(3)	-5(3)	24(4)
C(103)	61(4)	97(5)	54(3)	-13(3)	5(3)	-2(3)
N(22)	54(3)	90(4)	60(3)	-5(3)	3(2)	8(3)
C(104)	62(4)	112(6)	69(4)	-13(4)	-5(3)	22(4)
C(105)	57(4)	133(7)	82(5)	-12(4)	-15(3)	36(4)
C(106)	54(4)	91(4)	52(3)	-13(3)	8(3)	7(3)
C(107)	54(4)	78(4)	62(3)	-8(3)	6(3)	9(3)
C(102)	81(5)	100(6)	70(4)	-8(4)	-11(3)	17(4)
C(111)	106(6)	76(5)	65(4)	-3(3)	1(4)	-30(4)
C(112)	97(7)	90(6)	181(9)	26(6)	52(6)	-7(5)
C(113)	118(9)	97(7)	178(10)	23(7)	37(7)	-7(6)
C(114)	112(8)	96(6)	117(7)	22(5)	7(6)	14(6)
C(115)	77(7)	193(13)	193(12)	51(10)	-43(7)	-9(8)
C(116)	89(7)	89(6)	248(13)	61(8)	-45(8)	-27(5)
C(121)	71(5)	73(4)	55(3)	-12(3)	11(3)	-4(3)
C(122)	81(5)	146(7)	67(4)	-36(4)	9(4)	-13(5)
C(123)	106(8)	208(11)	67(5)	-58(6)	10(4)	-19(7)
C(124)	109(8)	176(9)	73(5)	-48(5)	28(5)	-12(6)
C(125)	89(6)	124(7)	89(5)	-30(5)	34(4)	-15(5)
C(126)	71(5)	96(5)	72(4)	-24(3)	21(3)	-15(4)
C(131)	58(4)	79(4)	55(3)	-2(3)	11(3)	-10(3)
C(132)	59(4)	87(4)	61(3)	-8(3)	9(3)	-11(3)
C(133)	61(4)	127(7)	59(4)	-1(4)	8(3)	-11(4)
C(134)	66(5)	103(6)	98(5)	14(5)	3(4)	-27(4)
C(135)	89(7)	89(6)	155(8)	-15(5)	24(6)	-30(5)
C(136)	82(6)	80(5)	130(6)	-24(5)	36(5)	-13(4)
C(141)	58(4)	73(4)	51(3)	1(3)	9(3)	-7(3)
C(142)	82(5)	89(5)	59(4)	2(3)	9(3)	4(4)
C(143)	90(5)	87(5)	74(4)	4(4)	-5(4)	1(4)
C(144)	114(7)	107(6)	54(4)	10(4)	2(4)	-8(5)
C(145)	99(7)	180(9)	56(4)	12(5)	15(4)	26(6)

---

C(146)	81(5)	130(6)	56(4)	4(4)	13(3)	20(5)
--------	-------	--------	-------	------	-------	-------

---

Tabelle A.22.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2291	8697	6488	91
H(1B)	1756	8972	6111	91
H(2A)	1470	7816	6114	98
H(2B)	2019	7823	5790	98
H(4)	2684	6121	6911	87
H(5)	1670	6745	6548	96
H(6A)	3989	6190	6970	80
H(6B)	4297	6965	6911	80
H(7A)	4046	6052	6227	78
H(7B)	4765	5963	6529	78
H(12)	2551	9823	6630	95
H(13)	2842	10949	6848	116
H(14)	3550	11670	6525	104
H(15)	4017	11231	5954	101
H(16)	3747	10082	5732	91
H(22)	1544	9404	5534	113
H(23)	1115	9655	4843	137
H(24)	1877	9574	4359	137
H(25)	3016	9221	4532	115
H(26)	3441	8939	5189	102
H(32)	4222	6037	5557	108
H(33)	4613	5634	4954	149
H(34)	5685	6002	4787	154
H(35)	6366	6789	5179	133
H(36)	5997	7218	5768	99
H(42)	5625	8270	6330	81
H(43)	6671	8564	6727	99
H(44)	7260	7735	7157	117
H(45)	6829	6597	7174	118
H(46)	5782	6273	6764	93
H(51A)	3516	7902	4673	77
H(51B)	3792	7105	4727	77
H(52A)	4815	7730	4809	73
H(52B)	4766	7479	4348	73
H(54)	4961	10096	4536	82
H(55)	5137	8972	4916	82

H(56A)	4393	10472	3854	95
H(56B)	3710	10021	3682	95
H(57A)	5046	9646	3462	104
H(57B)	4599	10267	3224	104
H(62)	2450	7595	4680	117
H(63)	1247	7511	4746	145
H(64)	493	7027	4215	142
H(65)	895	6806	3600	166
H(66)	2111	6891	3562	137
H(72)	3236	6055	4524	100
H(73)	3492	4863	4458	114
H(74)	4030	4478	3913	103
H(75)	4203	5277	3400	105
H(76)	3929	6472	3468	89
H(82)	3758	8402	2354	106
H(83)	4379	8035	1833	134
H(84)	5558	8285	1865	157
H(85)	6123	8888	2398	175
H(86)	5512	9312	2921	157
H(92)	2507	9094	2872	89
H(93)	1656	9782	2480	108
H(94)	1987	10792	2164	113
H(95)	3171	11099	2202	114
H(96)	4024	10447	2603	101
H(10A)	6310	5436	8297	101
H(10B)	6199	5712	8738	101
H(104)	6611	3007	7825	99
H(105)	6850	3575	8492	112
H(10C)	5728	3126	7223	79
H(10D)	5412	3906	7152	79
H(10E)	4661	2886	7557	78
H(10F)	4563	2903	7074	78
H(10G)	6335	4561	8859	102
H(10H)	5490	4603	8764	102
H(112)	6358	6541	8147	144
H(113)	6524	7635	7848	155
H(114)	5556	8252	7539	131
H(115)	4457	7988	7667	192
H(116)	4283	6875	8009	177
H(122)	5586	6311	9097	118
H(123)	5069	6457	9695	153
H(124)	3861	6309	9680	142

H(125)	3171	5866	9111	118
H(126)	3702	5667	8527	95
H(132)	2813	4223	7718	83
H(133)	1774	3606	7813	99
H(134)	1596	2466	7582	108
H(135)	2406	1940	7230	132
H(136)	3434	2526	7127	114
H(142)	2971	4757	6888	92
H(143)	2666	5110	6222	102
H(144)	3350	4756	5729	111
H(145)	4343	4082	5906	134
H(146)	4634	3686	6573	106

**A.6. *Trans,trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]  
(120)**

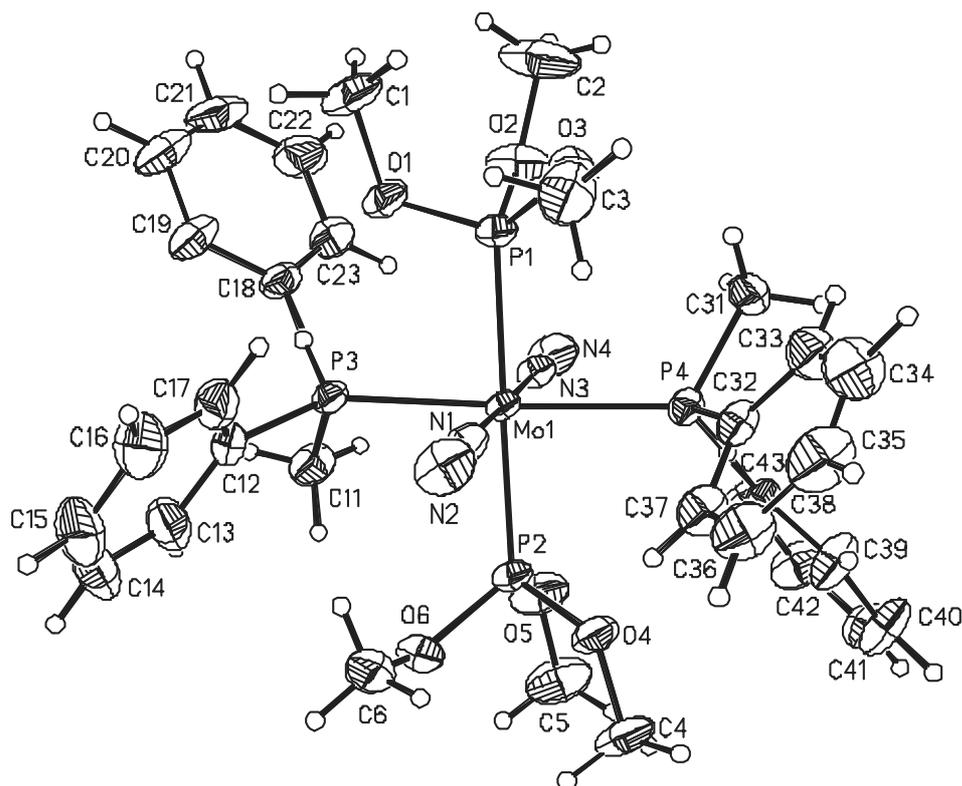


Abbildung A.6.: Struktur der Verbindung *trans,trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]  
(120, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.23.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-N(3)	2.0269(19)	Mo(1)-P(1)	2.3980(6)
Mo(1)-N(1)	2.0304(19)	Mo(1)-P(4)	2.4624(6)
Mo(1)-P(2)	2.3821(6)	Mo(1)-P(3)	2.4685(6)
N(3)-Mo(1)-N(1)	179.68(8)	P(2)-Mo(1)-P(4)	89.05(2)
N(3)-Mo(1)-P(2)	90.77(6)	P(1)-Mo(1)-P(4)	89.91(2)
N(1)-Mo(1)-P(2)	88.92(6)	N(3)-Mo(1)-P(3)	86.08(6)
N(3)-Mo(1)-P(1)	91.21(6)	N(1)-Mo(1)-P(3)	93.84(6)
N(1)-Mo(1)-P(1)	89.11(6)	P(2)-Mo(1)-P(3)	91.60(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	177.72(2)	P(1)-Mo(1)-P(3)	89.67(2)
N(3)-Mo(1)-P(4)	87.25(6)	P(4)-Mo(1)-P(3)	173.308(19)
N(1)-Mo(1)-P(4)	92.83(6)	N(4)-N(3)-Mo(1)	179.5(2)
N(2)-N(1)-Mo(1)	179.0(2)	C(12)-P(3)-Mo(1)	117.32(8)
O(2)-P(1)-Mo(1)	114.21(8)	C(11)-P(3)-Mo(1)	113.49(9)
O(1)-P(1)-Mo(1)	111.17(7)	C(18)-P(3)-Mo(1)	119.49(8)
O(5)-P(2)-Mo(1)	115.15(8)	C(32)-P(4)-Mo(1)	117.77(8)
O(4)-P(2)-Mo(1)	110.59(7)	C(31)-P(4)-Mo(1)	114.27(9)
O(6)-P(2)-Mo(1)	125.18(7)	C(38)-P(4)-Mo(1)	119.99(7)
O(3)-P(1)-Mo(1)	124.12(8)		
N(1)-N(2)	1.115(3)	N(3)-N(4)	1.104(3)
P(1)-O(2)	1.602(2)	P(2)-O(5)	1.6043(19)
P(1)-O(1)	1.6123(19)	P(2)-O(4)	1.6182(18)
P(1)-O(3)	1.6256(18)	P(2)-O(6)	1.6317(18)
O(1)-C(1)	1.430(3)	O(4)-C(4)	1.417(3)
O(2)-C(2)	1.436(4)	O(5)-C(5)	1.412(3)
O(3)-C(3)	1.429(4)	O(6)-C(6)	1.434(4)
O(2)-P(1)-O(1)	107.86(12)	O(5)-P(2)-O(4)	106.60(11)
O(2)-P(1)-O(3)	97.15(11)	O(5)-P(2)-O(6)	96.95(11)
O(1)-P(1)-O(3)	100.35(10)	O(4)-P(2)-O(6)	100.01(10)
C(1)-O(1)-P(1)	125.2(2)	C(4)-O(4)-P(2)	128.28(19)
C(2)-O(2)-P(1)	127.8(2)	C(5)-O(5)-P(2)	126.7(2)
C(3)-O(3)-P(1)	118.99(19)	C(6)-O(6)-P(2)	116.90(17)
P(3)-C(12)	1.830(2)	P(4)-C(32)	1.837(2)
P(3)-C(11)	1.840(2)	P(4)-C(31)	1.839(2)
P(3)-C(18)	1.856(2)	P(4)-C(38)	1.857(2)
C(12)-C(17)	1.397(4)	C(32)-C(33)	1.384(3)
C(12)-C(13)	1.399(4)	C(32)-C(37)	1.394(4)
C(13)-C(14)	1.401(5)	C(33)-C(34)	1.395(4)
C(14)-C(15)	1.385(6)	C(34)-C(35)	1.369(5)
C(15)-C(16)	1.380(5)	C(35)-C(36)	1.373(5)
C(16)-C(17)	1.380(4)	C(36)-C(37)	1.390(4)
C(18)-C(23)	1.382(4)	C(38)-C(39)	1.379(4)

C(18)-C(19)	1.394(4)	C(38)-C(43)	1.388(3)
C(19)-C(20)	1.405(4)	C(39)-C(40)	1.390(4)
C(20)-C(21)	1.365(5)	C(40)-C(41)	1.365(5)
C(21)-C(22)	1.389(5)	C(41)-C(42)	1.388(5)
C(22)-C(23)	1.390(4)	C(42)-C(43)	1.396(4)
C(12)-P(3)-C(11)	102.95(13)	C(32)-P(4)-C(31)	103.29(12)
C(12)-P(3)-C(18)	102.74(12)	C(32)-P(4)-C(38)	100.52(11)
C(11)-P(3)-C(18)	97.95(11)	C(31)-P(4)-C(38)	97.84(11)
C(17)-C(12)-C(13)	118.9(3)	C(33)-C(32)-C(37)	118.7(2)
C(17)-C(12)-P(3)	118.47(19)	C(33)-C(32)-P(4)	122.9(2)
C(13)-C(12)-P(3)	122.4(2)	C(37)-C(32)-P(4)	118.40(18)
C(12)-C(13)-C(14)	120.0(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.0(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.5(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.7(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.6(3)	C(35)-C(36)-C(37)	120.6(3)
C(16)-C(17)-C(12)	120.5(3)	C(36)-C(37)-C(32)	120.2(3)
C(23)-C(18)-C(19)	119.0(2)	C(39)-C(38)-C(43)	118.7(2)
C(23)-C(18)-P(3)	117.3(2)	C(39)-C(38)-P(4)	123.93(19)
C(19)-C(18)-P(3)	123.8(2)	C(43)-C(38)-P(4)	117.41(19)
C(18)-C(19)-C(20)	119.0(3)	C(38)-C(39)-C(40)	120.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.2(3)	C(41)-C(40)-C(39)	120.8(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)	C(40)-C(41)-C(42)	119.4(3)
C(21)-C(22)-C(23)	118.8(3)	C(41)-C(42)-C(43)	119.9(3)
C(18)-C(23)-C(22)	121.8(3)	C(38)-C(43)-C(42)	120.6(3)

Tabelle A.24.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2966(1)	6305(1)	6837(1)	20(1)
N(1)	3237(2)	6957(1)	7882(2)	29(1)
N(2)	3401(2)	7315(1)	8458(2)	46(1)
N(3)	2704(2)	5651(1)	5797(2)	28(1)
N(4)	2562(2)	5293(1)	5236(2)	45(1)
P(1)	1115(1)	6603(1)	6387(1)	30(1)
O(1)	538(1)	6615(1)	7405(2)	40(1)
C(1)	-585(3)	6725(2)	7391(3)	67(1)
O(2)	393(2)	6215(1)	5515(2)	52(1)
C(2)	-660(3)	6341(2)	4924(4)	83(1)
O(3)	734(2)	7219(1)	5871(2)	45(1)
C(3)	1000(3)	7725(1)	6479(3)	57(1)
P(2)	4825(1)	6047(1)	7299(1)	25(1)

O(4)	5595(1)	6574(1)	7092(2)	37(1)
C(4)	6741(2)	6590(2)	7238(3)	52(1)
O(5)	5189(2)	5508(1)	6678(2)	47(1)
C(5)	6255(3)	5306(1)	6714(3)	60(1)
O(6)	5426(2)	5853(1)	8467(1)	40(1)
C(6)	5391(3)	6249(2)	9306(2)	50(1)
P(3)	2451(1)	5626(1)	8123(1)	25(1)
C(11)	3159(2)	4936(1)	8157(2)	39(1)
C(12)	2697(2)	5845(1)	9501(2)	34(1)
C(13)	3395(3)	5545(2)	10274(2)	53(1)
C(14)	3657(4)	5769(2)	11290(3)	73(1)
C(15)	3211(4)	6282(2)	11534(3)	74(1)
C(16)	2495(3)	6568(2)	10778(2)	60(1)
C(17)	2252(3)	6360(1)	9767(2)	42(1)
C(18)	1046(2)	5348(1)	7933(2)	32(1)
C(19)	380(2)	5389(1)	8685(2)	42(1)
C(20)	-663(2)	5150(1)	8470(3)	54(1)
C(21)	-1028(2)	4878(1)	7544(3)	59(1)
C(22)	-373(2)	4838(2)	6787(3)	55(1)
C(23)	657(2)	5077(1)	6994(2)	46(1)
P(4)	3425(1)	6893(1)	5400(1)	24(1)
C(31)	2397(2)	6884(1)	4199(2)	36(1)
C(32)	3668(2)	7658(1)	5650(2)	31(1)
C(33)	3129(2)	8080(1)	5015(2)	44(1)
C(34)	3341(3)	8655(1)	5249(3)	56(1)
C(35)	4100(3)	8809(1)	6096(3)	55(1)
C(36)	4641(3)	8395(1)	6732(3)	49(1)
C(37)	4427(2)	7820(1)	6521(2)	39(1)
C(38)	4616(2)	6706(1)	4795(2)	29(1)
C(39)	5425(3)	7087(1)	4675(3)	47(1)
C(40)	6306(3)	6912(2)	4238(3)	58(1)
C(41)	6380(3)	6364(1)	3897(2)	48(1)
C(42)	5575(3)	5974(1)	4013(3)	52(1)
C(43)	4694(2)	6147(1)	4460(2)	43(1)

Tabelle A.25.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	16(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
N(1)	26(1)	30(1)	34(1)	-3(1)	11(1)	2(1)
N(2)	48(1)	41(1)	52(1)	-19(1)	16(1)	0(1)

N(3)	21(1)	32(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
N(4)	37(1)	53(1)	46(1)	-17(1)	10(1)	-3(1)
P(1)	20(1)	35(1)	35(1)	4(1)	6(1)	6(1)
O(1)	25(1)	51(1)	50(1)	12(1)	18(1)	11(1)
C(1)	29(2)	94(3)	84(2)	16(2)	29(2)	20(2)
O(2)	29(1)	57(1)	63(1)	-11(1)	-8(1)	7(1)
C(2)	42(2)	114(4)	79(3)	-23(2)	-23(2)	24(2)
O(3)	48(1)	45(1)	45(1)	13(1)	14(1)	22(1)
C(3)	65(2)	40(1)	71(2)	9(1)	27(2)	13(1)
P(2)	17(1)	28(1)	31(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
O(4)	23(1)	41(1)	49(1)	4(1)	8(1)	-6(1)
C(4)	24(1)	67(2)	66(2)	-11(2)	10(1)	-14(1)
O(5)	32(1)	45(1)	64(1)	-19(1)	13(1)	7(1)
C(5)	38(2)	53(2)	93(3)	-16(2)	19(2)	13(1)
O(6)	29(1)	48(1)	39(1)	6(1)	-3(1)	3(1)
C(6)	38(2)	74(2)	35(1)	-3(1)	0(1)	-7(1)
P(3)	20(1)	27(1)	30(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C(11)	34(1)	29(1)	56(2)	6(1)	14(1)	7(1)
C(12)	33(1)	43(1)	28(1)	6(1)	12(1)	-1(1)
C(13)	56(2)	67(2)	35(1)	13(1)	8(1)	13(2)
C(14)	78(3)	107(3)	31(2)	12(2)	2(2)	18(2)
C(15)	84(3)	110(3)	28(1)	-8(2)	13(2)	4(2)
C(16)	70(2)	71(2)	41(2)	-14(1)	20(2)	5(2)
C(17)	44(2)	50(2)	35(1)	0(1)	15(1)	5(1)
C(18)	23(1)	30(1)	45(1)	8(1)	9(1)	-2(1)
C(19)	32(1)	33(1)	66(2)	6(1)	23(1)	1(1)
C(20)	33(1)	46(2)	89(2)	7(2)	29(2)	2(1)
C(21)	23(1)	51(2)	102(3)	11(2)	10(2)	-5(1)
C(22)	35(2)	62(2)	65(2)	4(2)	-2(1)	-13(1)
C(23)	33(1)	57(2)	48(2)	6(1)	6(1)	-11(1)
P(4)	24(1)	25(1)	26(1)	0(1)	9(1)	1(1)
C(31)	36(1)	43(1)	28(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(32)	32(1)	25(1)	38(1)	0(1)	16(1)	0(1)
C(33)	48(2)	31(1)	52(2)	7(1)	10(1)	4(1)
C(34)	61(2)	29(1)	78(2)	10(1)	13(2)	8(1)
C(35)	58(2)	25(1)	86(2)	-7(1)	21(2)	-4(1)
C(36)	49(2)	36(1)	64(2)	-11(1)	10(1)	-10(1)
C(37)	40(1)	29(1)	48(1)	-3(1)	11(1)	-2(1)
C(38)	27(1)	35(1)	26(1)	2(1)	11(1)	2(1)
C(39)	48(2)	40(1)	63(2)	-4(1)	32(1)	-7(1)
C(40)	47(2)	65(2)	70(2)	-3(2)	37(2)	-13(2)
C(41)	37(2)	70(2)	43(1)	-2(1)	21(1)	7(1)

C(42)	44(2)	58(2)	58(2)	-19(1)	23(1)	3(1)
C(43)	38(1)	45(1)	51(2)	-16(1)	20(1)	-4(1)

Tabelle A.26.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-733	6713	8109	100
H(1B)	-1021	6435	6966	100
H(1C)	-771	7104	7090	100
H(2A)	-901	6023	4448	124
H(2B)	-623	6690	4515	124
H(2C)	-1173	6395	5405	124
H(3A)	715	8060	6066	85
H(3B)	1788	7757	6674	85
H(3C)	679	7705	7115	85
H(4A)	6975	6968	7041	78
H(4B)	6998	6298	6798	78
H(4C)	7041	6515	7976	78
H(5A)	6244	4977	6246	90
H(5B)	6560	5191	7433	90
H(5C)	6700	5610	6489	90
H(6A)	5775	6086	9964	74
H(6B)	4636	6323	9366	74
H(6C)	5739	6607	9159	74
H(11A)	3077	4780	7445	58
H(11B)	2848	4669	8605	58
H(11C)	3930	4991	8438	58
H(13)	3692	5190	10111	63
H(14)	4142	5568	11813	88
H(15)	3397	6437	12220	88
H(16)	2166	6911	10955	71
H(17)	1779	6569	9249	51
H(18)	1756	5503	8064	39
H(20)	-1121	5178	8979	64
H(21)	-1733	4715	7417	71
H(22)	-624	4651	6139	66
H(23)	1106	5053	6477	55
H(31A)	2211	6488	3999	54
H(31B)	2685	7074	3632	54
H(31C)	1748	7086	4325	54
H(33)	2611	7978	4418	52

H(34)	2957	8942	4816	67
H(35)	4251	9201	6244	67
H(36)	5166	8501	7320	59
H(37)	4798	7536	6971	46
H(38)	4017	6825	5100	34
H(39)	5379	7472	4894	57
H(40)	6864	7177	4175	69
H(41)	6976	6250	3584	58
H(42)	5624	5590	3787	62

### A.7. *Mer*-[Mo(PCP)(POMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (127)

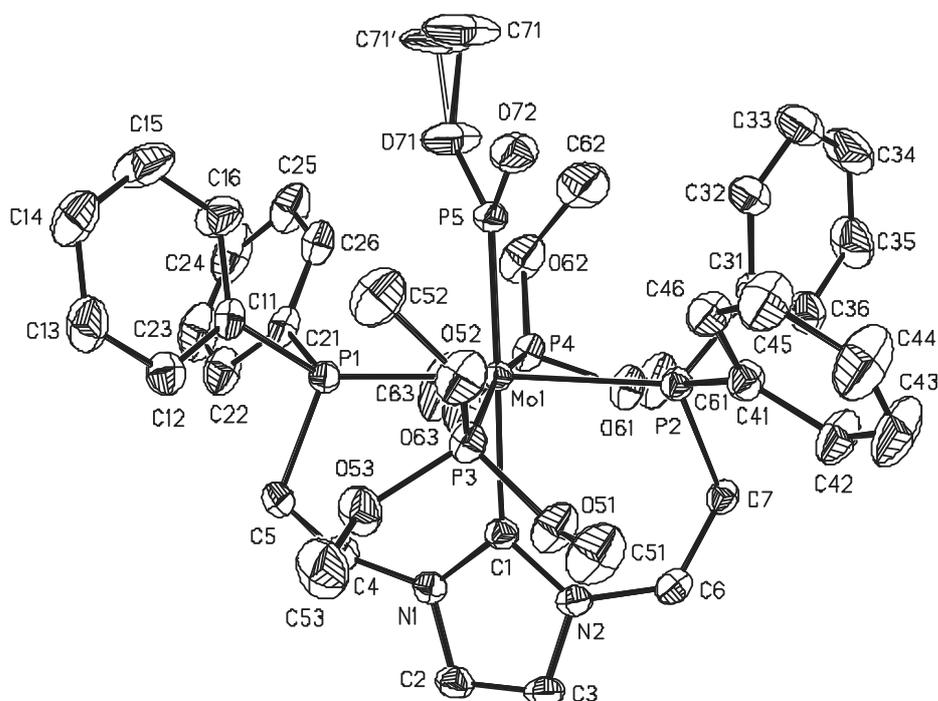


Abbildung A.7.: Struktur der Verbindung *mer*-[Mo(PCP)(POMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO(OMe))] (127, Ortep<sup>®</sup>plot, 50 % Ellipsoide).

Tabelle A.27.: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-P(5)	2.2537(10)	Mo(1)-P(4)	2.3965(8)
Mo(1)-C(1)	2.261(3)	Mo(1)-P(1)	2.4527(8)
Mo(1)-P(3)	2.3964(8)	Mo(1)-P(2)	2.4551(8)
P(5)-Mo(1)-C(1)	175.77(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	91.47(2)

P(5)-Mo(1)-P(3)	93.60(3)	P(4)-Mo(1)-P(1)	89.21(2)
C(1)-Mo(1)-P(3)	82.17(6)	P(5)-Mo(1)-P(2)	92.41(3)
P(5)-Mo(1)-P(4)	99.18(3)	C(1)-Mo(1)-P(2)	87.90(7)
C(1)-Mo(1)-P(4)	85.05(6)	P(3)-Mo(1)-P(2)	90.59(2)
P(3)-Mo(1)-P(4)	167.18(3)	P(4)-Mo(1)-P(2)	87.92(2)
P(5)-Mo(1)-P(1)	91.35(3)	P(1)-Mo(1)-P(2)	175.59(2)
C(1)-Mo(1)-P(1)	88.51(7)	C(25)-C(26)	1.392(4)
C(1)-N(1)	1.375(3)	N(2)-C(6)	1.468(3)
C(1)-N(2)	1.376(3)	C(4)-C(5)	1.526(4)
N(1)-C(2)	1.385(3)	C(5)-P(1)	1.834(3)
N(1)-C(4)	1.468(3)	C(6)-C(7)	1.523(4)
C(2)-C(3)	1.341(4)	C(7)-P(2)	1.840(2)
C(3)-N(2)	1.386(3)	P(2)-C(41)	1.854(3)
P(1)-C(11)	1.856(3)	P(2)-C(31)	1.855(3)
P(1)-C(21)	1.868(3)	C(31)-C(32)	1.396(4)
C(11)-C(12)	1.386(4)	C(31)-C(36)	1.398(4)
C(11)-C(16)	1.391(4)	C(32)-C(33)	1.389(4)
C(12)-C(13)	1.396(4)	C(33)-C(34)	1.387(5)
C(13)-C(14)	1.370(5)	C(34)-C(35)	1.381(6)
C(14)-C(15)	1.388(5)	C(35)-C(36)	1.400(4)
C(15)-C(16)	1.386(4)	C(41)-C(46)	1.393(4)
C(21)-C(26)	1.390(4)	C(41)-C(42)	1.395(4)
C(21)-C(22)	1.408(4)	C(42)-C(43)	1.379(4)
C(22)-C(23)	1.391(5)	C(43)-C(44)	1.386(5)
C(23)-C(24)	1.374(6)	C(44)-C(45)	1.389(5)
C(24)-C(25)	1.384(5)	C(45)-C(46)	1.383(4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.9(3)	C(91)-C(92)-C(93)	120.1(8)
N(1)-C(1)-N(2)	102.1(2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.1(3)
C(1)-N(1)-C(2)	112.5(2)	C(26)-C(21)-P(1)	118.8(2)
C(1)-N(1)-C(4)	127.6(2)	C(22)-C(21)-P(1)	123.0(2)
C(2)-N(1)-C(4)	119.7(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)
C(3)-C(2)-N(1)	106.3(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(3)
C(2)-C(3)-N(2)	107.2(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(3)
C(1)-N(2)-C(3)	111.9(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(4)
C(1)-N(2)-C(6)	127.9(2)	C(21)-C(26)-C(25)	121.1(3)
C(3)-N(2)-C(6)	120.2(2)	C(7)-P(2)-C(41)	101.72(12)
N(1)-C(4)-C(5)	112.9(2)	C(7)-P(2)-C(31)	102.61(12)
C(4)-C(5)-P(1)	110.55(19)	C(41)-P(2)-C(31)	96.32(12)
N(2)-C(6)-C(7)	114.2(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.1(3)
C(6)-C(7)-P(2)	110.20(17)	C(32)-C(31)-P(2)	118.3(2)
C(5)-P(1)-C(11)	101.14(12)	C(36)-C(31)-P(2)	123.6(2)
C(5)-P(1)-C(21)	101.35(13)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(3)

C(11)-P(1)-C(21)	97.27(11)	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.2(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119.7(3)
C(12)-C(11)-P(1)	122.4(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(3)
C(16)-C(11)-P(1)	119.3(2)	C(31)-C(36)-C(35)	120.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.6(3)	C(46)-C(41)-C(42)	118.5(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.8(3)	C(46)-C(41)-P(2)	118.64(19)
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(3)	C(42)-C(41)-P(2)	122.8(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.4(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.8(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.8(3)	C(46)-C(45)-C(44)	119.8(3)
C(42)-C(43)-C(44)	120.2(3)	C(45)-C(46)-C(41)	120.9(3)
P(3)-O(51)	1.620(2)	P(4)-O(63)	1.619(2)
P(3)-O(52)	1.620(2)	P(4)-O(62)	1.624(2)
P(3)-O(53)	1.636(2)	P(4)-O(61)	1.6256(19)
O(51)-C(51)	1.432(4)	O(61)-C(61)	1.446(3)
O(52)-C(52)	1.431(4)	O(62)-C(62)	1.442(5)
O(53)-C(53)	1.440(4)	O(63)-C(63)	1.431(4)
O(51)-P(3)-O(52)	96.19(11)	O(63)-P(4)-O(62)	96.82(13)
O(51)-P(3)-O(53)	101.47(12)	O(63)-P(4)-O(61)	102.44(11)
O(52)-P(3)-O(53)	100.21(11)	O(62)-P(4)-O(61)	100.61(11)
C(51)-O(51)-P(3)	128.6(2)	C(61)-O(61)-P(4)	123.91(18)
C(52)-O(52)-P(3)	120.8(2)	C(62)-O(62)-P(4)	118.7(2)
C(53)-O(53)-P(3)	122.9(2)	C(63)-O(63)-P(4)	127.6(3)
P(5)-O(72)	1.498(2)	O(71)-C(71')	1.38(3)
P(5)-O(71)	1.641(2)	O(71)-C(71)	1.53(3)
O(72)-P(5)-O(71)	103.62(12)	C(71')-O(71)-P(5)	126.5(14)
C(71')-O(71)-C(71)	14(2)	C(71)-O(71)-P(5)	117.7(11)
C(81)-C(86)	1.399(14)	C(81')-C(82')	1.29(3)
C(81)-C(82)	1.414(15)	C(81')-C(86')	1.46(2)
C(82)-C(83)	1.364(11)	C(82')-C(83')	1.51(3)
C(83)-C(84)	1.373(12)	C(83')-C(84')	1.408(18)
C(84)-C(85)	1.405(11)	C(84')-C(85')	1.23(3)
C(85)-C(86)	1.395(12)	C(85')-C(86')	1.38(3)
C(86)-C(81)-C(82)	120.2(8)	C(82')-C(81')-C(86')	125(2)
C(83)-C(82)-C(81)	122.0(10)	C(81')-C(82')-C(83')	113(2)
C(82)-C(83)-C(84)	118.1(9)	C(84')-C(83')-C(82')	117.8(16)
C(83)-C(84)-C(85)	121.3(8)	C(85')-C(84')-C(83')	125.9(19)
C(86)-C(85)-C(84)	121.2(9)	C(84')-C(85')-C(86')	119.5(19)
C(85)-C(86)-C(81)	117.1(7)	C(85')-C(86')-C(81')	117.8(18)
C(91)-C(92)	1.349(11)	C(92)-C(93)	1.352(9)
C(91)-C(93A)	1.363(10)	C(93)-C(91A)	1.363(10)
C(92)-C(91)-C(93A)	121.9(7)	C(92)-C(93)-C(91A)	118.0(8)

Tabelle A.28.: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthog.  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3431(1)	2095(1)	-15(1)	17(1)
C(1)	4848(2)	1877(1)	735(2)	22(1)
N(1)	5140(1)	1744(1)	1554(1)	25(1)
C(2)	6072(2)	1722(1)	1824(2)	28(1)
C(3)	6388(2)	1833(1)	1170(2)	28(1)
N(2)	5648(1)	1921(1)	512(1)	23(1)
C(4)	4586(2)	1588(2)	2119(2)	33(1)
C(5)	3893(2)	2144(2)	2139(2)	30(1)
C(6)	5777(2)	2064(1)	-298(2)	25(1)
C(7)	5152(2)	1662(1)	-982(2)	23(1)
P(1)	2931(1)	2083(1)	1244(1)	21(1)
C(11)	2192(2)	2773(1)	1455(2)	25(1)
C(12)	2522(2)	3315(2)	1970(2)	34(1)
C(13)	1942(2)	3825(2)	2113(2)	42(1)
C(14)	1036(2)	3798(2)	1749(2)	46(1)
C(15)	701(2)	3265(2)	1219(3)	52(1)
C(16)	1274(2)	2759(2)	1073(2)	38(1)
C(21)	2297(2)	1347(1)	1526(2)	27(1)
C(22)	2496(2)	1066(2)	2314(2)	39(1)
C(23)	1997(3)	518(2)	2484(2)	52(1)
C(24)	1303(3)	242(2)	1892(3)	54(1)
C(25)	1094(2)	517(2)	1117(2)	43(1)
C(26)	1591(2)	1063(1)	937(2)	32(1)
P(2)	4013(1)	2037(1)	-1230(1)	20(1)
C(31)	3406(2)	1517(1)	-2112(2)	26(1)
C(32)	2559(2)	1740(2)	-2559(2)	36(1)
C(33)	2055(3)	1357(2)	-3204(2)	49(1)
C(34)	2380(3)	738(2)	-3408(2)	56(1)
C(35)	3225(3)	515(2)	-2987(2)	52(1)
C(36)	3743(2)	907(2)	-2347(2)	37(1)
C(41)	4165(2)	2804(1)	-1822(2)	27(1)
C(42)	4874(2)	2870(2)	-2193(2)	40(1)
C(43)	4946(3)	3441(2)	-2647(3)	58(1)
C(44)	4298(3)	3951(2)	-2758(3)	62(1)
C(45)	3581(2)	3890(2)	-2401(2)	47(1)
C(46)	3524(2)	3323(1)	-1930(2)	32(1)
P(3)	3934(1)	3256(1)	214(1)	24(1)
O(51)	4858(1)	3424(1)	-43(1)	35(1)
C(51)	5129(3)	4052(2)	-344(2)	49(1)

O(52)	3396(2)	3937(1)	-183(1)	38(1)
C(52)	2553(2)	4118(2)	-22(2)	47(1)
O(53)	4208(2)	3473(1)	1174(1)	37(1)
C(53)	4562(3)	4136(2)	1455(2)	54(1)
P(4)	3269(1)	876(1)	-90(1)	25(1)
O(61)	3905(1)	518(1)	-605(1)	31(1)
C(61)	3929(3)	-210(2)	-746(2)	46(1)
O(62)	2337(2)	453(1)	-428(2)	45(1)
C(62)	1845(3)	541(2)	-1265(3)	62(1)
O(63)	3583(2)	494(1)	780(1)	41(1)
C(63)	3294(3)	-158(2)	999(3)	64(1)
P(5)	2041(1)	2396(1)	-747(1)	24(1)
O(71)	1173(2)	1909(1)	-735(2)	50(1)
C(71)	270(20)	2070(20)	-1338(14)	78(6)
C(71')	280(20)	2040(20)	-1112(15)	74(5)
O(72)	1632(1)	2978(1)	-1288(1)	38(1)
C(81)	3472(5)	2701(7)	5540(5)	71(3)
C(82)	3414(5)	3267(6)	5011(5)	69(2)
C(83)	3011(5)	3219(5)	4200(5)	57(2)
C(84)	2668(5)	2597(4)	3897(5)	48(2)
C(85)	2706(6)	2027(5)	4407(5)	61(2)
C(86)	3106(5)	2069(5)	5239(5)	55(2)
C(81')	3285(14)	2362(10)	5440(13)	59(5)
C(82')	3419(17)	2931(11)	5108(18)	88(7)
C(83')	3028(10)	2943(8)	4202(9)	44(3)
C(84')	2523(12)	2373(8)	3839(12)	49(4)
C(85')	2380(13)	1851(10)	4194(12)	77(6)
C(86')	2745(12)	1792(9)	5020(11)	72(4)
C(91)	724(4)	5227(4)	-219(6)	117(3)
C(92)	294(4)	4663(4)	-579(6)	121(3)
C(93)	-446(5)	4430(4)	-371(5)	119(2)

---

Tabelle A.29.: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	17(1)	17(1)	17(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(1)	20(1)	22(1)	23(1)	0(1)	4(1)	2(1)
N(1)	22(1)	32(1)	21(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C(2)	23(1)	32(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	4(1)
C(3)	17(1)	30(1)	32(1)	-5(1)	0(1)	1(1)
N(2)	18(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(4)	29(1)	45(2)	24(1)	9(1)	7(1)	10(1)
C(5)	27(1)	44(2)	18(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(6)	21(1)	27(1)	29(1)	2(1)	9(1)	0(1)
C(7)	22(1)	23(1)	25(1)	2(1)	8(1)	4(1)
P(1)	21(1)	24(1)	19(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(11)	30(1)	25(1)	24(1)	1(1)	13(1)	3(1)
C(12)	34(2)	35(1)	34(1)	-8(1)	10(1)	0(1)
C(13)	51(2)	33(2)	47(2)	-13(1)	21(2)	1(1)
C(14)	46(2)	33(2)	63(2)	-4(2)	24(2)	13(1)
C(15)	31(2)	40(2)	82(3)	-8(2)	9(2)	9(1)
C(16)	30(2)	31(2)	50(2)	-8(1)	7(1)	6(1)
C(21)	32(1)	24(1)	31(1)	5(1)	18(1)	7(1)
C(22)	48(2)	39(2)	37(2)	12(1)	21(1)	9(1)
C(23)	72(3)	44(2)	52(2)	20(2)	38(2)	10(2)
C(24)	72(3)	32(2)	76(3)	12(2)	53(2)	1(2)
C(25)	48(2)	30(2)	60(2)	-5(1)	31(2)	-7(1)
C(26)	38(2)	26(1)	37(2)	0(1)	21(1)	-1(1)
P(2)	21(1)	22(1)	20(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(31)	30(1)	31(1)	20(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(32)	33(2)	44(2)	28(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(33)	44(2)	64(2)	32(2)	-6(2)	-4(1)	5(2)
C(34)	58(2)	65(2)	36(2)	-21(2)	-4(2)	-2(2)
C(35)	64(2)	53(2)	38(2)	-23(2)	11(2)	4(2)
C(36)	39(2)	42(2)	31(1)	-8(1)	9(1)	5(1)
C(41)	27(1)	30(1)	25(1)	8(1)	9(1)	3(1)
C(42)	39(2)	39(2)	50(2)	18(1)	26(1)	11(1)
C(43)	58(2)	59(2)	74(3)	37(2)	46(2)	18(2)
C(44)	67(3)	51(2)	81(3)	41(2)	44(2)	22(2)
C(45)	48(2)	43(2)	54(2)	25(2)	22(2)	19(2)
C(46)	30(1)	32(1)	35(1)	13(1)	11(1)	7(1)
P(3)	27(1)	19(1)	29(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
O(51)	36(1)	24(1)	52(1)	-4(1)	22(1)	-7(1)
C(51)	51(2)	30(2)	71(2)	-2(2)	28(2)	-13(1)

O(52)	43(1)	23(1)	51(1)	4(1)	19(1)	8(1)
C(52)	48(2)	33(2)	63(2)	0(2)	20(2)	14(1)
O(53)	45(1)	30(1)	37(1)	-11(1)	13(1)	-8(1)
C(53)	63(2)	46(2)	55(2)	-24(2)	19(2)	-15(2)
P(4)	29(1)	18(1)	31(1)	1(1)	14(1)	1(1)
O(61)	40(1)	20(1)	40(1)	-3(1)	20(1)	1(1)
C(61)	64(2)	21(1)	65(2)	-1(1)	38(2)	6(1)
O(62)	42(1)	29(1)	69(2)	-13(1)	26(1)	-12(1)
C(62)	44(2)	67(3)	73(3)	-39(2)	11(2)	-21(2)
O(63)	59(1)	29(1)	44(1)	14(1)	28(1)	12(1)
C(63)	95(3)	33(2)	86(3)	28(2)	64(3)	22(2)
P(5)	19(1)	32(1)	20(1)	4(1)	4(1)	3(1)
O(71)	24(1)	67(2)	52(1)	25(1)	-2(1)	-6(1)
C(71)	26(5)	121(11)	72(14)	53(12)	-15(9)	-21(6)
O(72)	30(1)	49(1)	35(1)	16(1)	5(1)	11(1)
C(81)	37(4)	124(9)	52(4)	20(5)	13(3)	28(5)
C(82)	36(3)	108(8)	68(5)	4(5)	25(3)	2(4)
C(83)	52(4)	60(5)	70(5)	12(4)	39(3)	16(4)
C(84)	52(4)	50(4)	54(4)	-3(4)	37(3)	7(4)
C(85)	62(5)	72(5)	59(4)	1(4)	36(4)	17(4)
C(86)	46(4)	53(4)	70(5)	3(4)	23(3)	17(4)
C(91)	67(4)	105(5)	192(8)	36(5)	59(5)	23(4)
C(92)	70(4)	124(6)	179(8)	49(6)	46(5)	14(4)
C(93)	87(5)	120(6)	147(6)	40(5)	23(5)	-5(4)

Tabelle A.30.: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6418	1644	2365	34
H(3)	7005	1849	1159	33
H(4A)	4986	1530	2672	39
H(4B)	4267	1150	1958	39
H(5A)	4180	2599	2153	36
H(5B)	3680	2094	2638	36
H(6A)	6409	1958	-294	30
H(6B)	5681	2558	-412	30
H(7A)	5123	1180	-813	27
H(7B)	5393	1670	-1469	27
H(12)	3148	3340	2229	41
H(13)	2179	4193	2466	50
H(14)	642	4140	1857	55

H(15)	76	3247	955	62
H(16)	1037	2398	707	45
H(22)	2972	1253	2730	47
H(23)	2138	330	3016	62
H(24)	970	-13	5 2015	64
H(25)	609	332	708	52
H(26)	1446	1245	401	38
H(32)	2324	2160	-2420	43
H(33)	1485	1521	-3508	59
H(34)	2023	469	-3836	67
H(35)	3455	95	-3130	63
H(36)	4330	756	-2070	45
H(42)	5313	2517	-2132	48
H(43)	5441	3486	-2885	70
H(44)	4344	4342	-3077	74
H(45)	3132	4235	-2481	56
H(46)	3041	3289	-1676	38
H(51A)	5483	3952	-735	73
H(51B)	5496	4317	110	73
H(51C)	4592	4316	-612	73
H(52A)	2377	4577	-234	71
H(52B)	2616	4111	566	71
H(52C)	2089	3789	-288	71
H(53A)	4637	4168	2043	81
H(53B)	4143	4491	1180	81
H(53C)	5148	4200	1333	81
H(61A)	4111	-293	-1250	69
H(61B)	3328	-405	-795	69
H(61C)	4363	-426	-290	69
H(62A)	1206	437	-1324	93
H(62B)	2088	230	-1609	93
H(62C)	1907	1014	-1432	93
H(63A)	3744	-338	1470	96
H(63B)	3225	-474	541	96
H(63C)	2714	-108	1136	96
H(63D)	2711	-275	628	96
H(63E)	3230	-139	1557	96
H(63F)	3742	-506	961	96
H(71A)	-183	1740	-1279	117
H(71B)	345	2055	-1893	117
H(71C)	78	2534	-1229	117
H(71D)	-89	1652	-1034	111

H(71E)	217	2112	-1694	111
H(71F)	89	2453	-877	111
H(81)	3760	2751	6101	85
H(82)	3664	3692	5226	83
H(83)	2967	3606	3854	68
H(84)	2400	2550	3331	57
H(85)	2454	1604	4181	73
H(86)	3129	1686	5587	66
H(81')	3559	2308	6004	70
H(82')	3734	3306	5405	106
H(83')	3119	3324	3885	52
H(84')	2268	2391	3269	59
H(85')	2022	1492	3901	92
H(86')	2649	1394	5306	87
H(91)	1236	5390	-381	140
H(92)	512	4429	-980	146
H(93)	-763	4039	-627	143

---

# Anhang B.

## Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf

### B.1. Publikationsliste

1. R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek,  
„One-Step Synthesis of Mo(0) and W(0) Bis(Dinitrogen) Complexes with the Linear Tetrachosphine Ligand prP<sub>4</sub>: Stereoselective Formation of cis-[M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(rac-prP<sub>4</sub>)] and trans-[M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(meso-prP<sub>4</sub>)]; M = Mo, W“  
*Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229-3236.
2. S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Söncksen, F. Tuczek,  
„Recent Developments in Synthetic Nitrogen Fixation“  
*Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, *108*, 17-47.
3. C. Gradert, J. Krahmer, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek,  
„Small-Molecule Activation with Molybdenum(0)-Complexes Supported by Mixed Imidazol-2-Ylidene/Phosphino-Hybrid Ligands: Electronic and Structural Consequences of Substituting a Phosphine by a Carbene Group“  
*Eur. J. Inorg. Chem. Special Issue „Small-Molecule Activation by Reactive Metal Complexes“* **2013**, *22*, 3943-3955.

4. L. Söncksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Näther, F. Tucek,  
„Bonding and Activation of N<sub>2</sub> in Mo(0) Complexes Supported by Hybrid Tripod Ligands with Mixed Dialkylphosphine/Diarylphosphine Donor Groups: Interplay of Steric and Electronic Factors“  
*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576–6589.
5. C. Gradert, J. Krahmer, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tucek,  
„Molybdenum(0)-Carbonyl Complexes Supported by Mixed Benzimidazol-2-Ylidene/Phosphine Ligands: Influence of Benzannulation on the donor properties of the NHC groups“  
*J. Organom. Chem.* **2014**, *770*, 61-68.
6. C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tucek,  
„Molybdenum complexes supported by mixed NHC/phosphine ligands: Activation of N<sub>2</sub> and reaction with P(OMe)<sub>3</sub> to the first meta-phosphite complex“  
*Chem. Eur. J.*, **2014**, *in press*.
7. A. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Krahmer, F. Tucek,  
„Molybdenum Bis(Dinitrogen) Complexes Supported by NP<sub>3</sub> Ligands containing Propylene Linkages: Symmetry Breaking and Geometrical Isomerism“  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *submitted*.

## B.2. Tagungsbeiträge

### 1. Deutsches Koordinationschemiker Treffen.

Poster: „Direktsynthese von Mo(0) und W(0) Bis(Distickstoff)-Komplexen mit dem linearen Tetraphosphinliganden  $\text{prP}_4$ : Stereoselektive Bildung von *cis*- $\alpha$ - $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$  und *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$ “

Stuttgart, 2011.

### 2. Norddeutsches Doktoranden Kolloquium.

Poster: „Highly activated Molybdenum-Carbonyl-Complexes with multidentate NHC/Phosphine Hybrid Ligands“

Krelingen, 2011.

### 3. European Association of Chemical and Molecular Sciences.

Poster: „Molybdenum(0)-Carbonyl Complexes with Mixed Imidazol-2-Ylidene/Phosphino-Hybrid Ligands“

Prag, Tschechische Republik, 2012.

### 4. GDCh-Wissenschaftsforum Chemie.

Poster: „Small-Molecule Activation with Molybdenum(0) Complexes Supported by Mixed NHC/Phosphanyl Ligands“

Darmstadt, 2013.

### 5. Deutsches Koordinationschemiker Treffen.

Vortrag: „Molybdenum(0)- $\text{N}_2$ -Complexes with NHC-Ligands for Synthetic Nitrogen Fixation“

Kaiserslautern, 2014.

## B.3. Lebenslauf

- Persönliche Daten

Name: Christian Gradert

Geburtstag & -Ort: 31.12.1984 in Kiel

Staatsangehörigkeit: deutsch

- Schulbildung

1991-1995 Astrid-Lindgren-Grundschule, Schwentental

1995-2004 Gymnasium Elmsenhagen, Kiel

- Hochschulstudium

2004-2010 Studium der Chemie (Diplom) and der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

2007 Diplom-Vorprüfung im Fach Chemie

2009 Diplom-Hauptprüfung im Fach Chemie

2009-2010 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: „Mo/W-N<sub>2</sub> -Komplexe mit Tetraphosphin-Liganden: Synthese und Charakterisierung“

- Promotion

2010-2014 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: „N-Heterozyklische Carbene in der molybdänbasierten synthetischen Stickstofffixierung: Synthetische, spektroskopische und theoretische Untersuchungen“

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Christian Gradert, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. 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 Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den

---

( *Dipl. Chem. Christian Gradert* )



# Danksagung

Der erste Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek für die Vergabe des interessanten und herausfordernden Themas, die wertvollen Anregungen und das in mich gesetzte Vertrauen.

Im besonderem möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis Tuczek für die freundschaftliche Atmosphäre und stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Tolle 4 Jahre habe ich auch Ann-Christin Schnoor zu verdanken. Zusammen führten wir das einzige „*anständige Labor*“. „*Was soll bloß werden, wenn wir nicht mehr da sind...*“ Immenser Dank für ihre stete Unterstützung gilt zudem meinen Freunden und langjährigen Kollegen Henning Broda und Ludger Söncksen.

Auch der würdigen Erbin meines Laborplatzes Nadja Stucke danke ich besonders herzlich für ihre Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für eine außergewöhnliche Praktikumsleistung.

Eine hohes Maß an Geduld und Hilfsbereitschaft bezüglich meiner Fragen zu DFT-Rechnungen brachten mir Wulf Thimm und Sascha Frick entgegen. Vielen Dank dafür. Dr. Peters, Jan Krahermer und Prof. Dr. Frank Sönnichsen verdanke ich die Aufnahme erstklassiger NMR-Spektren, auch wenn die Substanzen nicht immer erstklassig waren. Recht herzlichen Dank auch an Prof. Dr. Christian Näther und Inke Jess für Diskussionsbereitschaft und die Lösung der Kristallstrukturen.

Stephanie Pehlke, Ursula Cornelissen und Jaqueline Pick danke ich sehr für das Anfertigen unzähliger Elementaranalysen und Raman-Spektren.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich Prof. Dr. Gerald Henkel und Sebastian Lange für einige Unterstützung bei meinen ersten Gehversuchen in der NHC-Chemie aussprechen. Riesen Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und vor allem meiner Freundin Wiebke für ihren starken Rückhalt und Verständnis.

Schlussendlich danke ich sämtlichen Lesern, welche sich sich mit dieser Arbeit auseinandergesetzt haben.

