

Molybdänkomplexe mit gemischten N/P-Liganden

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

vorgelegt von
Ann-Christin Schnoor
Kiel 2015

Für meine Mutter († 2014)
und meinen Vater († 2008),
danke für alles was ich bin.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther
Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2015
Zum Druck genehmigt: 12.06.2015

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

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von N,P-Liganden und den entsprechenden Molybdänkomplexen.

Der erste Teil beschäftigt sich mit NP₂-Liganden, wobei drei literaturbekannte Liganden (*N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin, Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin und Bis(diphenylphosphinopropyl)amin) verwendet wurden, um Molybdänkomplexe darzustellen. Des Weiteren konnten zwei neue Ligandensysteme (PhNprP₂ und BnprPNP) entwickelt werden, mit denen ebenfalls Molybdänkomplexe hergestellt wurden. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Koordination der Liganden auf der Mo(III)-Stufe gelegt und diese mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Es konnten mehrere Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe dargestellt werden, aber immer im Gemisch mit Bis(distickstoff)-Komplexen.

Im zweiten Teil werden zwei neue NP₃-Liganden und die entsprechenden Molybdän(0)-Komplexe vorgestellt. Von besonderem Interesse sind dabei die verschiedenen Geometrien der Propyl-verbrückten Phosphinen. So wurde der literaturbekannte Komplex [Mo(N₂)₂(NP₃)] (NP₃ = N(CH₂CH₂PPh₂)₃) mit dem neuen Komplex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (prNP₃ = N(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₃) verglichen. Des Weiteren konnte ein unsymmetrischer NP₃-Ligand (prPNetP₂) synthetisiert werden, bei der Koordination an einen Molybdän(III)-Präkursor gibt es zwei mögliche Isomere. Durch die Reduktion zum Molybdän(0)-Komplex sind theoretisch neun Isomere möglich, davon könnten aber nur fünf entstehen. Tatsächlich werden aber nur drei Isomere gebildet, die durch DFT-Rechnungen bestimmt wurden.

Im letzten Abschnitt sollte aufgrund der Erkenntnisse und Ergebnisse aus den vorausgehenden Abschnitten ein NP₄-Ligand entwickelt werden, der als fünfzähliger Ligand am Molybdänzentrum dienen soll. Von einem solchen Pentapodliganden wird sich die Lösung der Probleme im Chatt-Zyklus erhofft.

Abstract

The present PhD thesis deals with the synthesis and characterization of N, P ligands and the corresponding molybdenum complexes.

The first part is concerned with the NP₂ ligands (*N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamine, Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amine und Bis(diphenylphosphinopropyl)amine), in which three literature known ligands were used to produce molybdenum complexes. Furthermore, two new ligand systems (PhNprP₂ and BnprPNP) could be developed, with whom also molybdenum complexes were prepared. Special attention is laid on the coordination of the ligands on the Mo(III)-stage and these were studied by EPR spectroscopy. There could be shown several molybdenum(0)-mono(dinitrogen) complexes, but always mixed with bis (dinitrogen) complexes.

In the second part, two new NP₃ ligands and the corresponding molybdenum(0) complexes are presented. Of special interest here are the different geometries of the propyl-bridged phosphines. Thus, the literature known complex [Mo(N₂)₂(NP₃)] (NP₃ = N(CH₂CH₂PPh₂)₃) was compared with the new complex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (prNP₃ = N(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₃). Furthermore, an asymmetric NP₃ ligand (prPNetP₂) could be synthesized, upon the coordination to the molybdenum(III) precursor two isomers are possible. By the reduction to molybdenum(0) complex theoretically nine isomers are possible, but only five of them could arise. In fact, only three isomers are formed, which were determined by DFT calculations.

In the last section a NP₄ ligand should be developed based on the insights and results from the previous sections, to serve as a pentadentate ligand at the molybdenum center. From such a pentadentate ligand, the solution of the problems in the Chatt cycle is expected.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. GRUNDLAGEN	6
2.1. Das Haber-Bosch-Verfahren	6
2.2. Biologische Stickstofffixierung	9
2.3. Synthetische Stickstofffixierung	18
2.3.1. Chatt-Zyklus.....	20
2.3.2. Schrock-Zyklus	22
2.3.3. Nishibayashi-Zyklus.....	23
2.3.4. Eisenkomplexe	26
3. MOLYBDÄNKOMPLEXE MIT NP₂-LIGANDEN	28
3.1. Syntheseplanung.....	32
3.2. Synthesen	37
3.2.1. <i>N,N</i> -Bis[2-(<i>p</i> -toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (18)	37
3.2.2. <i>N,N</i> -Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (10) (PhNetP ₂).....	39
3.2.3. <i>N</i> -Phenyldipropanolamin (21)	41
3.2.4. <i>N,N</i> -Bis[3-(<i>p</i> -toluolsulfonyl)propyl]benzamin (36)	43
3.2.5. <i>N,N</i> -Bis[3-(methansulfonyl)propyl]benzamin (22)	45
3.2.6. <i>N,N</i> -Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin (11) (PhNprP ₂)	47
3.2.7. Di(2-bromophenyl)amin (15).....	49
3.2.8. Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (12) (Ph ₂ NHP ₂).....	51
3.2.9. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (26).....	53
3.2.10. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion- <i>N</i> -diethylamid (28)	55
3.2.11. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion- <i>N</i> -diethylamin (29)	57
3.2.12. 1,1-Bis(hydroxymethyl)propion- <i>N</i> -diethylamin (30).....	59
3.2.13. Bis(diphenylphosphinopropyl)amin (7) (prPNHP)	61
3.2.14. prPNHP·HCl (24).....	61
3.2.15. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamid (31)	62

3.2.16. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (32) (BnprPNP).....	64
3.2.17. [MoBr ₃ (thf) ₃] (39)	66
3.2.18. [Mo(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₃)] (40).....	67
3.2.19. [MoI ₃ (thf) ₃] (41).....	68
3.2.20. [MoCl ₃ (PhNetP ₂)] (42)	69
3.2.21. [MoBr ₃ (PhNetP ₂)] (44).....	70
3.2.22. [MoI ₃ (PhNetP ₂)] (45).....	71
3.2.23. [MoCl ₃ (PhNprP ₂)] (46).....	72
3.2.24. [MoI ₃ (PhNprP ₂)] (47)	73
3.2.25. [MoCl ₃ (Ph ₂ NHP ₂)] (48).....	74
3.2.26. [MoI ₃ (Ph ₂ NHP ₂)] (49).....	75
3.2.27. [MoCl ₃ (prPNHP)] (50).....	76
3.2.28. [MoBr ₃ (prPNHP)] (51).....	77
3.2.29. [MoCl ₃ BnprPNP] (52)	78
3.2.30. [MoBr ₃ BnprPNP] (53).....	79
3.2.31. [Mo(N ₂)(dppm)(PhNetP ₂)] (54) und [Mo(N ₂) ₂ (dppm)(PhNetP ₂)] (55)	80
3.2.32. [Mo(N ₂)(dppm)(PhNetP ₂)] (54) und [Mo(N ₂) ₂ (dppm)(PhNetP ₂)] (55)	82
3.2.33. [Mo(N ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)] (56) und [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(PhNetP ₂)] (57)	84
3.2.34. [Mo(N ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)] (56) und [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(PhNetP ₂)] (57)	86
3.2.35. [Mo(N ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)] (56) und [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(PhNetP ₂)] (57)	88
3.2.36. [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(PhNprP ₂)] (58).....	90
3.2.37. [Mo(N ₂)(dmpm)(PhNprP ₂)] (59) und [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(PhNprP ₂)] (60)....	91
3.2.38. Versuchte Darstellung von [Mo(N ₂) ₂ (PMePh ₂)(PhNprP ₂)] (61).....	93
3.2.39. Versuchte Darstellung von [Mo(N ₂) ₂ (PMePh ₂)(PhNprP ₂)] (61).....	94
3.2.40. Versuchte Darstellung von [Mo(N ₂)(dmpm)(Ph ₂ NHP ₂)] (62)	95
3.2.41. [Mo(N ₂)(dmpm)(BnprPNP)] (34) und [Mo(N ₂) ₂ (dmpm)(BnprPNP)] (35)..	96
3.2.42. [Mo(N ₂) ₂ (PMePh ₂)(BnprPNP)] (33).....	98
3.2.43. Versuchte Protonierung von [Mo(N ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)] (56) zu [Mo(NNH ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)](OTf) ₂ (63)	100
3.2.44. [Mo(NNAIme ₃)(dmpm)(PhNetP ₂)] (64).....	101
3.3. Ergebnisse und Diskussion.....	102
3.3.1. Syntheschema I.....	102
3.3.2. Synthese von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (12).....	122

3.3.3. Syntheschema II	125
3.4. Zusammenfassung	138
4. MOLYBDÄNKOMPLEXE MIT NP₃-LIGANDEN	141
4.1. Syntheseplanung.....	145
4.2. Synthesen.....	149
4.2.1. Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amino-3-chloropropan-1-on (85)	149
4.2.2. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (72)	150
4.2.3. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphino- propionsäureamid (73).....	152
4.2.4. Tris(3-diphenylphosphinopropyl)amin (prNP ₃) (65).....	154
4.2.5. Versuchte Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3- chloroessigsäureamid (86)	156
4.2.6. Dipropanolamin(80)	157
4.2.7. Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy- <i>N</i> -ethylamin (82).....	158
4.2.8. Di(3-methansulfonylpropyl)-2-methansulfonyl- <i>N</i> -ethylamin (83).....	159
4.2.9. Versuchte Darstellung von Di(3-diphenylphosphinopropyl)-2- diphenylphosphino- <i>N</i> -ethylamin (prP ₂ NetP) (66).....	161
4.2.10. Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy- <i>N</i> -propylamin (76).....	162
4.2.11. Di(2-methansulfonylethyl)-3-methansulfonyl- <i>N</i> -propylamin (77).....	164
4.2.12. Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino- <i>N</i> -propylamin (prPNetP ₂) (67).....	166
4.2.13. [MoCl ₃ (prNP ₃)] (88).....	168
4.2.14. [MoI ₃ (prNP ₃)] (89)	169
4.2.15. [MoCl ₃ (prPNetP ₂)] (90)	170
4.2.16. [MoI ₃ (prPNetP ₂)] (91).....	171
4.2.17. [Mo(N ₂) ₂ (prNP ₃)] (74).....	172
4.2.18. [Mo(N ₂) ₂ (prPNetP ₂)] (78)	173
4.2.19. Versuchte Protonierung von [Mo(N ₂) ₂ (prNP ₃)] (74) zu [Mo(OTf)(NNH ₂)(prNP ₃)](OTf) ₂ (92).....	175
4.2.20. Versuchte Darstellung von [Mo(NNAIme ₃) ₂ (prNP ₃)] (93)	176
4.3. Ergebnisse und Diskussion	177

4.3.1. Syntheschema I.....	179
4.3.2. Syntheschema II.....	194
4.4. Zusammenfassung	208
5. MOLYBDÄNKOMPLEXE MIT NP₄-LIGANDEN.....	210
5.1. Syntheseplanung	216
5.2. Synthesen.....	220
5.2.1. Diphenylphosphinoboran (110)	220
5.2.2. Diethylphosphinoboran (111)	221
5.2.3. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (102).....	222
5.2.4. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)- <i>P,P'</i> -bis(boran)-2,2-bis(hydroxy- methyl)propylamin (103).....	224
5.2.5. Versuchte Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)- <i>P,P'</i> -bis- (boran)-2,2-bis(tosylmethyl)propylamin (112).....	226
5.2.6. Versuchte Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)- <i>P,P'</i> -bis- (boran)-2,2-bis(mesylmethyl)propylamin (113).....	227
5.2.7. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (107)	228
5.2.8. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)- <i>P,P'</i> - bis(boran)propylamid (108)	230
5.2.9. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)- <i>P,P'</i> -bis(boran)-2,2-bis(diethyl- phosphinomethyl)- <i>P,P'</i> -bis(boran)propylamin (104).....	232
5.2.10. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino- methyl)propylamin (105).....	234
5.2.11. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamin (109)	236
5.2.12. Versuchte Darstellung von <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2- bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (105).....	238
5.2.13. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)- <i>P,P'</i> -bis(boran)-2,2-bis(diethyl- phosphinomethyl)- <i>P,P'</i> -bis(boran)propylamin (104).....	239
5.2.14. <i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino- methyl)propylamin (105).....	241

5.3. Ergebnisse und Diskussion	243
5.3.1. Syntheschema I	244
5.3.2. Syntheschema II (Route a)	247
5.3.3. Syntheschema II (Route b)	257
5.4. Zusammenfassung und Ausblick	265
5.4.1. Zusammenfassung	265
5.4.2. Ausblick	266
6. PHOSPHIN-LIGAND ALS MODELLSYSTEM	269
6.1. Syntheseplanung	270
6.2. Synthesen	271
6.2.1. Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester- <i>P,P'</i> -bis(boran) (114)	271
6.2.2. Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester (115)	273
6.2.3. 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propyl(diphenylphosphanyl)- <i>P</i> -(boran) (116)	275
6.3. Ergebnisse und Diskussion	277
6.4. Zusammenfassung	279
7. METHODEN UND GERÄTE	280
7.1. Allgemein	280
7.2. Schwingungsspektroskopie	280
7.3. NMR-Spektroskopie	280
7.4. Elementaranalyse	281
7.5. EPR-Spektroskopie	281
7.6. DFT-Rechnungen	281
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	282
LITERATUR	286
ANHANG	293

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Stickstoff (N_2) ist eines der wichtigsten Bauelemente aller Lebewesen. So ist er Bestandteil von Proteinen, der DNA und auch von allen Enzymen, die den pflanzlichen, tierischen und menschlichen Stoffwechsel steuern. Die Erdatmosphäre besteht zu 78 % aus molekularem Stickstoff, aber nur eine geringe Anzahl von Mikroorganismen kann ihn sich direkt zunutze machen. Für die meisten anderen Lebewesen ist der Stickstoff aus der Luft aufgrund seiner starken N-N-Dreifachbindung nicht unmittelbar bioverfügbar.

Im natürlichen Stickstoffkreislauf wandeln bestimmte Mikroorganismen Stickstoffverbindungen in Formen um, die von Pflanzen benötigt bzw. aufgenommen werden können. Durch Mikroorganismen, die zur Stickstofffixierung befähigt sind, wird der molekulare Stickstoff in Form von Ammonium (NH_4^+) in den Stickstoffkreislauf eingebracht (Abb.1.1). Danach erfolgt die Nitrifizierung zu Nitraten (NO_3^-) oder Nitriten (NO_2^-). Stickstoff assimilierende Pflanzen können aus diesen Stickstoffderivaten stickstoffhaltige Biomasse aufbauen und die Destruenten können den organischen Stickstoff aus der Biomasse wieder in Ammonium umwandeln. Unter anaeroben Bedingungen können einige Bakterien Nitrate und Nitrite als Oxidationsmittel verwenden (Denitrifizierung), wodurch wieder Stickstoff entsteht.^[1]

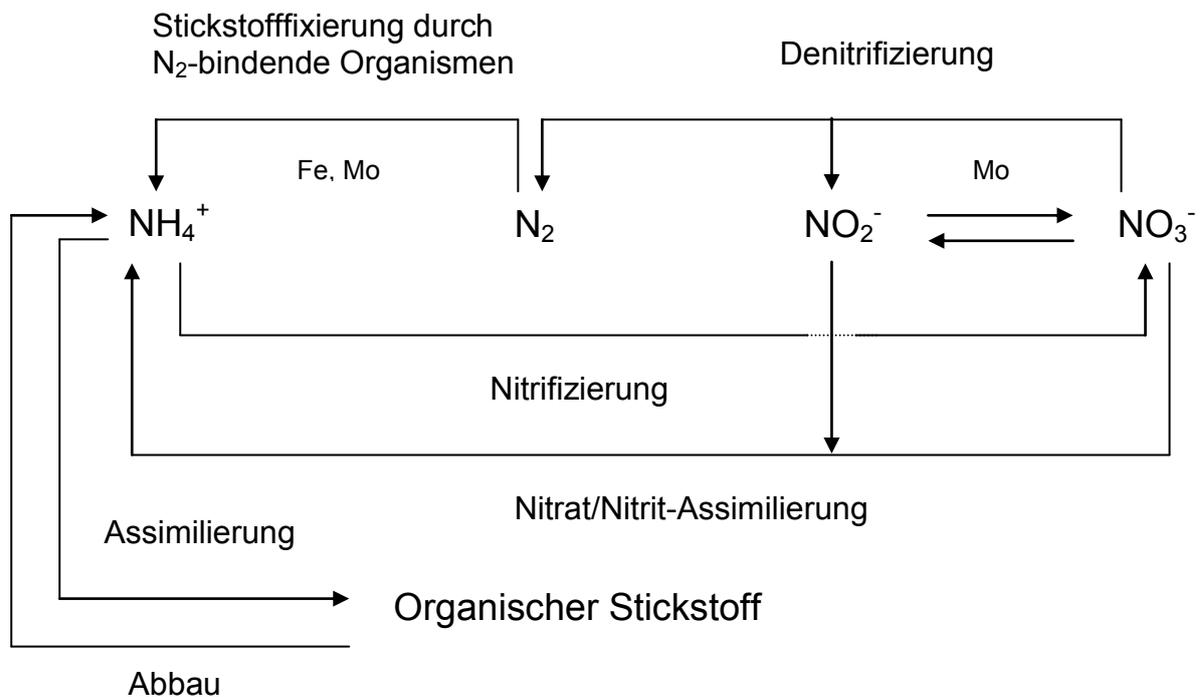


Abb. 1.1: Darstellung des chemischen Stickstoffkreislaufs.^[1]

Des Weiteren wird in der Natur, mit Hilfe des Enzyms Nitrogenase bei Raumtemp. und Normaldruck, aus Stickstoff Ammoniak hergestellt. Zur strukturellen Untersuchung der Reduktionsschritte ist die Nitrogenase aufgrund ihrer Größe aber nicht gut geeignet. Da aber bekannt ist, dass die Nitrogenase als aktives Zentrum einen FeMo-Cofaktor enthält, wird nach Verbindungen dieser Elemente gesucht, die für die Nitrogenase als Modellsysteme dienen können.

Die technische Stickstofffixierung wird nach dem Haber-Bosch-Verfahren durchgeführt. Dabei wird das mengenmäßig bedeutendste Produkt der chemischen Industrie, Ammoniak, mit 130 Millionen Tonnen pro Jahr (90 % davon wird für die landwirtschaftliche Düngung verwendet) hergestellt. Daher entfallen 3 % des Weltenergieverbrauchs auf das Haber-Bosch-Verfahren.^[2] Dieses Verfahren benötigt hohe Drücke und Temperaturen sowie Katalysatoren, um die besonders stabile N-N-Dreifachbindung zu spalten, die die Reaktion kinetisch hemmt. Bei den Katalysatoren handelt es sich um Eisen-Katalysatoren, an denen die Reaktion abläuft. Da die Reaktion, wie bei der Nitrogenase, am Eisen abläuft, wird auch hier versucht den Mechanismus über Modellsysteme nachvollziehbar zu machen.

Um den Mechanismus der Nitrogenase zu verstehen, gibt es verschiedene Modellsysteme, dabei sind aber besonders zwei Systeme hervorzuheben. Zum einen der Schrock-Zyklus, bei dem ein Mo(III)-Komplex mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Triamidoamin-Liganden verwendet wird. Bei diesem System konnte Ammoniak in einer Ausbeute von 66 % erhalten werden, wobei der Zyklus sechsmal bei Raumtemp. und Normaldruck durchlaufen wird. Ein Problem des Schrocksystems besteht in der Ligandenprotonierung durch die verwendete Säure und der damit verbundenen Zersetzung des Komplexes. Zum anderen gibt es noch den Chatt-Zyklus, hier werden Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexe mit zweizähligen Phosphinliganden verwendet. Bei dem Zyklus kommt es zu einer schrittweisen Protonierung und Reduktion des Distickstoff-Liganden und so zur Erzeugung von Ammoniak, allerdings nicht katalytisch.

Ein Problem des Chatt-Zyklus liegt auch darin, dass nur zwei Moleküle Ammoniak erzeugt werden trotz der vier Stickstoffatome im Bis(distickstoff)-Komplex. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Phosphin-Metall-Bindung bei den Mo/W(IV)-Intermediaten instabil wird. Dies kann zum Abbruch des Zyklus führen, da keine nullwertigen Komplexe regeneriert werden können, aufgrund von irreversibler

Substitution (z. B. Lösungsmittel).^[3] Außerdem kommt es zu Nebenreaktionen der Intermediate, die zur Herabsetzung der Gesamteffizienz des Chatt-Zyklus führen, bzw. den Katalysator teilweise zerstören. Aus diesem Grund wird versucht Modellsysteme zu entwickeln, die diese Nebenreaktionen verhindern.

In dieser Arbeit werden verschiedene Systeme dargestellt, um den Problemen im Chatt-Zyklus entgegen zu wirken. Eine Möglichkeit die Disproportionierung zu verhindern ist die *trans*-ständige Koordinationsstelle zum Distickstoff durch ein Donoratom eines tripodalen (dreizähligen) Liganden abzusättigen und damit die Koordination der konjugierten Base in *trans*-Position zu verhindern. Dieses Thema wird in Kapitel 3 dieser Arbeit besprochen, dabei werden verschiedene NP₂-Liganden zur Komplexsynthese verwendet. Es wird ein besonderes Augenmerk auf die Geometrie der Liganden und der damit verbundenen Koordination am Komplex gelegt. In diesem Arbeitskreis wurden bereits verschiedene Tripodliganden mit Phosphenen als Donoratom synthetisiert und verwendet um Mono(distickstoff)-Komplexe herzustellen. So wurde von Jan Krahmer ein literaturbekannter Tripodligand verwendet, um damit zwei Mono(distickstoff)-Komplexe mit verschiedenen Coliganden [Mo(N₂)(tdppme)(diphos)] (diphos = dmpm, dppm) herzustellen.^[4, 5] Um eine noch bessere Aktivierung des N₂-Liganden zu erreichen wurde von Ludger Sönksen ein Tripodligand mit zwei Arylphosphenen und einem Alkylphosphin synthetisiert und damit wurde der Distickstoff-Komplex [Mo(N₂)(trpd-1)(dmpm)] erhalten.^[6] Außerdem wurde von Henning Broda noch ein Silicium zentrierter Tripodligand mit drei Alkylphosphenen entwickelt, dieser führte mit verschiedenen Coliganden zu zwei noch besser aktivierten Mono(distickstoff)-Komplexen [Mo(N₂)(SiP₃)(diphos)] (diphos = dppm, dmpm).^[7]

Um eine stabilere Ligandenumgebung zu erhalten, ist die Koordination von multidentaten Liganden von großem Interesse. Römer *et al.* konnten erstmals einkernige Mo(0)- und Wo(0)-Bis(distickstoff)-Komplexe mit einem linearen, zyklischen tetradentaten Phosphinliganden herstellen.^[8, 9] In Kapitel 4 werden deshalb tetradentate Liganden vorgestellt, die eine Stabilisierung bei höheren Oxidationsstufen zur Folge haben sollen. Es werden sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Liganden und die damit hergestellten Komplexe dargestellt.

Um alle Probleme gleichzeitig zu beseitigen, wäre ein pentapodaler Ligand die Lösung, dabei wird die *trans*-Position abgesättigt und es würde sich günstig auf die

Stabilität bei hohen Oxidationsstufen auswirken, da ein solcher Ligand schwieriger zu substituieren ist. Es gibt dabei verschiedene Möglichkeiten, in diesem Arbeitskreis werden zwei davon verfolgt, zum einen ein P_5 -Ligand und zum anderen ein NP_4 -Ligand. Phosphine in *trans*-Position zum N_2 -Liganden sind nicht so gut geeignet, da die π -Rückbindung Elektronendichte vom Metall abzieht, welche jedoch für die Rückbindung zum N_2 -Liganden benötigt wird. Der N_2 -Ligand erfährt dadurch nur eine geringe Aktivierung. N-Donoratome in *trans*-Position führen zwar zu einer höheren Aktivierung des N_2 -Liganden, können aber auch deswegen leichter substituiert werden, was zur Bildung von Bis(distickstoff)-Komplexen führt. Deshalb muss dieser pentapodale Ligand eine tripodale Einheit besitzen, die dafür sorgt, dass das N-Donoratom in *trans*-Position zum N_2 -Liganden bindet und über eine Kohlenwasserstoffbrücke koordiniert, die entsprechend kurz ist, um eine meridionale Geometrie zu verhindern und eine faciale zu erzwingen, damit alle fünf Donoratome binden können.

Um die Vor- und Nachteile von Aminen besser verstehen zu können, wird in diesem Abschnitt allgemein auf Amine eingegangen.

Grundsätzlich sind Amine organische Derivate des Ammoniaks, bei dem ein, zwei oder alle drei Wasserstoff-Atome durch Alkyl- oder Aryl-Gruppen ersetzt werden.^[10] Es handelt sich dabei um schwache Basen, wobei sich die Basizität kaum durch den Austausch der H-Atome ändert. Des Weiteren sind Amine starke Nucleophile. Bei aromatischen Aminen wird die Elektronendichte am N-Atom erniedrigt und im aromatischen Ring erhöht, was Vorteile bei der Koordination bringen kann.^[11] In dieser Arbeit werden die Amine häufig aus Amiden hergestellt, durch die Reduktion mit $LiAlH_4$. Amide sind stabiler als Amine, aufgrund des Doppelbindungscharakters (Abb. 1.2).

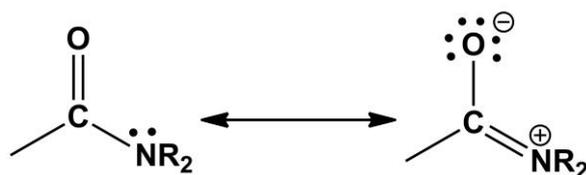


Abb. 1.2: Bipolare Grenzformel von Amiden.^[11]

Amine sind harte Lewis-Basen, was ein Nachteil bei der Koordination an Molybdän(0)-Komplexe darstellt, da Molybdän(0) eine weiche Lewis-Säure ist. Laut HSAB-Prinzip führt diese Kombination zu keinen stabilen Verbindungen. Da-

hingegen sollte es auf Mo(III)-Stufe stabile Komplexe geben, wobei das N-Atom bindet, weil Molybdän(III) eine harte Lewis-Säure ist. Amine sind außerdem schwache σ -Donoren (Abb. 1.3) und sehr schwache π -Akzeptoren. Diese Eigenschaften sind im Bereich der Stickstofffixierung gewünscht, da dies einen geeigneten *trans*-Liganden zum N_2 ausmacht. Ein Nachteil ist aber die schwache π -Akzeptoreigenschaft, da es so zu keiner Rückbindung kommt und so das N-Atom nicht stark genug bindet.

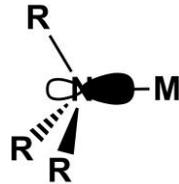


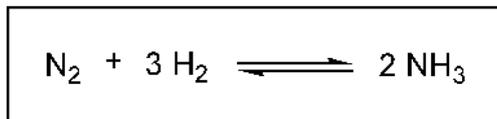
Abb. 1.3: σ -Metall-Ligand-Bindung eines koordinierten Amins.^[12]

Starke σ -Donoren sind nur in äquatorialer Ebene in Form von Alkylphosphinen gewünscht, da so Elektronendichte zum Metall doniert und die Mo- N_2 -Rückbindung verstärkt wird. Diese Kombination von Aminen und Alkylphosphinen sollte zu einer guten Aktivierung des N_2 -Liganden und zur Schwächung der $N\equiv N$ -Bindung führen, was mit einem Pentapod-Liganden verwirklicht werden soll. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Herstellung eines solchen Pentapodliganden.

2. Grundlagen

2.1 Das Haber-Bosch-Verfahren

Ammoniak (NH₃) wird heute nahezu ausschließlich durch direkte Synthese von Stickstoff und Wasserstoff nach dem Prinzip des Haber-Bosch-Verfahrens gewonnen. Das von Fritz Haber 1908 entwickelte und von Carl Bosch 1913 bei BASF industriell umgesetzte Verfahren läuft, nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Die Umsetzung bedarf aufgrund der hohen Dissoziationsenthalpie ($\Delta H = 941 \text{ kJ/mol}$) des N₂-Moleküls energetischer Aktivierung z. B. in Form von erhöhter Temperatur.^[13] Da es sich bei der Synthese um eine exotherme Reaktion handelt, wird durch eine thermische Anregung die Gleichgewichtslage mit steigender Temperatur auf die Eduktseite verschoben, wodurch es zu einer niedrigeren Ausbeute kommt. Diesem kann durch Ausnutzung des Prinzips von Le Chatelier durch Druckerhöhung (200 - 300 bar) entgegengewirkt werden, da die volumen-ärmere Produktseite begünstigt wird. Des Weiteren wurden Katalysatoren (Eisen, Ruthenium, Osmium, Uran und Cobalt-Molybdän)^[14] entwickelt, mit denen bei Reaktionstemperaturen um 400 °C technisch verwertbare Ausbeuten erzielt werden.^[13] Dabei hat sich Eisen, aufgrund seiner Robustheit und der geringen Kosten, für die industrielle Anwendung herauskristallisiert. Der von Mittasch 1910 entwickelte Eisenkatalysator ist der am häufigsten verwendete.^[14] Das Ausgangsmaterial ist dabei Magnetit (Fe₃O₄), das unter den Reaktionsbedingungen zu metallischen Eisen (10 nm) reduziert wird.^[15] Des Weiteren sind noch Promotoren in geringen Anteilen zugesetzt, sie erhöhen die Aktivität der α -Fe(111)-Oberfläche. Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Calciumoxid (CaO) dienen als strukturelle Promotoren, sie verhindern bei den hohen Temperaturen das Zusammensintern der Eisenpartikel indem sie eine Art Fachwerk zwischen ihnen ausbilden.^[15, 16] Die Wahrscheinlichkeit, dass auf der Oberfläche N₂ zu NH₃ umgesetzt wird, beträgt nur 10⁻⁶, daher wird noch ein elektronischer Promoter benötigt um die Reaktionswahrscheinlichkeit zu erhöhen.^[16] Diese Funktion übernimmt Kalium (mit Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1) mit einer

Gesamtkonzentration von nur 0.5 %, es wird aber zwischen 30 – 50 % der Eisenoberfläche bedeckt.^[15, 16]

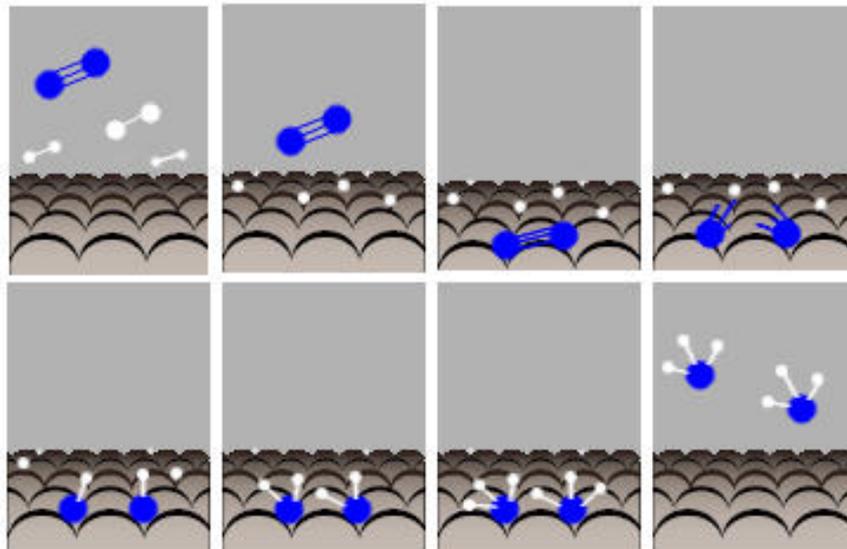


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Haber-Bosch-Verfahrens.^[17]

Diese heterogen katalysierte Reaktion läuft nach folgenden Schritten ab (Abb. 2.1): Als erstes werden die N₂-Moleküle nicht-dissoziativ chemisorbiert, diese Kupplung an die Oberfläche führt zur dissoziativen Chemisorption (Bindungsspaltung), dies ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt mit einer sehr hohen Aktivierungsbarriere, die durch den Kalium-Promoter erniedrigt wird. Es kommt dann zu Oberflächen-Reaktionen mit Wasserstoff und dann zur Desorption von Ammoniak.^[16] Diese Schritte können auch dem Energiediagramm in Abb. 2.2 entnommen werden. Das Diagramm zeigt auch, dass durch die Bildung der adsorbierten N- und H-Atome Energie gewonnen wird.^[16]

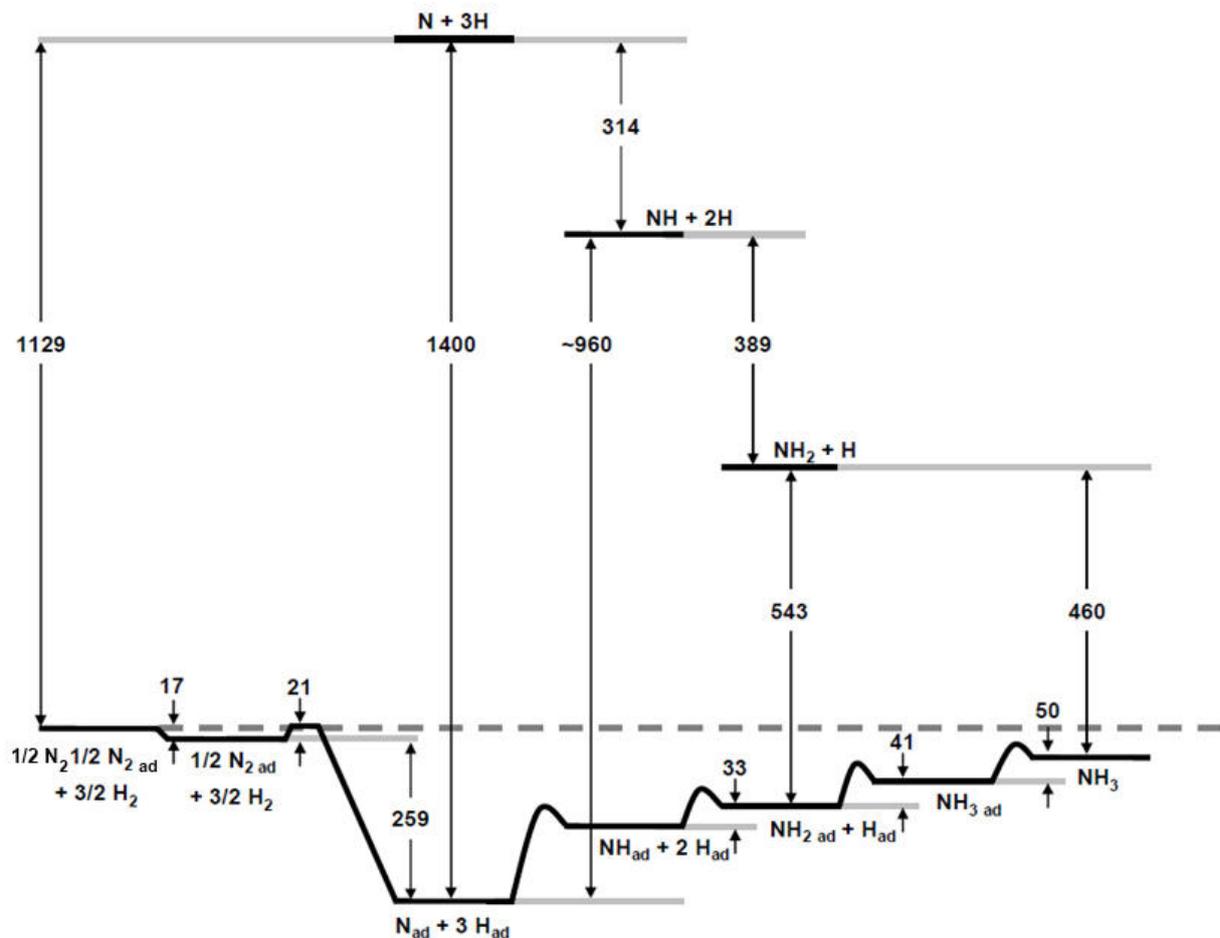


Abb. 2.2: Schematisches Energiediagramm für die Elementarschritte der katalytischen Ammoniak-Synthese (Energiewerte in kJ/mol).^[16]

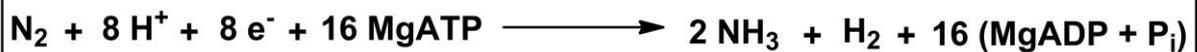
Dabei sind Ertl *et al.* davon ausgegangen, dass sich Oberflächennitride der ungefähren Zusammensetzung Fe_2N und metastabiles $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ bilden.^[18] Neuere Forschungen zeigen, dass keine Volumen-Eisennitride gebildet werden, d. h., es werden keine Stickstoffatome in das Volumen des Katalysators eingebaut. Stattdessen ergibt sich eine Fe-N-Oberflächenphase mit 0.8 - 0.96 Monolagen. Das $\alpha\text{-Fe}$ stellt nur das Gerüst bei der Oberflächenphasenbildung, durch die Materialeffekte wird die $\alpha\text{-Fe}$ -Phase kinetisch stabilisiert.^[19]

Auf diese Weise hergestelltes Ammoniak ist die Basis nahezu aller technisch hergestellten Stickstoffverbindungen wie Salpetersäure, Harnstoff, Soda, Düngemittel, Blausäure, Chemiefasern, Farbstoffen, Sprengstoffen und vielen anderen.^[13]

2.2 Biologische Stickstofffixierung

Nur wenige Prokaryonten – einige Aerobier (z. B. *Azotobacter*) und einige Anaerobier (z. B. *Clostridium*) – können Stickstoff fixieren.^[20] Außerdem gibt es noch Bakterien, die als Symbionten (z. B. *Rhizobium*) von einem Wirt (Hülsengewächse) abhängig sind, um Stickstoff zu fixieren.

Aufgrund der hohen Stabilität der N-N-Dreifachbindung und der Notwendigkeit für biologische Systeme unter ambienten Bedingungen die Bindung zu spalten, wird ein effektiver Katalysator benötigt, der in Form des Enzymsystems Nitrogenase vorliegt. Die Reaktionsgleichung für die Nitrogenase lautet wie folgt:^[21]



Dieser Prozess ist mit 180 kcal/mol^[22] extrem energieaufwendig und immer von der Entstehung von Wasserstoff begleitet. Die Nitrogenase produziert dabei über 100 Millionen Tonnen pro Jahr an Ammoniak.^[23]

Die Nitrogenase besteht aus zwei separaten Proteinen, der Dinitrogenase (MoFe-Protein) und der Dinitrogenasereduktase (Fe-Protein). Die Stickstofffixierung in der Dinitrogenase wird durch Sauerstoff gehemmt. Das Enzym wird vor dem Angriff des Sauerstoffs, durch Atmung, Produktion von Sauerstoff zurückhaltenden Schleim oder durch Abtrennung der Stickstofffixierung in spezialisierte Zellen, geschützt. Das Bakterium *Azotobacter vinelandii*, aus dem die erste Kristallstruktur der Nitrogenase 1992 mit einer Auflösung von 1.6 Å bestimmt wurde,^[24] bedient sich z. B. der Schleimbildung zum Schutz vor Sauerstoff (Abb. 2.3).^[20]

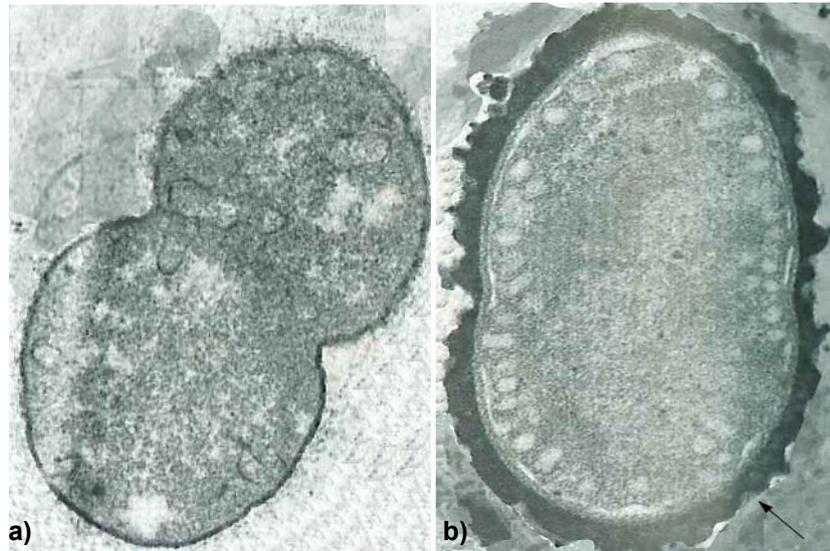


Abb. 2.3: Induktion der Schleimbildung durch molekularen Sauerstoff in stickstofffixierenden Zellen von *Azotobacter vinelandii* a) ohne Sauerstoff gewachsen, b) Zellen, die mit Luftkontakt gewachsen sind (Pfeil zeigt auf Schleimhülle).^[20]

Die Nitrogenase (Abb. 2.4) besteht aus zwei Metallprotein-Komponenten, einem Fe- und einem MoFe-Protein.

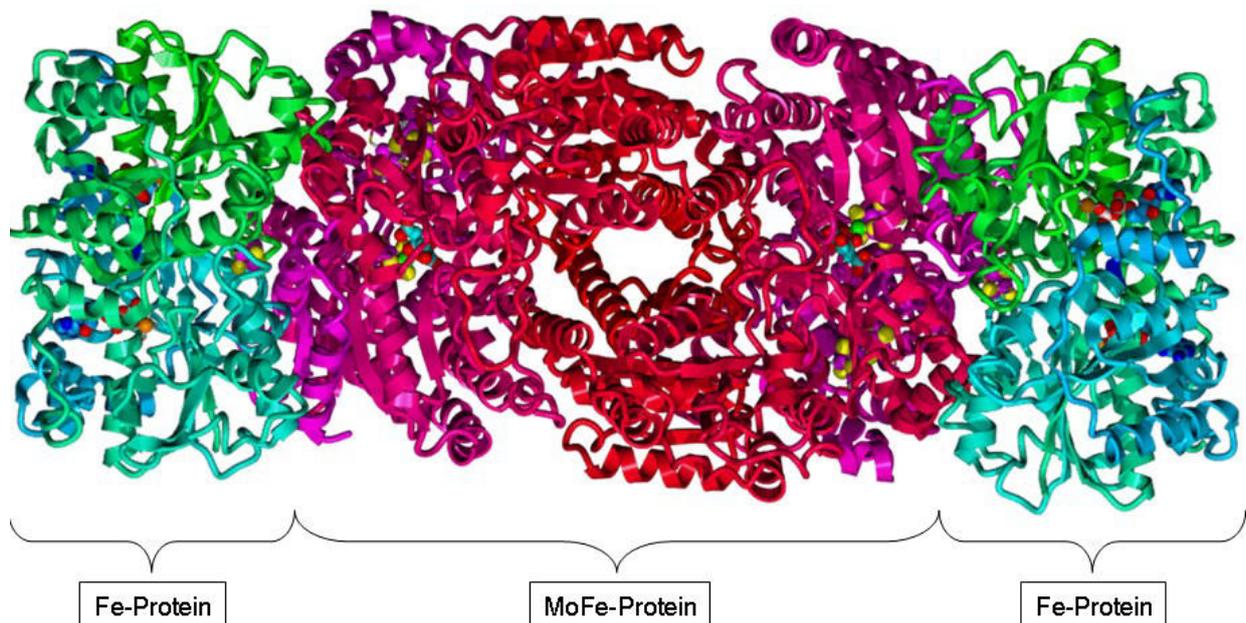


Abb. 2.4: Nitrogenase-Komplex von dem Bakterium *Azotobacter vinelandii*.^[25] (pdb: 3U7Q, 1FP6).

Das Fe-Protein (grün-blau) mit zwei Untereinheiten (γ_2 -Homodimer) ist eine Nitrogenasereduktase, sie besitzt einen Fe_4S_4 -Cluster und zwei Bindungsstellen für ADP bzw. ATP. Das MoFe-Protein (rot-pink) enthält zwei P-Cluster [Fe_8S_7] und zwei

FeMo-Cofaktoren (Abb. 2.5), die das aktive Zentrum darstellen. Die Proteinketten können in zwei α - und zwei β -Untereinheiten unterschieden werden ($\alpha_2\beta_2$ -Heterotetramer).^[21]

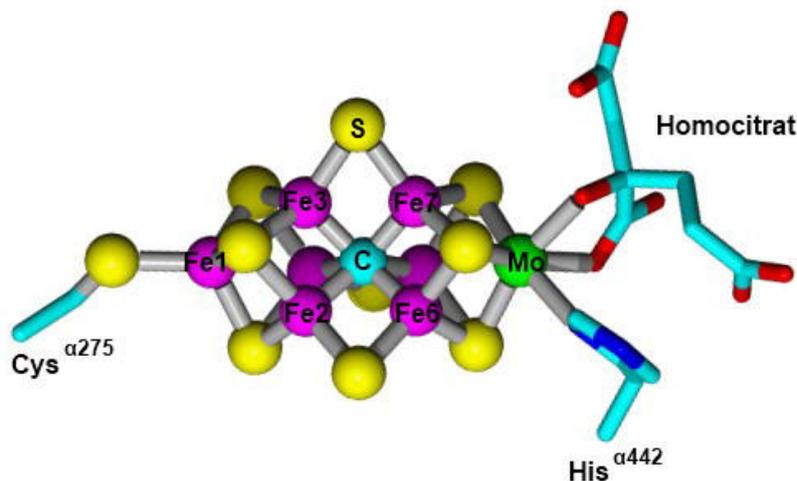


Abb. 2.5: FeMo-Cofaktor mit einem Cystein, Histidin und Homocitratmolekül.^[25, 26, 27] (pdb: 3U7Q).

Der FeMo-Cofaktor besteht aus zwei Cubanfragmenten der Stöchiometrie $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ und $[\text{MoFe}_3\text{S}_3]$, die über drei μ_2 -Sulfide und ein μ_6 -Carbid verbrückt sind.^[27] An das Molybdänatom ist ein Histidin und ein Homocitratmolekül über eine Hydroxid- und eine Carboxylat-Gruppe koordiniert. An das endständige Eisen (Fe1) ist Cystein gebunden. Bis 2011 war die Identität des im Zentrum sitzenden Atoms noch nicht geklärt. Es war aus der Kristallstruktur (1.16 Å) von Einsle *et al.* aus dem Jahr 2002 bekannt, dass es sich um ein „leicht-Atom“, wie C, N oder O handeln musste.^[28] Im Jahr 2011 gab es gleich zwei Veröffentlichungen zu diesem Thema. Zum einen von Spatzal *et al.* mit einer neuen Kristallstruktur der Nitrogenase mit einer Auflösung von 1.0 Å, mit Elektronendichte-Messungen, Isotopen-Markierungen und ESEEM-Messungen, mit deren Hilfe das Zentralatom als Carbide (C^{4-}) identifiziert wurde.^[25] Zum anderen von Lancaster *et al.*, hier wurden $\text{Fe K}\beta$ XES und DFT Rechnungen an der Nitrogenase und dem FeMo-Cofaktor durchgeführt, die das Atom ebenfalls als C^{4-} -Spezies identifizierten.^[26]

Dies warf die Frage auf, welche Funktion dem Carbide zukommt. Die Arbeitsgruppe um Ribbe kam zu dem Schluss, dass es nicht ausgetauscht und nicht als Substrat verwendet wird.^[27] Es dient anscheinend zur Stabilisierung der Struktur des Cofaktors und sorgt für eine gewisse „Starrheit“ des Metall-Schwefel-Kerns durch die symmetrische Koordination an die sechs Fe-Atome. Es sind aber noch viele

Untersuchungen nötig um z. B. zu klären, ob das Carbid nicht eine Variation der Fe-C-Bindungslängen während des Substrat-Umsatzes zulässt oder vielleicht auch andere Funktionen hat.^[27] Des Weiteren hat sich Ribbe *et al.* damit beschäftigt, wie das C⁴⁻ in den FeMo-Cofaktor gelangt. Durch Radiomarkierungsexperimente mit ¹⁴C zeigte sich, dass das Carbid aus einer Methylgruppe von S-Adenosylmethionin (SAM) stammt und durch das Protein NifB eingebaut wird.

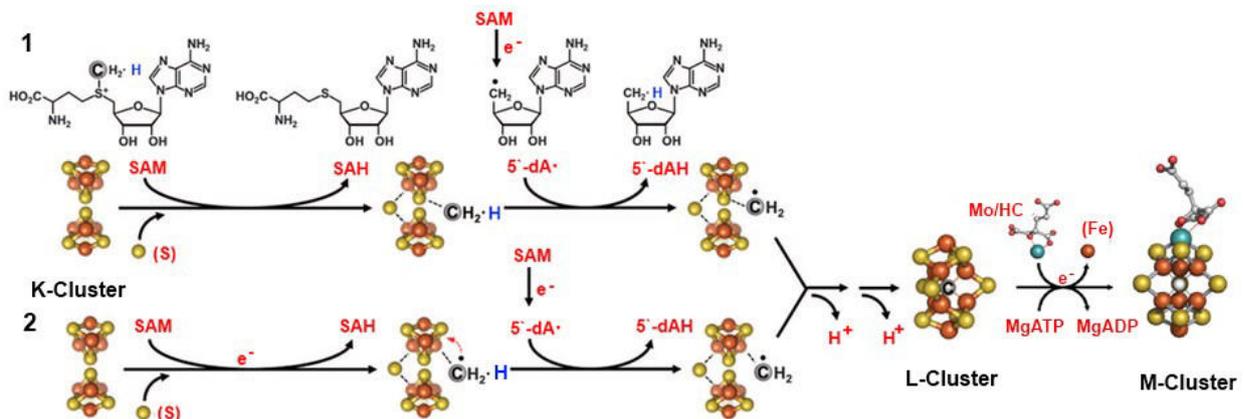


Abb. 2.6: Zwei vorgeschlagene Mechanismen (1 und 2) für die Kohlenstoffinsertion beim L-Cluster und anschließender Umsetzung zum M-Cluster (gelb: S, orange: Fe).^[29, 30]

In Abb. 2.6 ist der Einbau des Carbids dargestellt, dabei gibt es zwei mögliche Mechanismen (1 und 2) für die Kohlenstoffinsertion von NifB. Bei 1 wird zuerst eine Methylgruppe von SAM auf ein Sulfid der K-Cluster durch einen S_N2-Mechanismus übertragen, dabei entstehen SAH und ein Methanthiol-Ligand enthaltender Cluster. Durch reduktive Spaltung eines zweiten Äquivalents SAM entsteht 5'-dA·, ein Radikal, das von der Methylgruppe ein H-Atom abstrahiert. Es werden 5'-dAH und ein Cluster mit einem Methylenthiolester erhalten. Durch Deprotonierung von zwei weiteren H-Atomen wird der L-Cluster mit einem interstitiellen Carbid gebildet. Bei 2 wird als erstes eine Methylgruppe von SAM reaktiv gespalten, der entstandene Methylrest könnte dann direkt auf ein Fe²⁺ der K-Cluster übertragen werden und so eine Fe-C-Bindung ausbilden. Der anschließende Wasserstofftransfer verläuft wie bei 1 über 5'-dA· und Protonenabstraktion, was zur Carbidbildung führt.^[29] Die Umwandlung des L-Clusters zum M-Cluster auf NifEN findet durch Austausch eines terminalen Fe-Atoms gegen Mo und Homocitrat statt. NifH dient dabei als ATP-abhängige Mo/HC Insertase. Der M-Cluster wird also von den Proteinen NifB und NifEN hergestellt bevor es zu NifDK wird, der katalytischen Komponente der Nitrogenase (FeMoCo).^[30]

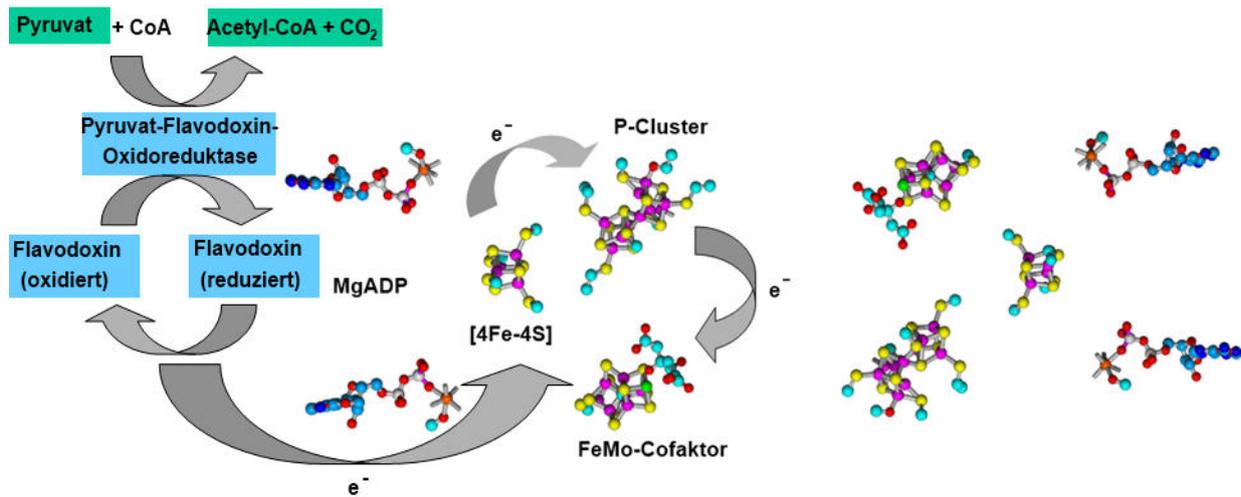


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Stickstofffixierung in der Nitrogenase. (pdb: 3U7Q).

Die Abfolge der Elektronenübertragungsreaktionen bei dem Nitrogenase-Mechanismus (Abb. 2.7) ist wie folgt: die Elektronen stammen aus dem Citratzyklus, der Spaltung von Pyruvat, und werden auf ein Ferredoxin oder Flavodoxin übertragen.^[20] Für die Stickstofffixierung ist ATP erforderlich, da das Fe-Protein zwei Moleküle ATP bindet (Abb. 2.8), nachdem es vom Ferredoxin oder Flavodoxin reduziert wurde. Durch die Bindung von ATP ändert sich die Konformation, wodurch das Redoxpotential erniedrigt und so der Elektronentransfer auf das MoFe-Protein ermöglicht wird. ATP wird während der Elektronenübertragung zu ADP hydrolysiert (Konformationsänderung), das Fe-Protein spaltet sich von dem MoFe-Protein wieder ab und kann erneut reduziert werden. Dabei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse die Freisetzung vom Fe-Protein nach der Übertragung des Elektrons.^[31]

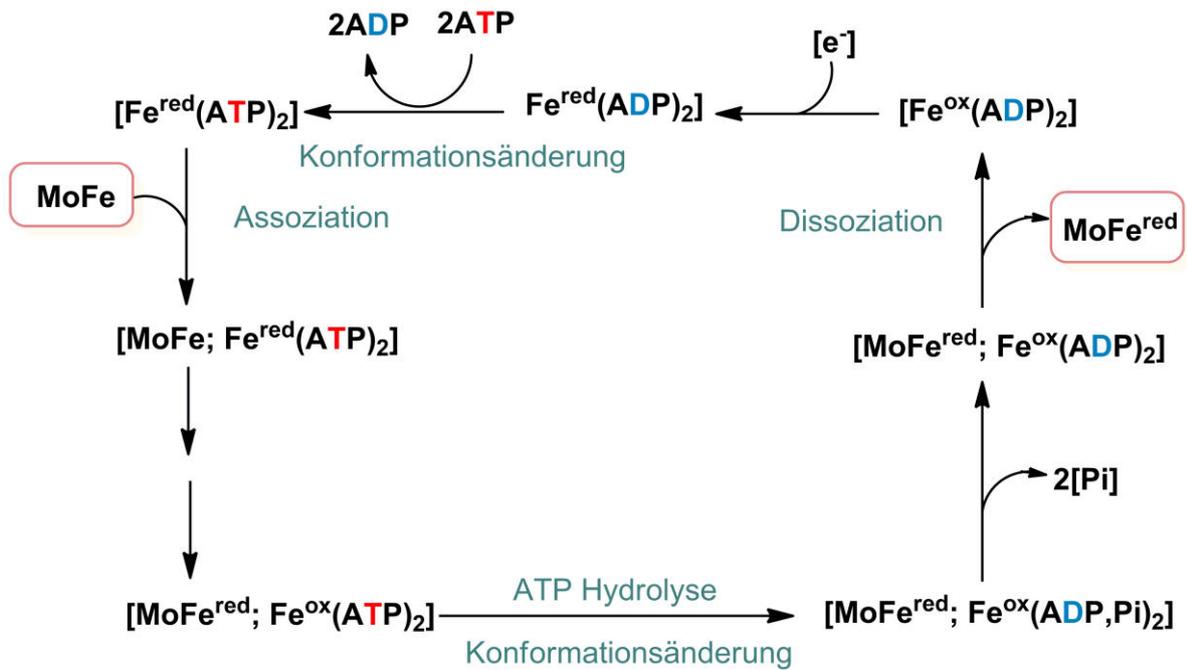


Abb. 2.8: Elektronen-Transfer vom Fe-Protein zum MoFe-Protein unter Verbrauch von ATP.^[31]

In der Dinitrogenase wird das Elektron vom P-Cluster zum FeMo-Cofaktor weitergeleitet (Abb. 2.7), an dieser Stelle wird das Substrat reduziert. Da die Dinitrogenasereduktase nur ein Elektron aufnehmen kann, muss der Zyklus achtmal durchlaufen werden.^[21] Nach der Übertragung von vier Elektronen und vier Protonen auf die Dinitrogenase kommt es zur reduktiven Eliminierung von Wasserstoff über die Bindung von Stickstoff. Dieser E₄-Zustand (Abb. 2.9) erzeugt einen Zustand in welchem der FeMo-Cofaktor stark reduziert ist und N₂ bindet, welches durch die Bindung an Fe₆ wahrscheinlich aktiviert ist, für die Reduktion durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den übrigen 2 Schwefel-gebundenen Protonen.^[32, 33]

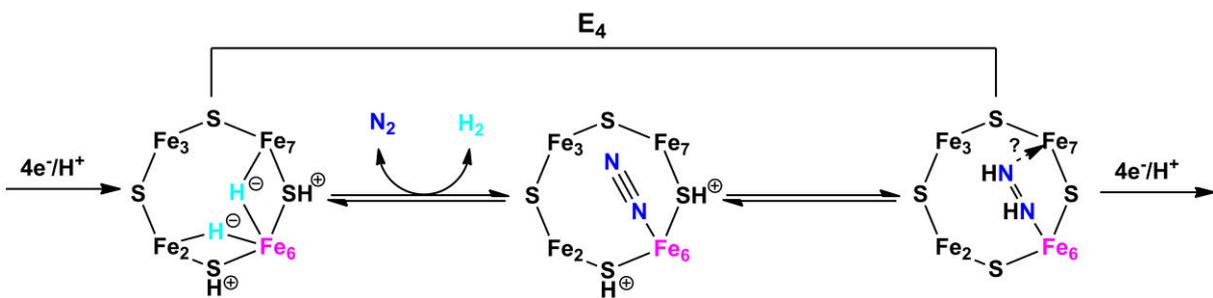


Abb. 2.9: Darstellung des E₄-Zustandes für die Freisetzung von H₂ und die Bindung von N₂.^[32, 33]

Dies führt zum Cofaktor gebundenen Diazen und stimmt mit der rechten Seite, dem alternierenden Mechanismus (A), in Abb. 2.10 überein. Im A-Mechanismus, der als Mechanismus für die Nitrogenase angenommen wird, wird abwechselnd das N_{β} - und das N_{α} -Atom protoniert. Nach der Hydrazinstufe wird das erste Ammoniak frei. Das N_{α} -Atom wird weiter protoniert und das zweite NH_3 geht raus. Wohingegen beim D-Mechanismus, „D“ steht für „distal“, zuerst das N_{β} - Atom protoniert und dieses als Ammoniak abgespalten wird. Dann wird das N_{α} -Atom protoniert und das zweite Molekül Ammoniak frei. Modellsysteme für diesen Mechanismus sind der Chatt- und der Schrock-Zyklus.^[21]

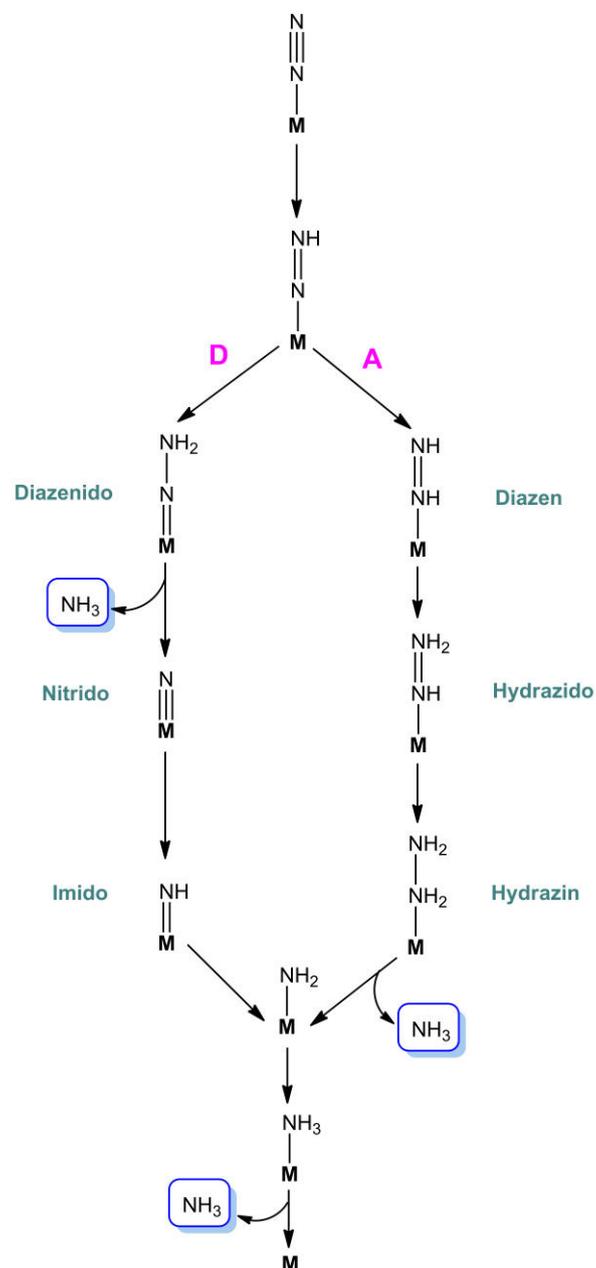


Abb. 2.10: N₂-Fixierung: Alternierender (A-) und Distaler (D-) Mechanismus (M = FeMoCo).^[21]

Mittlerweile sind aber auch die anderen Intermediate entlang des N_2 -Reduktionspfads durch EPR-, ENDOR- und ESEEM-Spektroskopie charakterisiert worden.^[34, 35] In Abb. 2.11 ist der vorgeschlagene N_2 -Reduktionsmechanismus dargestellt, dabei wird er in drei Teile gegliedert. Der I-Teil zeigt die mögliche Hydrid-Anlagerung, der re-Mechanismus beschäftigt sich mit der reduktiven Elimination von H_2 mit anschließender Bindung von N_2 , der II-Teil befasst sich mit der Hydrogenierung der reduzierten Formen von N_2 .^[35]

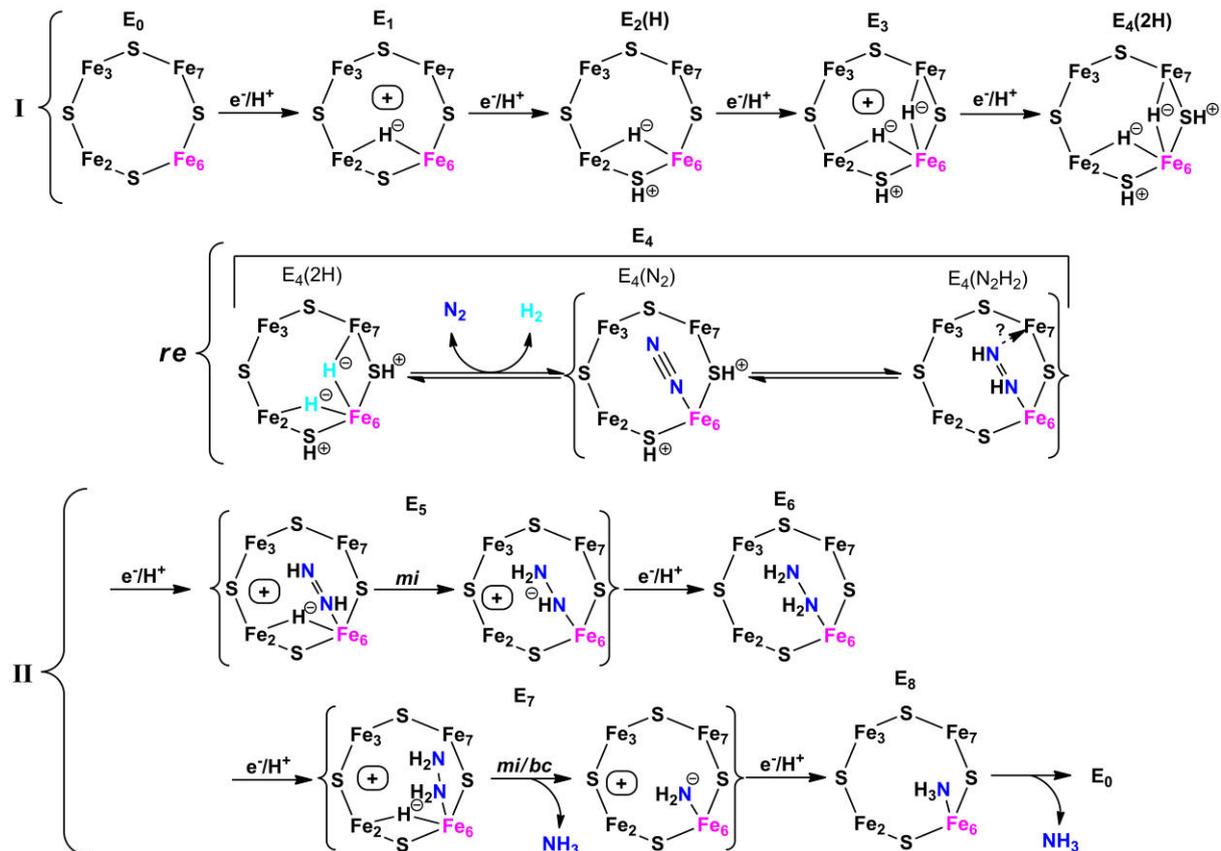


Abb. 2.11: Vorgeschlagener Mechanismus mit allen Intermediaten für die biologische Stickstofffixierung.^[35]

Die Mo-Nitrogenase kann auch eine Vielzahl von kohlenstoffhaltigen Substraten reduzieren. Schon seit 1966 ist bekannt, dass die Nitrogenase Acetylen zu Ethylen reduzieren kann.^[36] Des Weiteren können aber auch andere Alkine reduziert werden, so wie Alkene, Kohlenstoff-Stickstoff Substrate, Kohlenstoff-Chalkogen Substrate, CO_2 und CO . Eine Liste mit den kohlenstoffhaltigen Substraten, die von der Nitrogenase reduziert werden, wurde von Seefeldt *et al.* zusammengestellt.^[37]

Wenn nicht genügend Molybdän verfügbar ist, stellen einige Bakterien Nitrogenasen her, die kein Molybdän enthalten. Diese alternativen Nitrogenasen enthalten

entweder Vanadium- und Eisenatome (Eisen-Vanadium-Cofaktor) oder nur Eisenatome (Eisen-Schwefel-Cluster). Sie ähneln der Mo-Nitrogenase in Struktur und Funktion, sind einander aber ähnlicher in den Gensequenzen. Das einzige bis heute bekannte Bakterium, das alle drei Nitrogenasen besitzt, ist *A. vinelandii*.^[38] Diese alternativen Nitrogenasen dienen nur als Ersatzsystem, wenn kein Molybdän in der Zelle oder der Umgebung vorhanden ist bzw. unter Bedingungen geringer Temperatur oder im sauren Milieu, da die Aktivität dieser Nitrogenasen, in Bezug auf die Ammoniakausbeute, deutlich geringer ist.^[38] Dahingegen haben die anderen beiden eine höhere Wasserstoffproduktion.



Des Weiteren katalysieren beide alternativen Systeme die Reduktion von C_2H_2 zu C_2H_4 und in geringen Mengen zu C_2H_6 (0.02 – 7.4 %), wobei 60 % des gesamten Protonenflusses dafür verwendet wird, im Gegensatz zur Mo-Nitrogenase wo es auf 15 – 20 % begrenzt ist.^[38]

2.3 Synthetische Stickstofffixierung

Aufgrund der Reaktionsträgheit des Stickstoffmoleküls resultierend aus seiner hohen Bindungsstärke der N-N-Dreifachbindung wird eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, um das N₂-Molekül für Protonierung, Funktionalisierung oder Spaltung zugänglich zu machen. Durch die σ -Hinbindung (Ligand \rightarrow Metall) und die π -Rückbindung (Metall \rightarrow Ligand) kommt es zur Veränderung der Elektronenverteilung, dies führt zur Schwächung der N-N-Dreifachbindung und somit zur Aktivierung. Eine Aktivierung dieser Dreifachbindung kann durch Koordination an ein- und zweikernige Übergangsmetallkomplexe erfolgen bzw. ist abhängig von der Art und Oxidationszahl des Metalls, sowie von der Art und Anzahl der anderen Liganden. Obwohl dies schon länger bekannt war, wurde erst 1965 der erste Distickstoffkomplex, ein Ruthenium-Komplex **1**, beschrieben (Abb. 2.12).^[1]

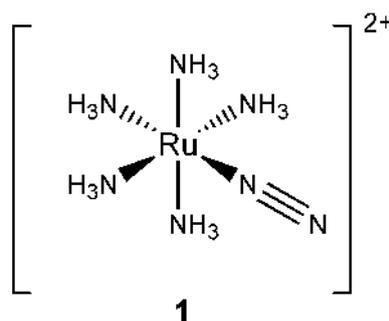


Abb. 2.12: Distickstoffpentaamminruthenium(II) (**1**).^[1]

Die Aktivierung äußert sich in einem Anstieg der N-N-Bindungslänge und einer Abnahme der Frequenz der N-N-Streckschwingung ($\nu_{NN} = 2331 \text{ cm}^{-1}$ für freies N₂), die über die Messung mittels IR- bzw. Raman-Spektroskopie bestimmt wird.^[39] Für Distickstoffkomplexe gibt es verschiedene Geometrien, die verschiedenen Aktivitäten zugeordnet werden können (Abb. 2.13).

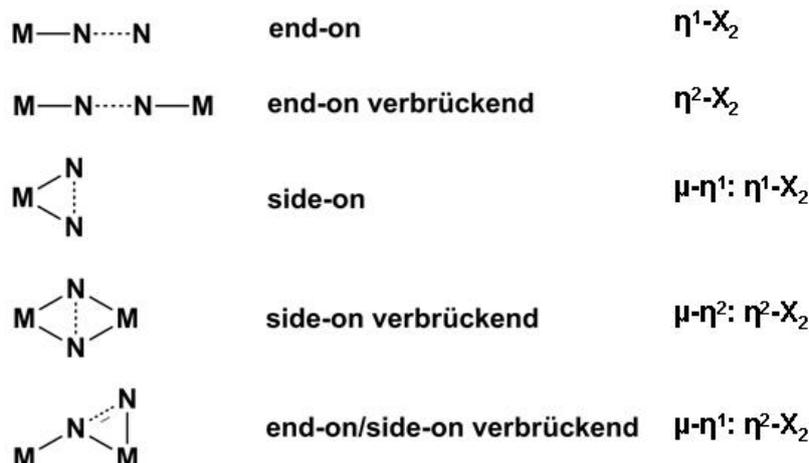


Abb. 2.13: Darstellung der verschiedenen Bindungsmodi des N_2 -Liganden.^[40]

So liegen Komplexe mit end-on terminal gebundenem Stickstoff im Bereich schwacher bis moderater Aktivierung, dazu gehören Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexe. Zu den moderat aktivierten Komplexen, die im Bereich von $2050 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ liegen, gehören die Systeme von Chatt und Schrock.^[39] Bei einer moderaten Aktivierung sollte der Komplex ausreichend aktiviert sein, um z. B. eine Protonierung zu zulassen. Dagegen vermittelt die end-on verbrückende Geometrie dem koordinierten Stickstoff schwache bis starke Aktivierung. Des Weiteren gibt es noch die side-on verbrückenden Komplexe, die hoch aktiviert sind und die end-on/side-on verbrückenden mit starker bis hoher Aktivierung. Eine Einordnung dieser Aktivierung ist in Abb. 2.14 dargestellt.^[39] So liegt z. B. die Schwingungsfrequenz eines hochaktivierten Stickstoff-Liganden bei 775 cm^{-1} .^[41]

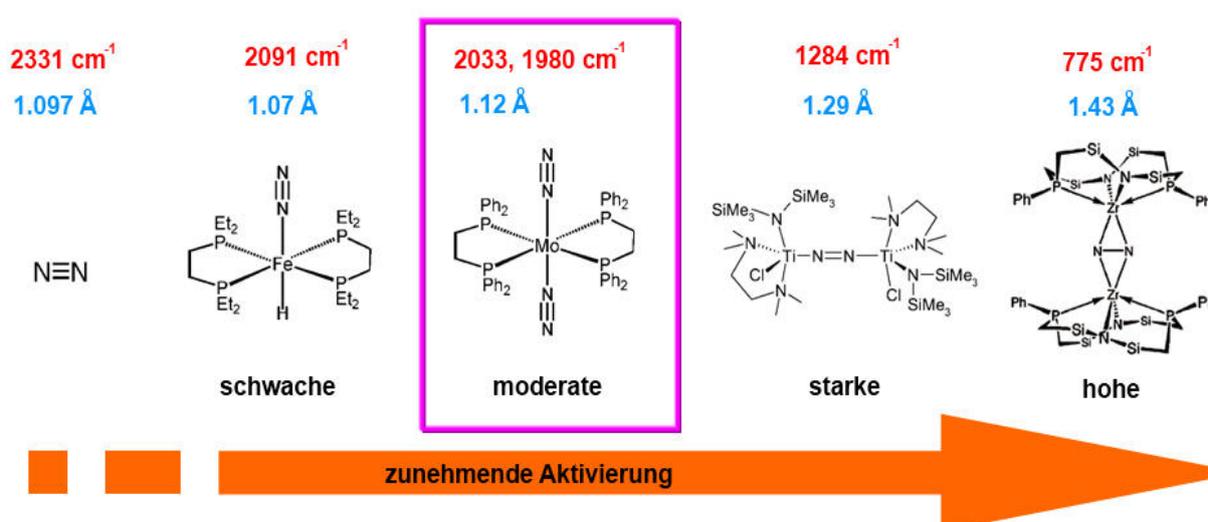


Abb. 2.14: Auftragung der Aktivierung von verschiedenen Stickstoffkomplexen.^[39, 41, 42, 43, 44]

2.3.1. Chatt-Zyklus

Der Chatt-Zyklus stellt ein Modellsystem dar, um die biologische Stickstofffixierung besser verstehen und untersuchen zu können. Im Chatt-Zyklus kommt es zu einer schrittweisen Protonierung und Reduktion des Distickstoff-Liganden und so zur Erzeugung von Ammoniak (allerdings nicht katalytisch), dabei werden die Oxidationszahlen von 0 bis +IV durchlaufen. Im Chatt-Zyklus in Abb. 2.15 sind moderat aktivierte Molybdän- und Wolfram-Bis(distickstoff)-Komplexe mit zweizähligen Phosphinliganden Bis(diethylphosphino)ethan (depe) oder Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) dargestellt.^[43, 45, 46]

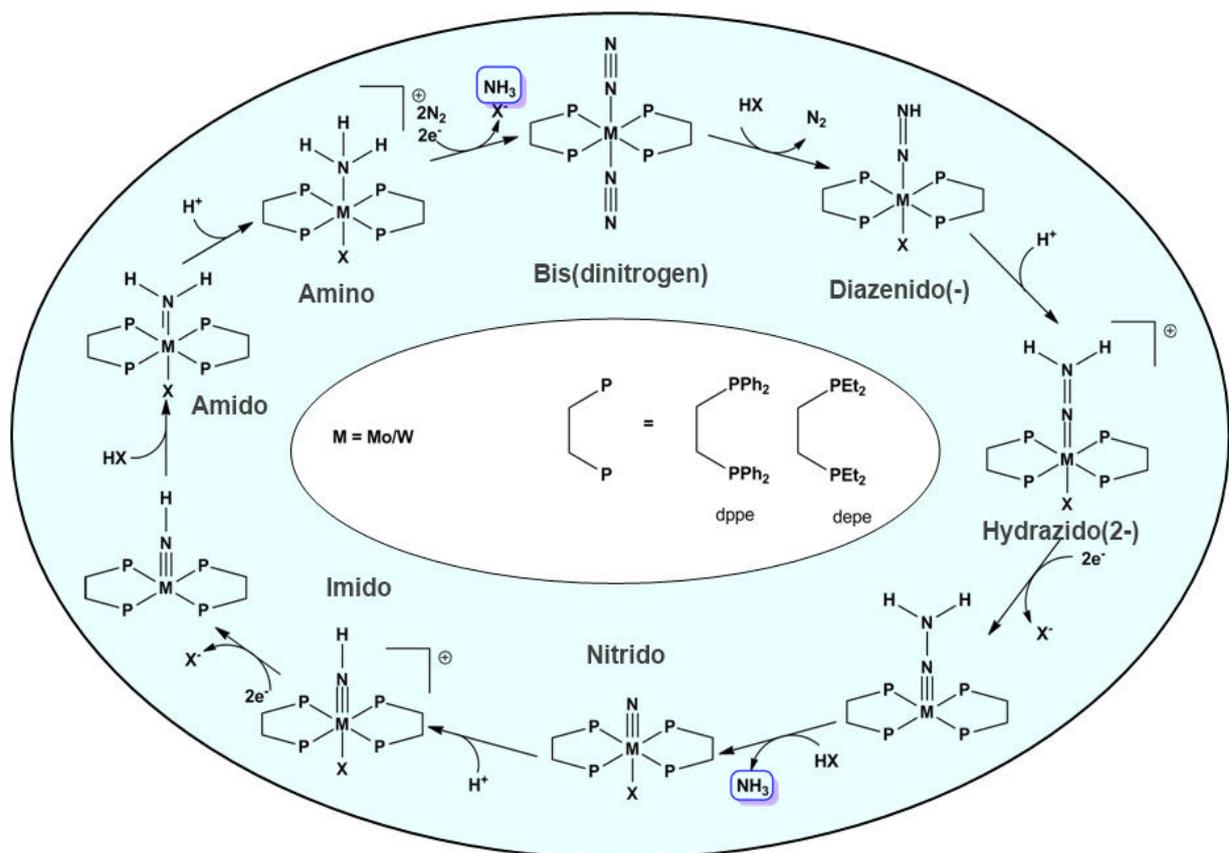


Abb. 2.15: Der Chatt-Zyklus.^[43, 45, 46]

Durch Zugabe von Mineralsäuren (HBF_4 , HCl , H_2SO_4) wird ein Ligand protoniert (Diazenido-Ligand) und ein N_2 -Ligand des Bis(distickstoff)-Komplexes durch die konjugierte Base der verwendeten Säure ausgetauscht. Die so erzeugten Intermediate können isoliert und charakterisiert werden, was Gegenstand aktueller Forschungen ist. Der nächste Reaktionsschritt ist die Aufnahme eines Protons, dies führt zum Hydrazidokomplex, der durch eine Zweielektronenreduktion nach

Aufnahme eines weiteren Säureäquivalents zum Nitridokomplex wird. Es wird dabei das erste Ammoniakmolekül abgespalten. Der nächste Schritt ist wieder eine Protonierung (Imidokomplex) mit anschließender Zweielektronenreduktion und Aufnahme von HX (Amidokomplex). Eine erneute Protonierung und Aufnahme zweier Elektronen führt zur Freisetzung des zweiten Ammoniakmoleküls. Durch Aufnahme von N_2 wird der Bis(distickstoff)-Komplex theoretisch regeneriert und der Zyklus kann erneut durchlaufen werden. De facto führt diese Versuchsanordnung zu einer irreversiblen Zerstörung des Komplexes.^[47]

In diesem Modell wird aber nicht auf die möglichen Nebenreaktionen eingegangen, welche die Intermediate aufgrund der geringen sterischen Abschirmung der Liganden eingehen können. So sind die Mo/W(IV)-Intermediate instabil, d. h. die Phosphin-Metall-Bindung ist geschwächt und es kann zur Substitution durch Lösungsmittel oder Säureanionen kommen. Es können keine nullwertigen Komplexe regeneriert werden.^[3] Außerdem kann es zu Kreuzreaktionen des Hydrazidokomplexes, sowie des Imidokomplex kommen. Beide Reaktionen führen aber nicht zum Abbruch oder zu der Zerstörung des katalytisch aktiven Komplexes, da die Reaktionsprodukte wieder am Zyklus teilnehmen können, jedoch wird die Gesamteffizienz herabgesetzt. Die Disproportionierung zweier M(I)-Distickstoffkomplexe ($[M(N_2)X]$) hat die irreversible Zerstörung von 50 % des Katalysators zur Folge (Abb. 2.16), da der M(0)-Komplex zwar wieder am Zyklus teilnehmen, aber der M(II)-Komplex nicht wieder reduziert werden kann. Um dieser Nebenreaktion entgegen zu wirken, kann die *trans*-Position mittels eines Donoratoms eines mehrzähligen Ligandens besetzt werden.

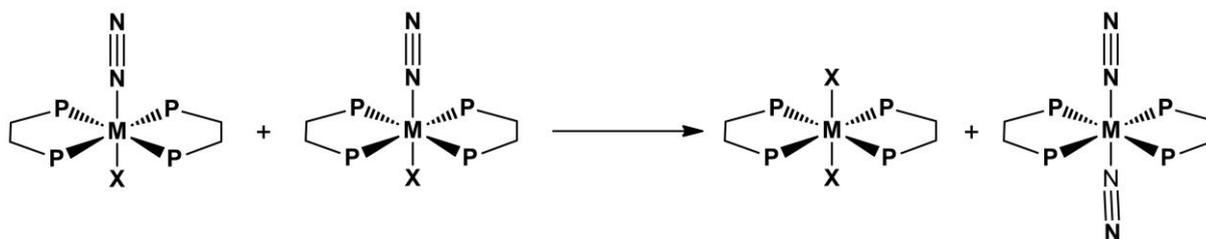


Abb. 2.16: Disproportionierung, die zur Zerstörung von 50 % des Katalysators führt.

Pickett und Talarmin haben den $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ -Komplex mit *p*-Toluolsulfonsäure zum Hydrazido-Derivat $[W(NNH_2)(dppe)_2(OTs)]^+$ umgesetzt und mit diesem elektrochemisch in 3 Zyklen 0.73 äquiv. Ammoniak pro Wolfram-Komplex erzeugt.^[48]

Dabei handelt es sich aber um keinen katalytischen Zyklus, da die Ausbeute an NH_3 geringer ist, als das, was an Metallkomplex-Katalysator eingesetzt wird.

2.3.2. Schrock-Zyklus

Ein anderes Modellsystem ist das von Yandulov und Schrock im Jahr 2003 vorgestellte, der Schrock-Zyklus (Abb. 2.17).^[49]

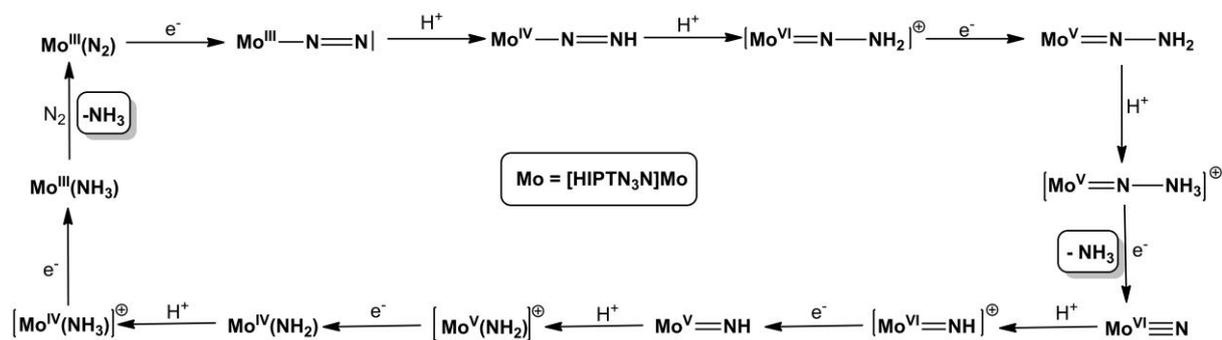


Abb. 2.17: Der Schrock-Zyklus.^[49]

Mit diesem Zyklus konnte der erste wirklich katalytische Prozess der Ammoniak-synthese dargestellt werden. Sie verwendeten einen Mo(III)-Komplex mit einem neu entwickelten Triamidoamin-Liganden $[\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})(\text{N}_2)]$ (**2**) (Abb. 2.18).

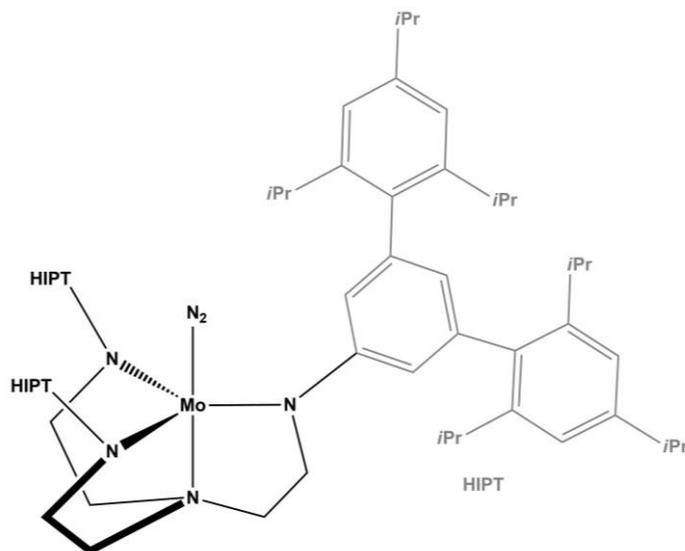


Abb. 2.18: $[\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})(\text{N}_2)]$ (**2**).^[49]

Der Hexaisopropyl(terphenyl)triamidoamin-Ligand schirmt das Zentrum sterisch ab, wodurch Nebenreaktionen von Intermediaten in Form von Kreuzreaktionen verhindert werden. Ein Problem des Schrocksystems ist aber die Ligandenprotonierung durch die verwendete Säure und die damit verbundene Zersetzung des Komplexes. Trotzdem konnte der Zyklus viermal bei Raumtemp. und Normaldruck durchlaufen werden und Ammoniak in einer Ausbeute von 66 %, bezogen auf das Reduktionsmittel, erhalten werden, also ca. 8 äquiv. NH_3 . Es werden die Oxidationszahlen von +III bis +VI durchlaufen. Dabei wurde ein Lutidiniumsalz ($\text{HLutBAR}^{\text{F}_4}$) als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Reduktionsmittel eingesetzt.^[49]

Für beide Modellsysteme wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, wodurch ein detaillierter Verlauf der Katalysezyklen und der zugehörigen Energieprofile ermittelt wurden. So konnte gezeigt werden, dass der Energieaufwand der synthetischen Stickstofffixierung mit dem der biologischen vergleichbar ist. Dennoch handelt es sich nur um Modellsysteme, welche die Reaktionsschritte der Nitrogenase zum Teil beschreiben, da z. B. Phosphinliganden in der Natur aufgrund der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht vorkommen.

2.3.3. Nishibayashi-Zyklus

Ein weiteres System, das bei Raumtemp. und Normaldruck katalytisch aus Stickstoff Ammoniak herstellen kann, wurde 2011 von Nishibayashi und Mitarbeitern vorgestellt.^[50] Bei der Ausgangsverbindung handelt es sich um einen zweikernigen Molybdän(0)-Komplex **3**, dabei sind die beiden Mo-Zentren über einen N_2 -Liganden end-on verbrückt. Des Weiteren sind an jedes Mo-Zentrum zwei terminal end-on gebundene N_2 und ein PNP-Pincer-Ligand (2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyridin) koordiniert (Abb. 2.19).

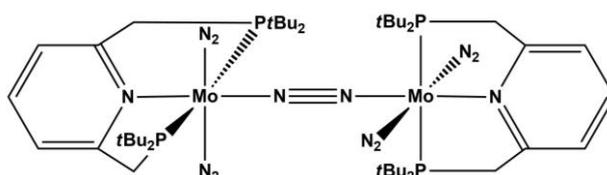
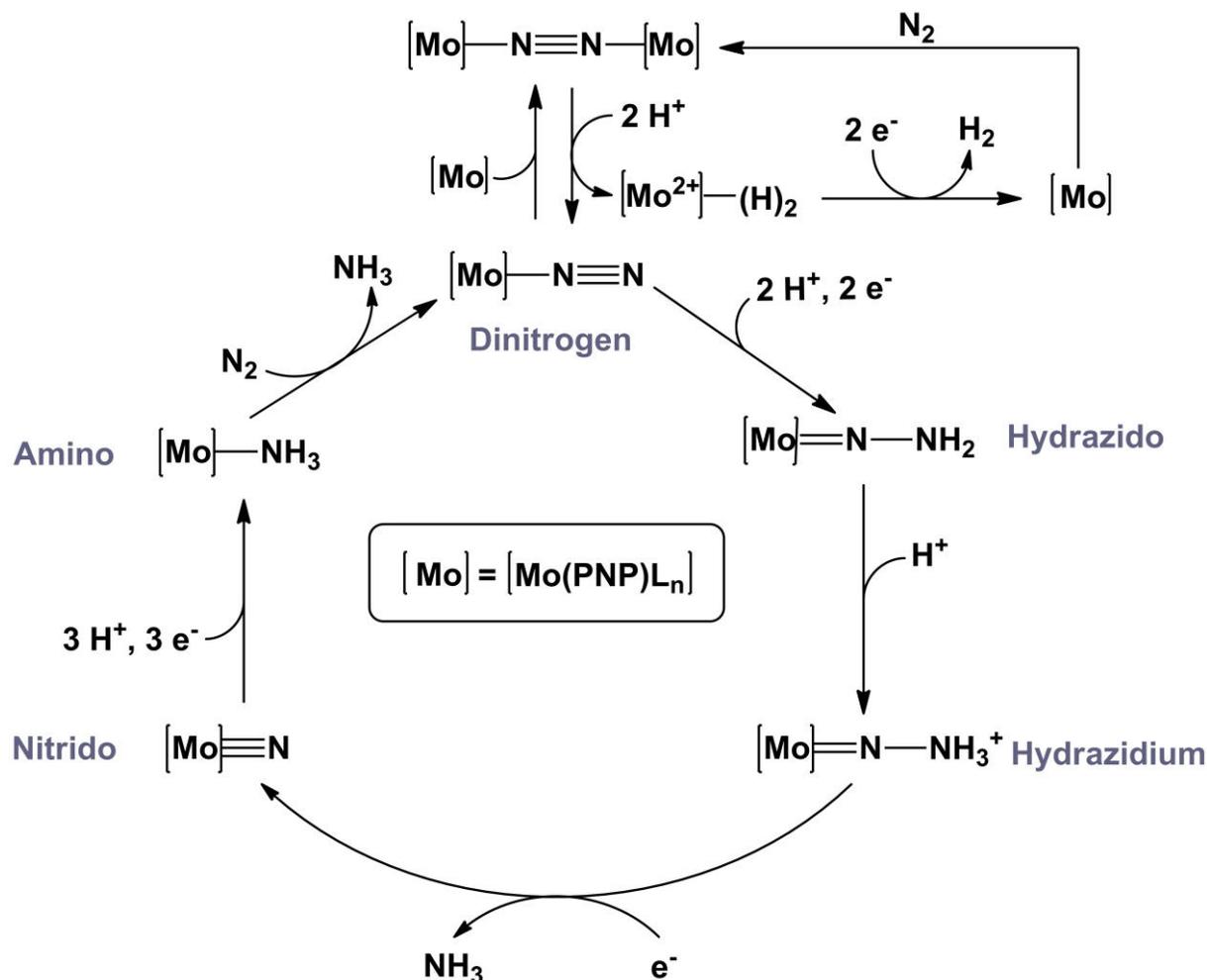


Abb. 2.19: $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**3**).^[50]

Als Protonenquelle wird 2,6-Lutidinium-Trifluoromethansulfonat ((LutH)(SO₃CF₃)) eingesetzt und als Reduktionsmittel Cobaltocen. Bei der Umsetzung des zweikernigen Übergangsmetall-Komplexes mit 288 äquiv. der Säure und 216 äquiv. des Reduktionsmittels entstehen 11.6 äquiv. NH₃ pro Mo, außerdem 21.8 äquiv. H₂ pro Mo.^[50] Es wurde weiter untersucht, ob die Ausbeute an NH₃, durch den Einsatz von unsymmetrischen PNP-Pincer-Liganden gesteigert werden kann und ob der PNP-Ligand überhaupt eine größere Rolle spielt. Die Phosphine mit Phenyl-, Isopropyl- und Cyclohexyl-Gruppen zeigten dabei keine effektive Umsetzung zu NH₃. Wohingegen der Ligand mit einer P^tBu₂- und einer PAd₂-Gruppe (2-(Di-1-adamantylphosphino)methyl-6-(di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyridin) unter den gleichen Bedingungen, wie der Komplex mit dem symmetrischen Liganden, 8 äquiv. NH₃ pro Mo produziert. Das nur diese beiden PNP-Pincer-Liganden gute Ausbeuten an NH₃ liefern, scheint an den sterisch anspruchsvollen Phosphinen zu liegen, da diese Hinderung anscheinend wichtig für die Stabilisierung einiger Intermediate, während der katalytischen Reaktion, ist.^[51]

Es ist trotzdem noch unklar welche Intermediate, während des Zyklus entstehen und welche Rolle die terminalen N₂ haben. Es konnte aber bei der Umsetzung mit 4 äquiv. Tetrafluoroborsäure (HBF₄·OEt₂) in THF bei Raumtemp. über 24 h der Hydrazidokomplex ([MoF(PNP)(NNH₂)(py)]BF₄) in einer Ausbeute von 47 % nach Zugabe von Pyridin erhalten werden. Dieser Komplex zeigte aber keine katalytische Aktivität, aufgrund der starken Mo-F-Bindung. Isolierungen weiterer Intermediate waren noch nicht erfolgreich, aufgrund der hohen katalytischen Aktivierung, die die Isolierung von stabilen Komplexen verhindert. Aber basierend auf den Resultaten der katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen wurde ein Reaktionszyklus postuliert (Abb. 2.20).^[50, 52]

Abb. 2.20: Nishibayashi-Zyklus.^[50, 52]

Im ersten Schritt kommt es zur Protonierung des Dimers, dabei werden eine inaktive Molybdänhydrid-Spezies und ein katalytisch aktiver mononuklearer Molybdän-(distickstoff)-Komplex gebildet. Durch weitere Protonierung und Reduktion wird der Hydrazido-Komplex erhalten, der zum Hydrazidium-Komplex protoniert wird. Dieser wird durch eine Einelektronenreduktion zum Nitrido-Komplex umgesetzt und das erste NH_3 wird abgespalten. Durch weitere Reduktion und Protonierung wird der Amino-Komplex erhalten. Durch Ligandenaustausch mit einem N_2 wird der Ausgangskomplex, der mononukleare N_2 -Komplex, erhalten und das zweite NH_3 wird freigesetzt. Der molekulare Wasserstoff bildet sich durch die Reduktion des Molybdänhydrid-Komplexes. Bei diesem postulierten Zyklus handelt es sich im Grunde um den gleichen, wie bei Schrock und Chatt, er unterscheidet sich aber in den Sequenzen der Oxidations- und Reduktionsschritten und den Oxidationszuständen des Molybdäns. Hier bedarf es noch einiger Untersuchungen zur Klärung des genauen Zyklus nach Nishibayashi.^[50, 52]

2.3.4. Eisenkomplexe

Da heutzutage aber bekannt ist, dass z. B. N_2 im FeMo-Cofaktor nicht am Molybdän bindet, sondern am Eisen und auch im Haber-Bosch-Verfahren die Reaktion an einem Eisenkatalysator abläuft, ist es schwierig aus den Systemen von Chatt, Schrock und Nishibayashi Rückschlüsse auf die Abläufe in der Nitrogenase oder dem Haber-Bosch-Verfahren zu ziehen. Von daher sind eisenhaltige Komplexe von großem Interesse in aktuellen Forschungen. Ein Problem bei Eisenkomplexen ist, um eine ausreichende Aktivierung des N_2 -Liganden zu erreichen, dass das Metallzentrum niedervalent ($Fe(0)$) und koordinativ ungesättigt ist oder mehrkernige Komplexe verwendet werden. So bedienen sich viele Systeme einer Disproportionierung von N_2H_x -Spezies, die aber eigentlich kein Schritt bei der Reduktion von N_2 am Eisenkomplex ist. Ein Beispiel für solche Systeme wurde von Holland *et al.* vorgestellt, dabei enthält der vierkernige Eisenkomplex mit β -Diketiminat-Liganden zwei Nitride (Abb. 2.21). Dieser Komplex wurde mit H_2 oder Säuren umgesetzt und es konnte so NH_3 erzeugt werden, dies war aber nicht katalytisch möglich.^[53]

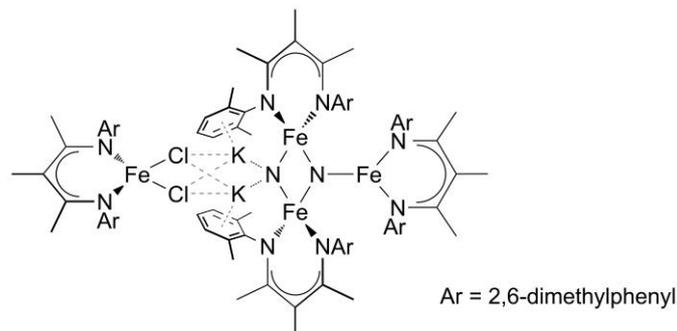


Abb. 2.21: Eisen-Kalium-Komplex von Holland *et al.*^[53]

Wohingegen Peters und Mitarbeiter 2013 über die erste katalytische Ammoniaksynthese mit einem Eisenkomplex berichteten.^[54] Es wurden über die Jahre verschiedene Eisen(distickstoff)-Komplexe mit tripodalen Phosphanliganden mit zentralen Silyl-, Kohlenstoff- und Borgruppen von Peters *et al.* (Abb. 2.22) vorgestellt.^[54-57]

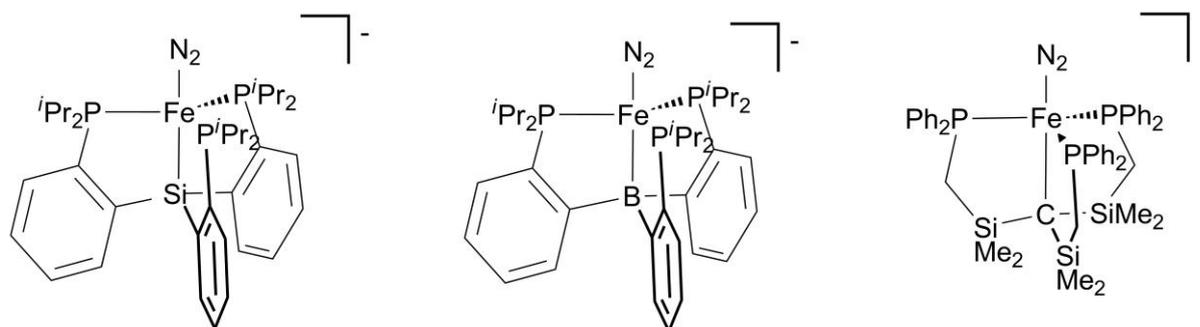


Abb. 2.22: $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{SiP}^{\text{iPr}}_3)]^-$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{TBP})]^-$ (**5**) und $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{C}^{\text{SiP}^{\text{Ph}}}_3)]^-$ (**6**) von Peters *et al.*^[54-57]

Mit dem $[(\text{TBP})\text{Fe}^0(\text{N}_2)][\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]$ -Komplex (**5**) konnte in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch abwechselnde Zugabe von Säure ($\text{HBAr}^{\text{F}_4}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$) und Reduktionsmittel (KC_8) katalytisch Ammoniak aus Stickstoff erzeugt werden. Dabei konnte eine TON von 16 ermittelt werden, die 7 äquiv. NH_3 pro Fe entspricht.^[54] Der $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{C}^{\text{SiP}^{\text{Ph}}}_3)]^-$ -Komplex (**6**) entspricht einer ähnlichen Koordinationssphäre wie von N_2 im FeMo-Cofaktor. Ausgehend von den Ergebnissen in Bezug auf die Bindungsverlängerung von der $\text{Fe-C}_{\text{Alkyl}}$ -Bindung, wird vermutet, dass auch die $\text{Fe-C}_{\text{interstitielle}}$ -Bindung im FeMo-Cofaktor eine Verlängerung erfährt bzw. variabel ist, was zu einer Erleichterung für die Bindung von N_2 und die Reduktion an einem Eisenzentrum führt.^[58] Bei den Systemen von Peters *et al.* handelt es sich aber um niedervalente Komplexe, was aber nicht im Einklang mit der Nitrogenase ist, da die Eisenzentren im FeMo-Cofaktor wahrscheinlich nicht unterhalb von Fe^{2+} reduziert werden.^[59] Dies steht im Zusammenhang mit der Tatsache, dass Modellsysteme von Fe^{II} -Komplexen N_2 nicht aktivieren.^[60] Daher müssen noch Modelle entwickelt und untersucht werden, die biomimetischer sind.

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

In diesem Kapitel werden verschiedene Synthesen von neuen, als auch literaturbekannten NP₂-Liganden vorgestellt, sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Mono- und Bis(distickstoff)-Komplexen. Diese dreizähligen Liganden sind von Interesse bei der Problemlösung des Chatt-Zyklus, weil sich eine Absättigung der *trans*-ständigen Koordinationsstelle zum Distickstoff-Liganden erhofft wird, um eine Disproportionierung zu verhindern.

Der literaturbekannte Ligand prPNHP (**7**) wurde für Untersuchungen auf Mo(III)-Stufe mittels EPR-Spektroskopie hergestellt.^[61] In der Doktorarbeit von Kristina Klatt wurde dieser Ligand **7** bereits verwendet, um Mono(distickstoff)-Komplexe herzustellen. Da dieses Ziel nicht erreicht werden konnte, wurde ein Bis(distickstoff)-Komplex nach dem Vorbild von George *et al.* hergestellt. Bei George *et al.* wurden zwei NP₂-Liganden (PNHP und P_NMeP), sowie zwei Coliganden (PPh₃ und P_NMePh₂) zu Bis(distickstoff)-Komplexen umgesetzt. Dabei konnte aber nur der *trans*-[Mo(N₂)₂(PNHP)(P_NMePh₂)]-Komplex sauber isoliert werden, mit einer symmetrischen Schwingungsfrequenz von 1995 cm⁻¹ und einer antisymmetrischen von 1930 cm⁻¹, so wie einem AX₂-Spinsystem im ³¹P-NMR.^[62] Kristina Klatt konnte den Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(P_NMePh₂)(prPNHP)] (**8**) (Abb. 3.1) nach dieser Vorschrift erhalten, mit N≡N-Streckschwingungsfrequenzen von 1980 cm⁻¹ für die symmetrische und 1897 cm⁻¹ für die antisymmetrische. Im ³¹P-NMR ergab sich ebenfalls ein AX₂-Spinsystem für die Phosphorkerne.^[63]

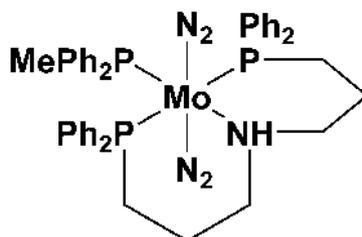


Abb. 3.1: Der *trans*-[Mo(N₂)₂(P_NMePh₂)(prPNHP)]-Komplex (**8**) wurde von Kristina Klatt synthetisiert.^[63]

In der Doktorarbeit von Gerald Stephan wurde noch ein anderes Ligandendesign verwendet. Es wurden Aminomethylphosphinliganden benutzt, da sich von den Phosphin-Gruppen eine Stabilität gegenüber Säuren versprochen wurde, sowie von den Brønsted-basischen Gruppen Unterstützung bei der Protonierung des N₂-Liganden. Es konnten aber mit dem Liganden pyNP₂ (**9**) nur zwei Bis(distickstoff)-

Komplexe mit unterschiedlichen Coliganden erhalten werden (Abb. 3.2). Im ³¹P-NMR wurde eine AA'XX'-Signalstruktur beobachtet, da der dreizählige Ligand **9** nur mit den Phosphoratomen koordiniert.^[64] Der *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]-Komplex konnte mit HBF₄·Et₂O zum [MoF(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](BF₄)₂-Komplex umgesetzt werden.^[65]

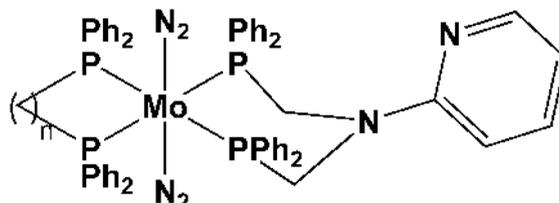


Abb. 3.2: Struktur der *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)/(dppm)(pyNP₂)]-Komplexe von Gerald Stephan.^[64]

Von Weiss *et al.* wurden 2012 verschiedene Bis(distickstoff)-Komplexe mit zwei koordinierten PNP-Liganden vorgestellt, dabei wurden Diethyl- und Diphenylphosphine, so wie Methyl- und Benzyl-Gruppen am Stickstoffdonor verwendet. Zwischen dem Stickstoffatom und den Phosphoratomen befindet sich jedoch nur eine CH₂-Gruppe, der Ligand bindet über die Phosphordonororen. Es wurde die Verwendung als molekulare Elektronenkatalysatoren, die Multi-Protonen und Multi-Elektronen Transformationen ausführen, untersucht.^[66] Im Jahr 2013 gab es von Ogawa *et al.* ähnliche Bis(distickstoff)-Komplexe, wobei zwischen dem Stickstoffatom und den Phosphinen der PNP-Liganden keine CH₂-Gruppen sitzen. Außerdem wurden andere Gruppen am Stickstoffdonor untersucht. Es wurde der Einfluss von den N-Substituenten vom Diphosphinoaminliganden auf die N₂-Moleküle untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die N₂-Moleküle leicht beeinflusst werden und das beste Ergebnis mit einer *N*-Isopropyl-Gruppe erreicht wird, da die *iPr*-Gruppe eine große elektronenspendende Fähigkeit besitzt.^[67] Es wurde ein ähnliches literaturbekanntes Ligandensystem für die Synthese von Mono(distickstoff)-Komplexen gewählt. Dieser PhNetP₂-Ligand (**10**) (Abb. 3.3) wurde schon für Palladium- und Rhodium-Komplexe verwendet.^[68, 69] Ausgehend von diesem Liganden **10** wurde ein neuer Ligand **11** (Abb. 3.3) entwickelt, mit Propyl-verbrückten Phosphinen, statt Ethyl-verbrückt wie beim PhNetP₂-Liganden (**10**).

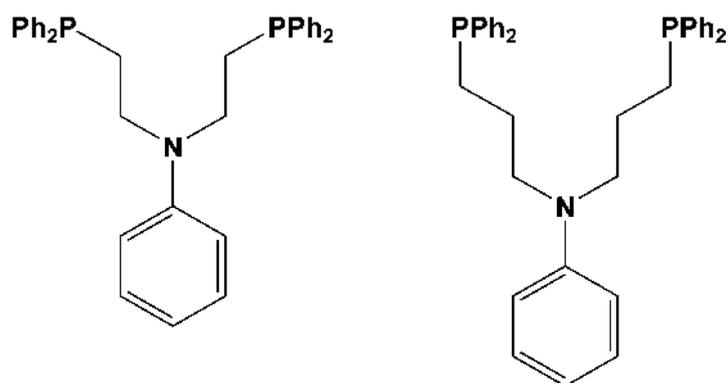


Abb. 3.3: Der literaturbekannte Ligand PhNetP₂ (**10**)^[68, 69] und der neu entwickelte Ligand PhNprP₂ (**11**).

Des Weiteren wurde noch ein literaturbekannter Ligand **12** verwendet, mit zwei Phenylringen am Stickstoff, die Phosphine sind an die Phenylringe gebunden (Abb. 3.4). Dieser Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin Ligand (**12**) wurde für Rhodium- und Nickel-Komplexe verwendet.^[70, 71] Außerdem wurde dieser Ligand auch mit Diisopropyl- und Dicyclohexylphosphinen hergestellt und an Nickel koordiniert.^[71, 72] Dieser Ligand wurde auch noch mit je einer Methyl-Gruppe an den Phenylringen ([N(2-PPh₂-4-Me-C₆H₃)₂]) für die Synthese von Ruthenium-Hydrid-Komplexe synthetisiert.^[73]

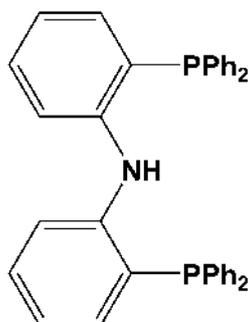


Abb. 3.4: Der literaturbekannte Ligand Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**).^[70, 71]

Da dieser Ph₂NHP₂-Ligand **12** noch nicht für Molybdän-Komplexe verwendet wurde, sollten damit Mono(distickstoff)-Komplexe hergestellt werden. Des Weiteren sollte der Ligand weiter zu einem NP₃- bzw. NP₄-Liganden (Abb. 3.5) aufgebaut werden.

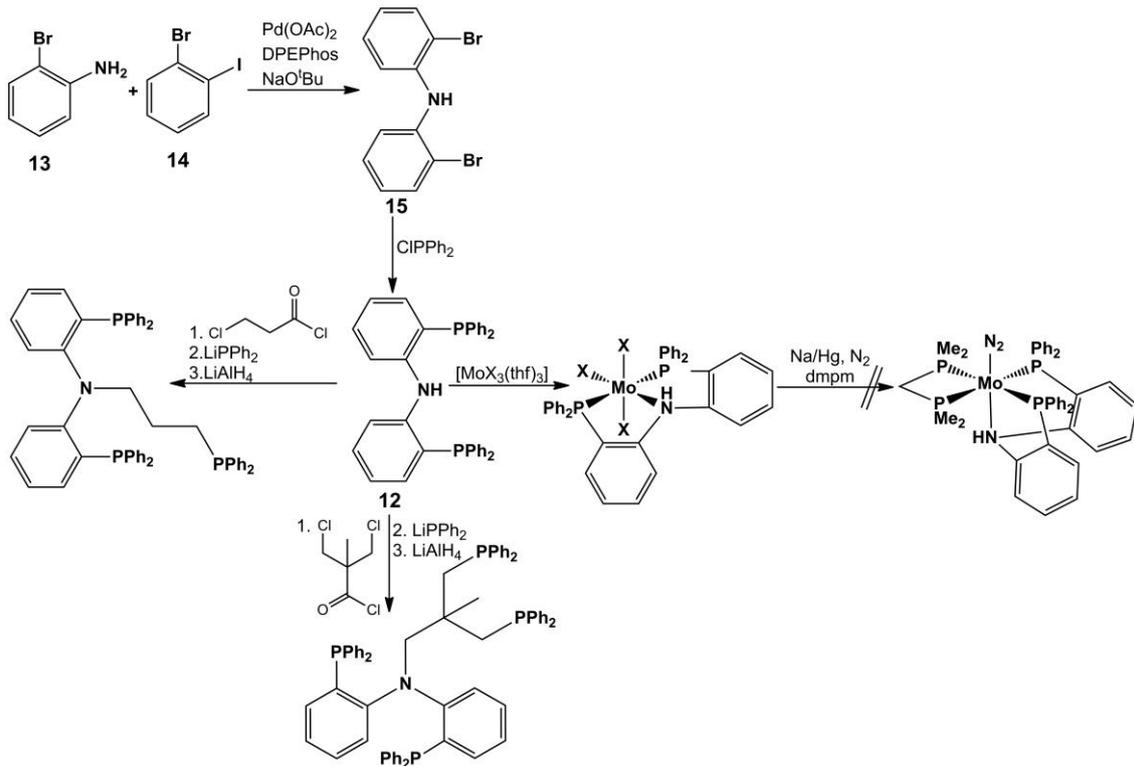


Abb. 3.5: Syntheschema ausgehend von dem Liganden Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) zur Darstellung von Molybdän(0)-Komplexen, NP₃- und NP₄-Liganden.

In der Doktorarbeit von Jan Kraher wurde ein NP₂-Tripodligand verwendet,^[74] den auch schon Faissner *et al.*, allerdings über eine andere Route, hergestellt haben.^[75] Von diesem Liganden wurde erwartet, dass er *facial* koordiniert und das Stickstoffdonoratom des tripodalen Liganden somit *trans* zum N₂ steht. Es stellte sich aber heraus, dass nur die Phosphine koordinieren und so ein Bis(distickstoff)-Komplex **16** (Abb. 3.6) entstanden ist, mit einer symmetrischen Streckschwingung von 2031 cm⁻¹ und einer antisymmetrischen von 1959 cm⁻¹, so wie einer AA'XX'-Signalstruktur im ³¹P-NMR.^[74]

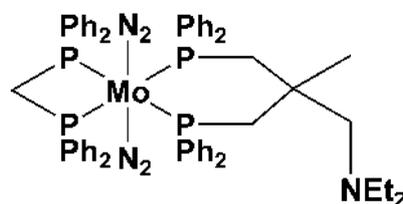


Abb. 3.6: Der *trans*-[Mo(N₂)₂(dppm)(P₂NEt₂)]-Komplex (**16**) von Jan Kraher.^[75]

Nichtsdestotrotz sollte dieser Ligand als Vorbild für die Synthese eines Tripodliganden dienen, der mit geschützten Phosphinen umgesetzt werden sollte. Außerdem wurde eine Zwischenstufe auf dem Weg zum Pentapod für die Synthese von Stickstoffkomplexen verwendet.

3.1. Syntheseplanung

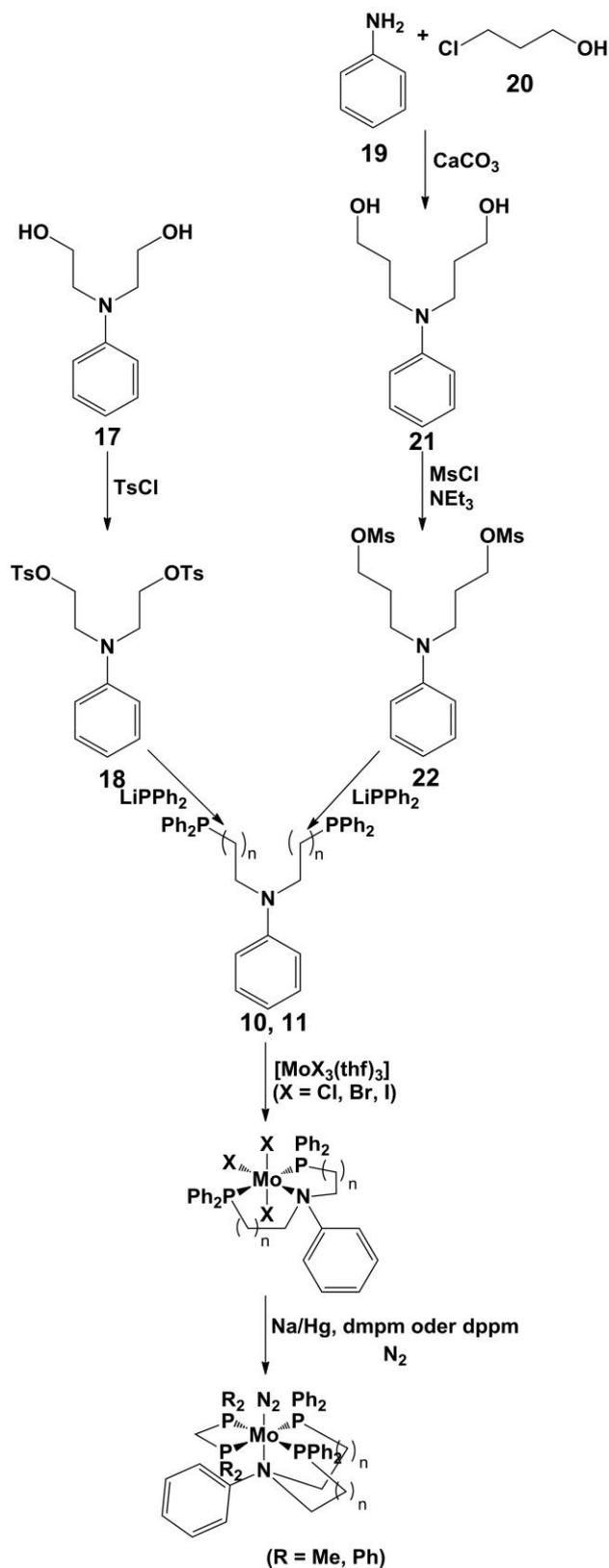


Abb. 3.7: Syntheschema I zeigt die Darstellung der Liganden PhNetP₂ (**10**) und PhNprP₂ (**11**), sowie die entsprechenden Mo(0)-Komplexe.

In Abb. 3.7 ist ein Syntheschema mit zwei NP₂-Liganden, die sich in der Anzahl der CH₂-Gruppen unterscheiden, zur Darstellung der entsprechenden Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe gezeigt.

N-Phenyldiethanolamin (**17**) als Ausgangsverbindung für den Ethyl-verbrückten Liganden bietet zwei OH-Gruppen, die nicht reaktiv genug sind, um sie direkt mit Phosphinen umzusetzen. Daraufhin wurde das Edukt **17** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu *N,N*-Bis[2-*p*-toluolsulfonylethyl]benzamin (**18**) umgesetzt. Danach wird die nun mögliche Salzmetathese mit LiPPh₂ durchgeführt. *N,N*-Bis[2-diphenylphosphinoethyl]benzamin (**10**) wurde dann an verschiedene Molybdänpräkursoren koordiniert. Der Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplex kann durch Reduktion mit Natrium-Amalgam unter Stickstoffatmosphäre und in Gegenwart von dmpm oder dppm erhalten werden, jedoch immer als Gemisch mit einem Bis(distickstoff)-Komplex.

Um den Propyl-verbrückten Liganden **11** zu erhalten, wurde Anilin (**19**) mit 3-Chloro-1-propanol (**20**) und unter Zugabe von CaCO₃ zu *N*-Phenyldipropanolamin (**21**) umgesetzt. Dieser Ligand **21** reagiert mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin zu *N,N*-Bis[3-methansulfonylpropyl]benzamin (**22**). Die nachfolgende Salzmetathese mit LiPPh₂ konnte das phosphinsubstituierte Produkt **11** liefern. Für die Koordination des Liganden **11** an Molybdän bieten sich verschiedene Metallpräkursoren an. Danach erfolgt die Reduktion in Gegenwart eines Coliganden (dmpm) zum Mono(distickstoff)-Komplex.

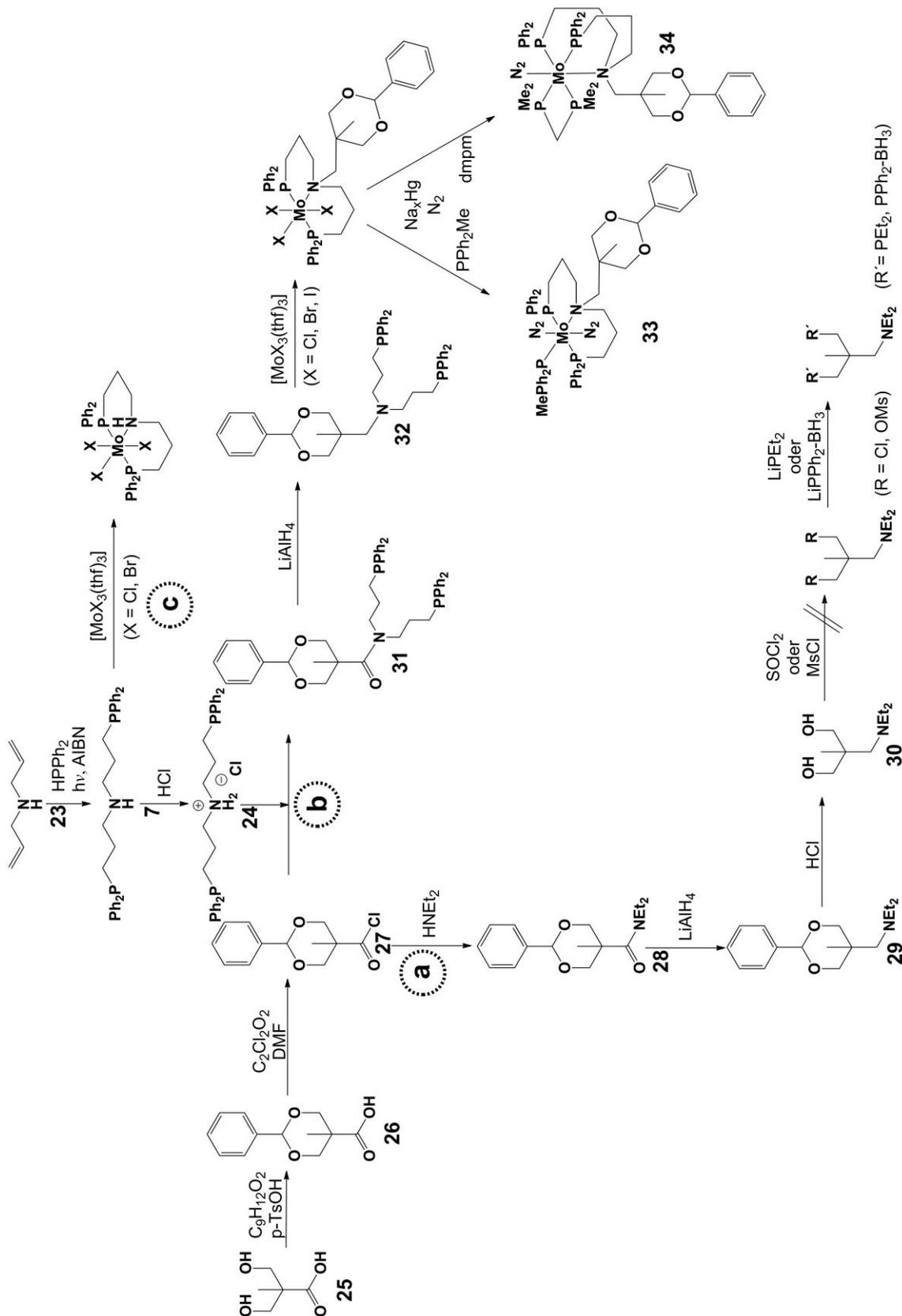


Abb. 3.8: Syntheschema II zur Darstellung der Liganden prPNHP (**7**) und BnprPNP (**32**) und den entsprechenden Mo-Komplexen, sowie der Liganden 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-P,P'-bis(boran)-1-[(N,N-diethyl)aminomethyl]ethan und 1,1-Bis(diethylphosphinomethyl)-1-[(N,N-diethyl)aminomethyl]ethan.

In Abb. 3.8 ist sowohl die Synthese eines Molybdän-Mono(distickstoff)-Komplexes und eines Bis(distickstoff)-Komplexes mit NP₂-Liganden als auch die Syntheschemen von verschiedenen NP₂-Liganden gezeigt.

Beide Synthesen für die Herstellung von Tripodliganden gehen von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**) als Edukt aus. Die Säure **25** hat zwei orthogonale Funktionalitäten, eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen. Über Weg b) kann der NP₂-Ligand erhalten werden, der durch Koordination an einen Molybdänpräkursor und durch anschließende Reduktion zum Mono- und Bis(distickstoff)-Komplex umgesetzt wird.

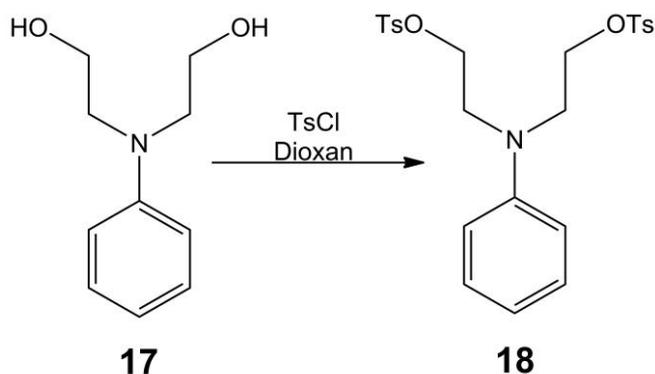
- a) Beide Synthesewege beginnen mit der Schützung der Hydroxylgruppen als Benzylidenacetal zu Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**). Anschließend wird die Säurefunktion mit Oxalylchlorid zum Säurehalogenid **27** umgesetzt. Dieses wird weiter mit Diethylamin zu Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamid (**28**) umgesetzt. Der nächste Schritt ist die Reduktion der Amidgruppe mit LiAlH₄ zum Amin **29**. Danach erfolgt die Entschützung mit HCl. Die weitere Umsetzung des Diols **30**, zum einen mit Methansulfonylchlorid und zum anderen mit Thionylchlorid, führte in keinem Fall zum gewünschten Produkt. Weitere Schritte sind nicht möglich, da die OH-Gruppen nicht reaktiv genug sind, um sie direkt mit einem lithiierten Phosphin zum Tripodliganden reagieren zu lassen.
- b) Der zweite Syntheseweg, ausgehend von dem Säurehalogenid **27**, beginnt mit der Bildung des Amids **31**. Anschließend wird der Ligand **31** mit LiAlH₄ zu *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) reduziert. Für die Koordination des Liganden an Molybdän bieten sich verschiedene Metallpräkursoren ([MoX₃(thf)₃) an. Der Molybdän(0)-Bis(distickstoff)-Komplex **33** kann durch die Reduktion mit Natrium-Amalgam unter Stickstoffatmosphäre und in Gegenwart von PMePh₂ erhalten werden. Ein weiterer Bis(distickstoff)-Komplex kann im Gemisch mit einem Mono(distickstoff)-Komplex **34** erhalten werden, bei der Natrium-Amalgam Reduktion eines Mo(III)-Komplexes in Gegenwart von dmpm.
- c) Die Synthese des linearen NP₂-Liganden geht von Diallylamin (**23**) aus, das bei einer Radikalreaktion mit AIBN zum prPNHP-Liganden (**7**) reagiert. Dieser

3. Molybdänkomplexe mit NP_2 -Liganden

Ligand **7** wurde dann mit verschiedenen Molybdänpräkursoren, zur Untersuchung mittels EPR-Spektroskopie, umgesetzt.

3.2. Synthesen

3.2.1. *N,N*-Bis[2-(*p*-toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (**18**)

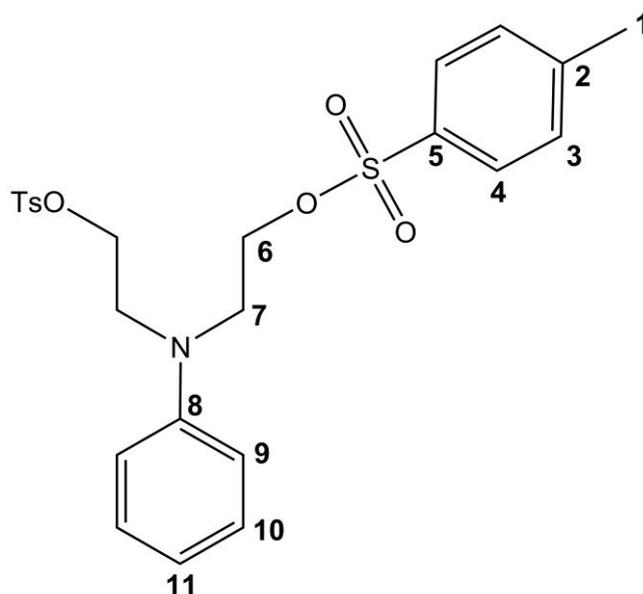


Zu einer Lösung aus 5.00 g (27.6 mmol) *N*-Phenyldiethanolamin (**17**) in 40 ml Dioxan wurden bei 0 °C 10.5 g (55.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann für 1 h bei 0 °C gerührt. Unter Rühren wurden 30 ml 30 proz. NaOH-Lösung dazugegeben und danach 50 ml H₂O. Das Gemisch wurde mit 3 x 80 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Zu dem entstandenen Öl wurden 10 ml Methanol gegeben und das Gemisch für 30 min in den Gefrierschrank gestellt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb.: 8.55 g (17.5 mmol, 63 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	58.88	5.56	2.86	13.10
gefunden:	58.95	5.77	2.92	12.26

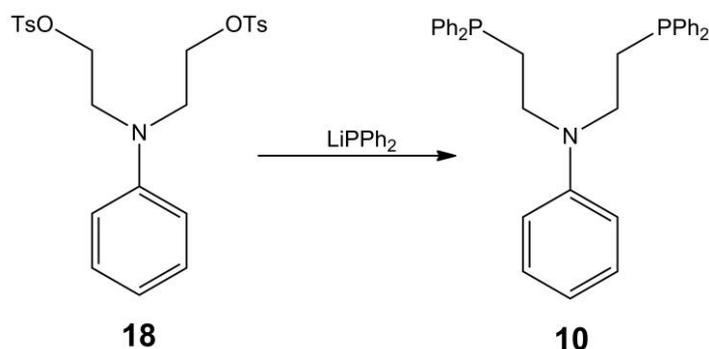
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3063 (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2965, 2861 (m) (C-H-Valenz), 1596, 1500 (m) (Ringschw.), 1452 (m) (CH₂-Deform.), 1355, 1171 (s) (SO₂-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 2.43 [s, 6H, *H*1], 3.55 [t, 4H, ³*J* = 6.0 Hz, *H*6], 4.10 [t, 4H, ³*J* = 6.0 Hz, *H*7], 6.44 [d, 2H, ³*J* = 8.9 Hz, *H*9], 6.71 [t, 1H, ³*J* = 7.3 Hz, *H*11], 7.13 [t, 2H, ³*J* = 7.3 Hz, 8.9 Hz, *H*10], 7.31 [d, 4H, ³*J* = 8.5 Hz, *H*3], 7.71 [d, 4H, ³*J* = 8.4 Hz, *H*4] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 22.15 [2C, *C*1], 50.77 [2C, *C*7], 67.63 [2C, *C*6], 112.81 [2C, *C*9], 118.15 [1C, *C*11], 128.51 [2C, *C*4], 130.09 [2C, *C*10], 130.68 [2C, *C*3], 133.35 [1C, *C*5], 145.98 [1C, *C*2], 146.65 [1C, *C*8] ppm.

3.2.2. *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**) (PhNetP₂)

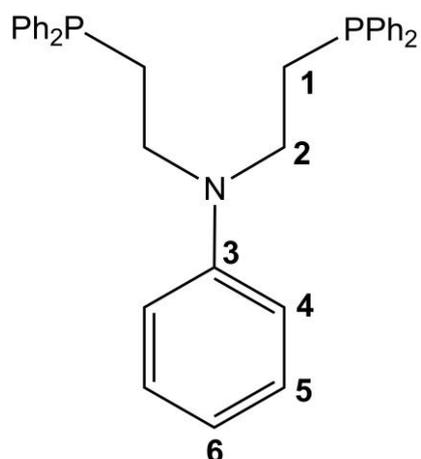


Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.40 g (12.9 mmol) Diphenylphosphin in 40 ml THF wurden tropfenweise 5.30 ml (13.0 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die rote Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 3.00 g (6.13 mmol) *N,N*-Bis[2-(*p*-toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (**18**) in 20 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 10 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.71) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 2.95 g (5.70 mmol, 93 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	78.90	6.43	2.71
gefunden:	77.28	6.39	2.43

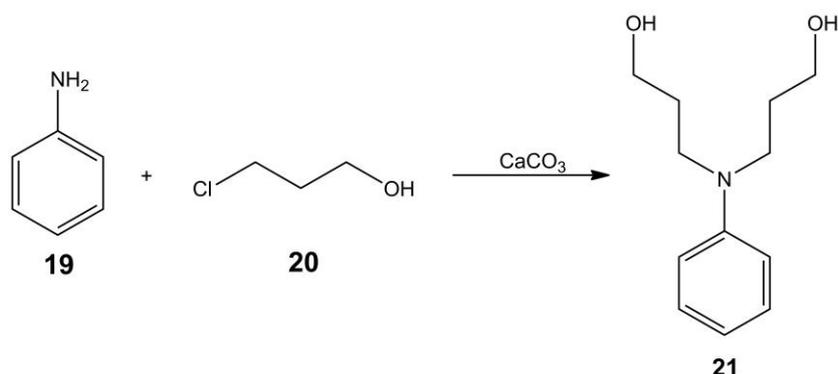
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3050, 3025 (m) (=C-H-Valenz), 2930, 2899, 2853 (m) (C-H-Valenz), 1965, 1890, 1816 (m) (Ar-Valenz), 1596, 1503 (m) (Ringschw.), 1478, 1431 (m) (P-C-Valenz), 1351, 1267 (m) (C-N-Valenz), 735, 690 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 2.36 [m, 4H, H1], 3.42 [m, 4H, H2], 6.45 [d, 2H, ³J = 8.8 Hz, H4], 6.66 [t, 1H, ³J = 7.3 Hz, H6], 7.13 [dd, 2H, ³J = 7.3, 8.8 Hz, H5], 7.38-7.40 [m, 12H, CH], 7.46-7.50 [m, 8H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 26.76 [2C, C1], 48.52 [2C, C2], 113.20 [2C, C4], 116.90 [1C, C6], 130.00 [2C, C5], 129.30-139.20 [24C, CH], 147.79 [1C, C3] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -20.54 [s, 2P] ppm.

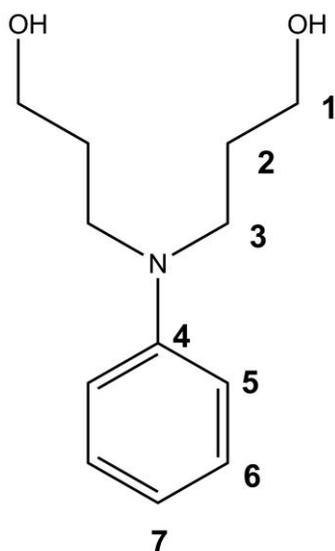
3.2.3. *N*-Phenyldipropanolamin (21)

Eine Mischung aus 920 mg (9.88 mmol) Anilin (**19**), 5.60 g (59.3 mmol) 3-Chloropropanol (**20**) und 1.98 g (19.8 mmol) CaCO₃ in 32 ml H₂O wurde unter Rückfluss für 24 h gerührt. Es wurde kalte 2 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 10-12 dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 3 x 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04-0.063 mit EE : Hexan, 80 : 20, R_f = 0.13) aufgereinigt wurde. Es wurde ein rotes Öl erhalten.^[76]

Ausb.: 1.61 g (7.69 mmol, 78 %).

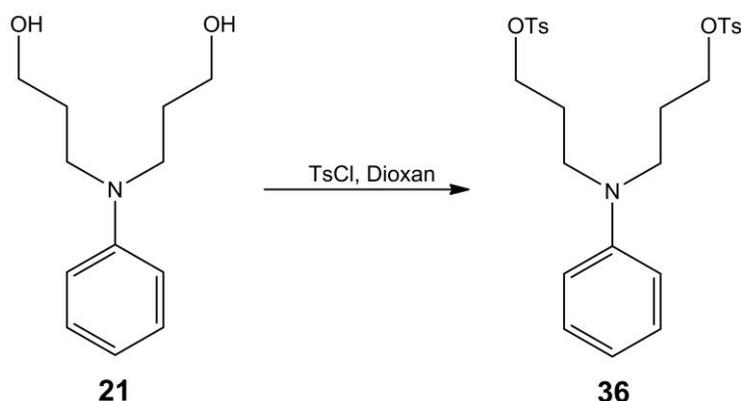
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	68.87	9.15	6.69
gefunden:	64.98	9.03	6.29

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3321 (s) (O-H-Valenz), 3062 (m) (=C-H-Valenz), 2933, 2875 (m) (C-H-Valenz), 1596, 1504 (m) (Ringschw.), 1369 (m) (C-N-Valenz), 1038 (s) (C-O-Valenz), 744, 692 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.81 [qui., 4H, ³J = 6.1, 7.0 Hz, H₂], 2.93 [s, 2H, OH], 3.41 [t, 4H, ³J = 7.1 Hz, H₁], 3.67 [t, 4H, ³J = 6.0 Hz, H₃], 6.67 [t, 1H, ³J = 7.2 Hz, H₇], 6.75 [d, 2H, ³J = 8.8 Hz, H₅], 7.20 [dd, 2H, ³J = 7.2, 8.9 Hz, H₆] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 30.78 [2C, C₂], 48.99 [2C, C₃], 61.21 [2C, C₁], 113.86 [2C, C₅], 117.08 [1C, C₇], 129.96 [2C, C₆], 149.13 [1C, C₄] ppm.

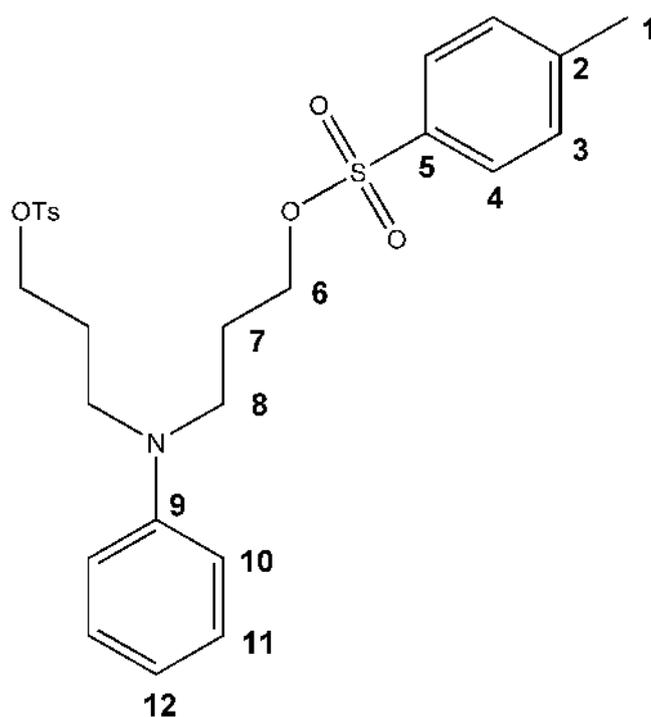
3.2.4. *N,N*-Bis[3-(*p*-toluolsulfonyl)propyl]benzamin (**36**)

Zu einer Lösung aus 1.50 g (7.15 mmol) *N*-Phenyldipropanolamin (**21**) in 10 ml Dioxan wurden bei 0 °C 3.05 g (16.0 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann für 1 h bei 0 °C gerührt. Unter Rühren wurden 7.80 ml 30 proz. NaOH-Lösung dazugegeben und danach 13 ml H₂O. Das Gemisch wurde mit 3 x 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein rot, braunes Öl erhalten.

Ausb.: 2.56 g (4.95 mmol, 69 %).

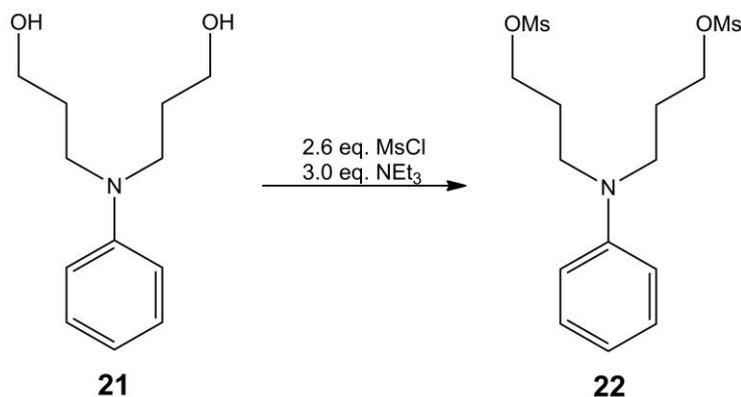
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	60.33	6.04	2.71	12.39
gefunden:	57.64	6.41	3.52	8.07

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3057 (m) (=C-H-Valenz), 2955, 2920, 2884, 2852 (m) (C-H-Valenz), 1597, 1503 (m) (Ringschw.), 1454 (m) (CH₂-Deform.), 1353, 1172 (s) (SO₂-Valenz), 1287, 1119 (m) (C-N-Valenz), 745, 692 (s) (=C-H-Deform.), 662 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.75 [m, 2H, H7], 1.90 [m, 2H, H7], 2.45 [s, 6H, H1], 3.23 [t, 2H, ³J = 7.1 Hz, H8], 3.63 [t, 2H, ³J = 6.1 Hz, H8], 4.03 [t, 2H, ³J = 6.0 Hz, H6], 4.08 [t, 2H, ³J = 6.0 Hz, H6], 6.66 [m, 3H, H10,12], 7.16 [m, 2H, H11], 7.37 [d, 4H, ³J = 7.7 Hz, H3], 7.78 [d, 4H, ³J = 8.2 Hz, H4] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 22.15 [2C, C1], 27.35 [2C, C7], 48.01 [2C, C8], 61.22 [2C, C6], 113.62 [2C, C10], 117.17 [1C, C12], 128.61 [4C, C4], 129.98 [2C, C11], 130.74 [4C, C3], 133.73 [2C, C2], 145.93 [2C, C5], 148.61 [1C, C9] ppm.

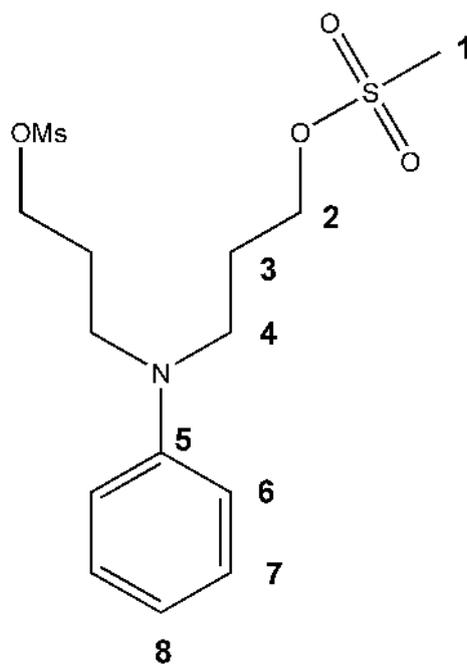
3.2.5. *N,N*-Bis[3-(methansulfonyl)propyl]benzamin (**22**)

Es wurden 1.50 g (7.15 mmol) *N*-Phenyldipropylolamin (**21**) in 100 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 2.18 g (21.5 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0 °C wurden 2.13 g (18.6 mmol) Methansulfonylchlorid dazugetropft und für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es wurde dann für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 40 ml H₂O hydrolysiert und jeweils mit 3 x 40 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein braunes Öl erhalten.

Ausb.: 2.44 g (6.68 mmol, 93 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	46.01	6.34	3.83	17.55
gefunden:	45.78	6.53	3.97	14.46

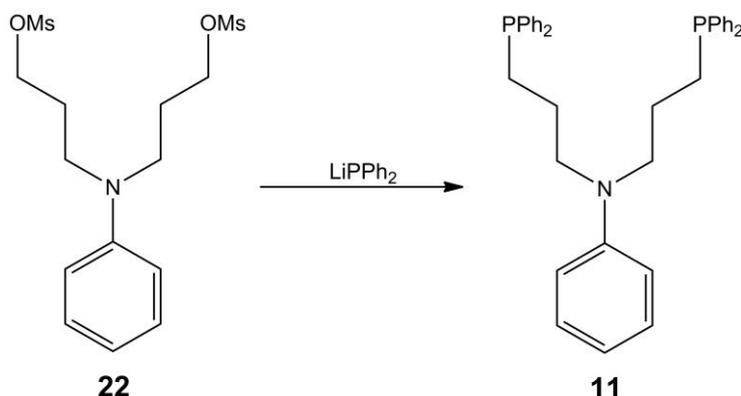
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3024 (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2935, 2897 (m) (C-H-Valenz), 1595, 1505 (m) (Ringschw.), 1461 (m) (CH₂-Deform.), 1349, 1168 (s) (SO₂-Valenz), 1209 (m) (C-N-Valenz), 753, 693 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 2.02 [m, 4H, *H*₃], 2.99 [s, 6H, *H*₁], 3.46 [t, 4H, ³*J* = 7.0 Hz, *H*₄], 4.26 [t, 4H, ³*J* = 6.0 Hz, *H*₂], 6.73 [m, 3H, *H*₆, 8], 7.22 [m, 2H, *H*₇] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 27.65 [2C, C₃], 37.91 (2C, C₁), 48.06 [2C, C₄], 68.78 [2C, C₂], 113.89 [2C, C₆], 117.74 [1C, C₈], 130.14 [2C, C₇], 148.22 [1C, C₅] ppm.

3.2.6. *N,N*-Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin (**11**) (PhNprP₂)

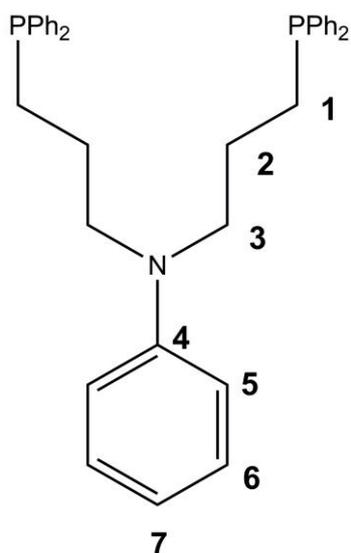


Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.53 g (13.6 mmol) Diphenylphosphin in 45 ml THF wurden tropfenweise 5.60 ml (13.8 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die rote Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 2.37 g (6.48 mmol) *N,N*-Bis[3-(methansulfonyl)propyl]benzamin (**22**) in 25 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 12 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 – 0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.74) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 3.89 g (7.13 mmol, 91 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	79.24	6.83	2.57
gefunden:	78.90	6.92	2.55

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3050, 3025 (m) (=C-H-Valenz), 2934, 2860 (m) (C-H-Valenz), 1954, 1886, 1810 (m) (Ar-Valenz), 1596, 1503 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1360, 1254 (m) (C-N-Valenz), 736, 692 (s) (=C-H-Deform.).

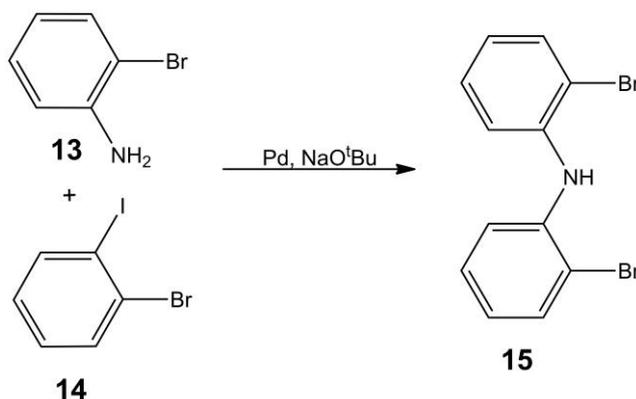


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.68 [m, 4H, H₂], 2.06 [t, 4H, ³J = 7.8 Hz, H₁], 3.35 [t, 4H, ³J = 7.5 Hz, H₃], 6.58 [m, 3H, H_{5,7}], 7.12 [m, 2H, H₆], 7.34 [m, 12H, CH], 7.43 [m, 8H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 24.32 [2C, C₂], 25.84 [2C, C₁], 52.67 [2C, C₃], 112.92 [2C, C₅], 116.43 [1C, C₇], 129.24, 129.37 [12C, CH], 129.89 (2C, C₆), 133.45 [8C, CH], 139.74 [4C, PC], 148.65 [1C, C₄] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -16.40 [s, 2P] ppm.

3.2.7. Di(2-bromophenyl)amin (15)

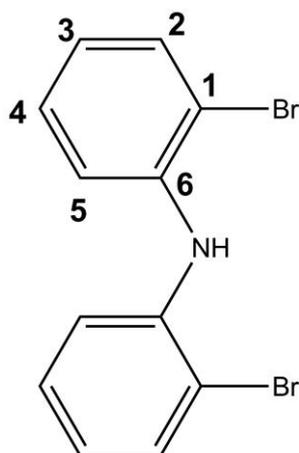


Es wurden 5.26 g (30.6 mmol) 2-Bromoanilin (**13**), 8.65 g (30.6 mmol) 1-Bromo-2-iodobenzol (**14**), 0.034 g (0.150 mmol) Pd(OAc)₂, 123 mg (0.230 mmol) DPEPhos und 4.11 g (42.8 mmol) NaO^tBu in 20 ml Toluol gelöst. Unter Lichtausschluß wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluß gerührt. Nach 18 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ml H₂O und 60 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Mischung wurde mit 2 x 40 ml CH₂Cl₂ extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein braunes Öl erhalten. Dieses wurde zweimal über eine Säule mit neutralem Al₂O₃ geschickt, mit OEt₂ als Laufmittel.^[71] Es wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.76) gereinigt. Es wurde eine gelb-grüne Flüssigkeit erhalten.

Ausb.: 9.76 g (29.8 mmol, 98 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	44.07	2.77	4.28
gefunden:	45.71	2.90	4.64

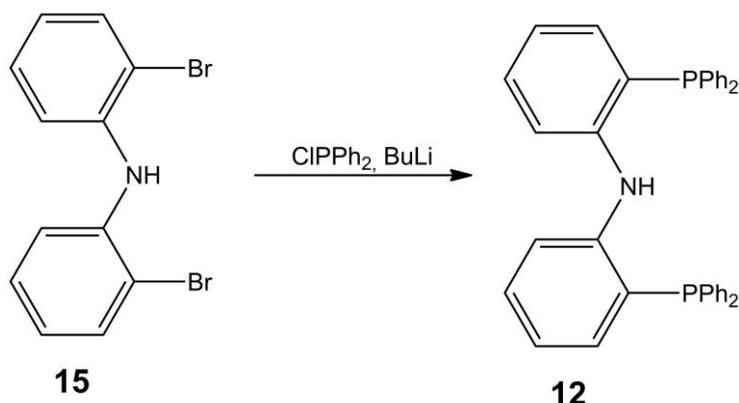
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3376 (m) (N-H-Valenz), 3061 (m) (=C-H-Valenz), 1670 (m) (C=C-Valenz), 1596, 1504, 1451 (m) (Ringschw.), 1312, 1287, 1021 (m) (C-N-Valenz), 736 (s) (=C-H-Deform.), 660 (m) (C-Hal-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 6.44 [s, 1H, NH], 6.87 [ddd, 2H, ³J = 6.9, 8.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, H3], 7.24 [td, 2H, ³J = 7.0, 8.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H4], 7.28 [dd, 2H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, H5], 7.60 [dd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H2] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 115.05 [2C, C1], 118.99 [2C, C5], 123.49 [2C, C3], 129.01 [2C, C4], 133.99 [2C, C2], 140.89 [2C, C6] ppm.

3.2.8. Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) (Ph₂NHP₂)



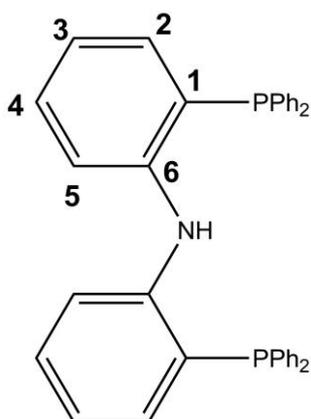
Es wurden 3.62 ml (9.06 mmol) *n*-BuLi tropfenweise zu einer Lösung aus 1.00 g (3.06 mmol) Di(2-bromophenyl)amin (**15**) in 35 ml OEt₂ bei 0 °C gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 1.13 ml (6.09 mmol) Chlorodiphenylphosphin dazugetropft. Die Reaktionsmischung wurde mit 0.45 ml 2-Propanol gequenchet und über Celite mit OEt₂ als Laufmittel gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das gelbe Öl wurde in 4 ml CH₂Cl₂ und 10 ml Pentan gelöst und in den Gefrierschrank gestellt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert wurde.^[71]

Ausb.: 50 mg (0.093 mmol, 4%).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	80.43	5.44	2.61
gefunden:	69.86	5.17	2.25

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3338 (m) (N-H-Valenz), 3064, 3052 (m) (=C-H-Valenz), 1566 (m) (Ringschw.), 1497, 1433 (m) (P-C-Valenz), 739, 692 (s) (=C-H-Deform.).

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

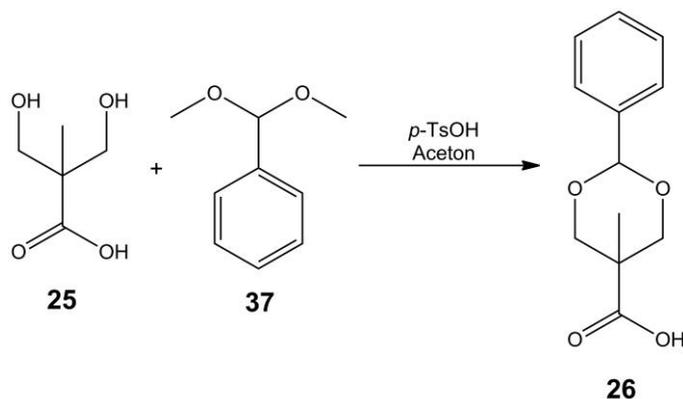


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 6.78-6.85 [m, 5H, H2, 5, NH], 7.15-7.24 [m, 12H, H3, 4, CH], 7.29-7.38 [m, 12H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 118.93 [2C, C3], 122.44 [2C, C5], 127.22 [2C, C1], 129.35-135.01 [26C, C4, CH], 136.67 [2C, C2], 147.46 [2C, C6] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -19.76 [s, 2P] ppm.

3.2.9. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (26)

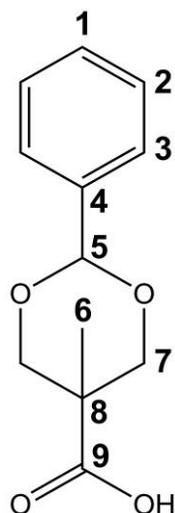


Es wurden 20.0 g (149 mmol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**), 34.1 g (222 mmol) Benzaldehyddimethylacetal (**37**) und 1.42 g (7.40 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 150 ml Aceton gelöst und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h in den Gefrierschrank gestellt. Die Lösung wurde filtriert und mit 150 ml kaltem Aceton gewaschen. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.^[77]

Ausb.: 19.8 g (88.9 mmol, 60 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)
berechnet:	64.85	6.35
gefunden:	65.13	6.37

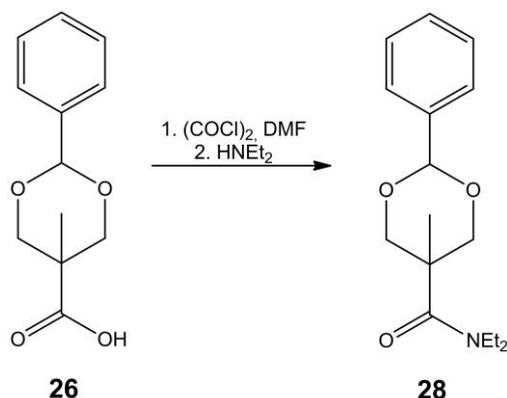
IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3400-2300 (br) (O-H-Valenz.), 1698 (s) (C=O-Valenz.), 1085, 1024(s) (C-O-C-O-C-Valenz.).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 1.11 [s, 3H, *H*6], 3.70 [d, 2H, ²*J* = 11.7 Hz, *H*7], 4.63 [d, 2H, ²*J* = 11.7 Hz, *H*7], 5.49 [s, 1H, *H*5], 7.35 [m, 3H, *H*1, 3], 7.47 [m, 2H, *H*2] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 17.74 [1C, C6], 42.14 [1C, C8], 73.43 [2C, C7], 101.93 [1C, C5], 126.16 [3C, C1, 3], 128.27 [2C, C2], 137.50 [1C, C4], 178.70 [1C, C9] ppm.

3.2.10. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamid (**28**)



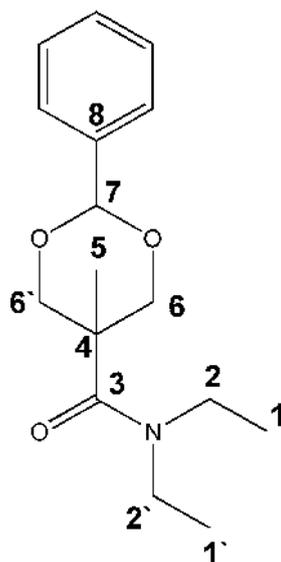
In 120 ml Toluol wurden 10.0 g (45.0 mmol) Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)-propionsäure (**26**) gelöst. Es wurde auf 0 °C gekühlt und 8.00 ml (93.2 mmol) Oxalylchlorid und 0.400 ml (5.20 mmol) DMF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das gleich weiter umgesetzt wurde. Das Säurechlorid **27** wurde in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und innerhalb von 20 min zu einer 0 °C kalten Mischung aus 16.0 ml (147 mmol) Diethylamin in 100 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 600 ml CH₂Cl₂ versetzt und anschließend mit 2 x 75 ml 2 M HCl, mit 100 ml ges. Natriumchloridlösung, mit 2 x 75 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 2 x 100 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063, mit Hexan, EE und 5 % Triethylamin, 5:1, R_f = 0.16) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 2.67 g (9.63 mmol, 21 %).

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	69.29	8.36	5.05
gefunden:	69.88	8.53	5.08

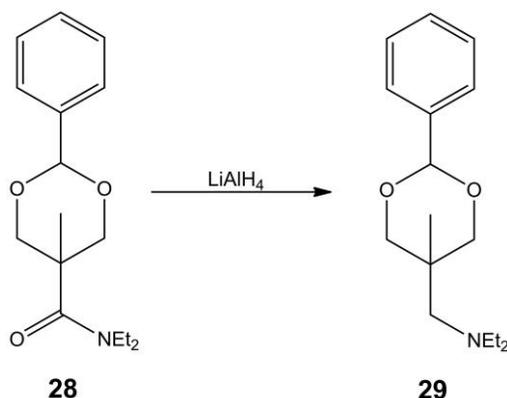
IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3027, 3016 (m) (=C-H-Valenz), 2986, 2967, 2933, 2865 (s-m) (C-H-Valenz), 1621 (s) (C=O-Valenz), 1456, 1421 (s) (CH₂- u. CH₃-Deform.), 1390 (s) (C-N-Valenz), 1085, 1024 (s) (C-O-C-O-C-Valenz.), 759, 693 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.07 [s, 3H, H₅], 1.20 [t, 6H, ³J = 7.0 Hz, H₁, 1'], 3.41 [q, 4H, ³J = 7.0 Hz, H₂, 2'], 3.61 [dt, 2H, ²J = 11.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H₆], 4.71 [dt, 2H, ²J = 11.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H_{6'}], 5.51 [s, 1H, H₇], 7.36 [m, 3H, CH], 7.43 [m, 2H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 14.00 [2C, C₁, 1'], 18.58 [1C, C₅], 42.71 [2C, C₂, 2'], 42.93 [2C, C₄], 75.70 [1C, C₆, 6'], 102.38 [1C, C₇], 127.09 [2C, CH], 128.86 [2C, CH], 129.53 [1C, CH], 139.33 [1C, C₈], 172.03 [1C, C₃] ppm.

3.2.11. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamin (29)

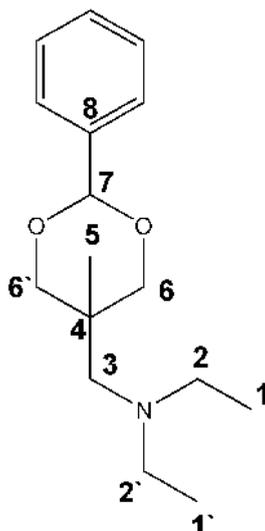


Es wurden 2.39 g (8.62 mmol) Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamid (**28**) in 55 ml THF vorgelegt. Zur Mixtur wurden 1.47 g (38.9 mmol) LiAlH₄ in 35 ml THF bei 80 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und die Lösung wurde mit 15 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 2.24 g (8.50 mmol, 99 %).

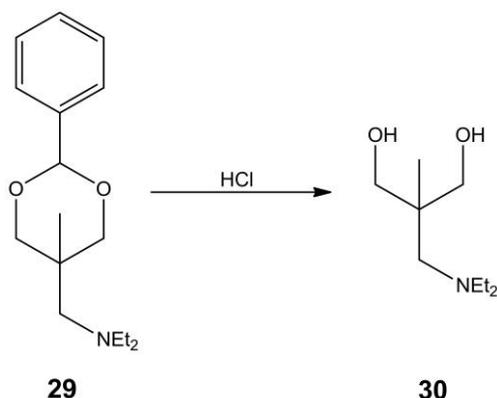
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	72.96	9.57	5.32
gefunden:	68.38	9.88	4.52

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3066, 3035 (m) (=C-H-Valenz), 2964, 2869, 2844 (s-m) (C-H-Valenz), 1469, 1457 (m) (CH₂- u. CH₃-Deform.), 1387 (m) (C-N-Valenz), 1085, 1024 (s) (C-O-C-O-C-Valenz.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.74 [s, 3H, H5], 1.03 [t, 6H, ³J = 7.1 Hz, H1, 1'], 2.61 [q, 4H, ³J = 7.1 Hz, H2, 2'], 2.71 [s, 2H, H3], 3.57 [dt, 2H, ²J = 11.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H6], 3.97 [dt, 2H, ²J = 11.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H6'], 5.40 [s, 1H, H7], 7.37 [m, 3H, CH], 7.47 [m, 2H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 12.98 [2C, C1, 1'], 19.33 [1C, C5], 35.46 [2C, C4], 50.08 [2C, C2, 2'], 58.77 [1C, C3], 75.30 [1C, C6, 6'], 102.48 [1C, C7], 127.05 [2C, CH], 128.92 [2C, CH], 129.49 [1C, CH], 139.96 [1C, C8] ppm.

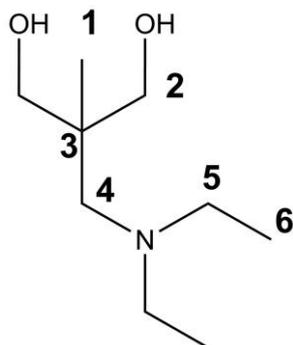
3.2.12. 1,1-Bis(hydroxymethyl)propion-*N*-diethylamin (30)

Es wurden 1.00 g (3.80 mmol) Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamin (**29**) in 100 ml THF mit 100 ml 2 M HCl versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit 300 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wurde dann jeweils mit 5 x 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die wässr. Phase wurde eingeeengt und dann mit Methanol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 560 mg (3.20 mmol, 84 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	61.67	12.08	7.99
gefunden:	51.21	9.95	6.83

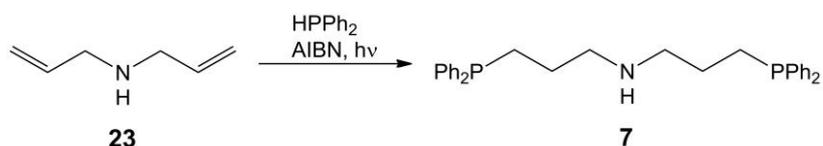
IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3353 (s) (O-H-Valenz), 2968, 2921, 2871, 2825 (m) (C-H-Valenz), 1463 (m) (CH₂- u. CH₃-Deform.), 1387 (m) (CH₃-Valenz), 1032 (s) (C-O-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 300 K, TMS): δ = 0.85 [s, 3H, *H*1], 1.06 [t, 6H, ³*J* = 7.1 Hz, *H*6], 2.56 [s, 2H, *H*4], 2.57 [q, 4H, ³*J* = 7.1 Hz, *H*5], 3.51 [q, 4H, ²*J* = 10.7 Hz, *H*2] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD, 300 K, TMS): δ = 12.19 [2C, C6], 19.65 [1C, C1], 40.91 [1C, C3], 50.17 [2C, C5], 61.96 [1C, C4], 68.66 [2C, C2] ppm.

3.2.13. Bis(diphenylphosphinopropyl)amin (7) (prPNHP)

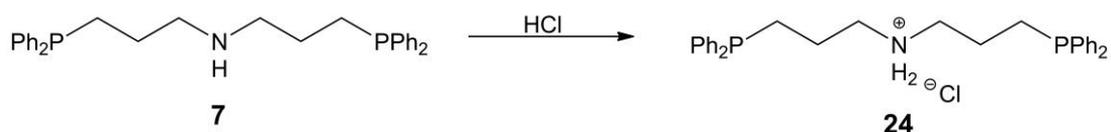


Es wurden 20.0 g (107 mmol) Diphenylphosphin und 5.22 ml (53.7 mmol) Diallylamin (**23**) unter Zugabe von AIBN im Abstand von 24 h über 7 d bei Raumtemp. belichtet. Die nicht umgesetzten Edukte wurden i. Vak. bei 170 °C abdestilliert. Es wurde ein zähes Öl erhalten.^[61]

Ausb.: 23.5 g (50.0 mmol, 93 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	76.74	7.08	2.98
gefunden:	75.31	6.91	2.77

3.2.14. prPNHP·HCl (24)

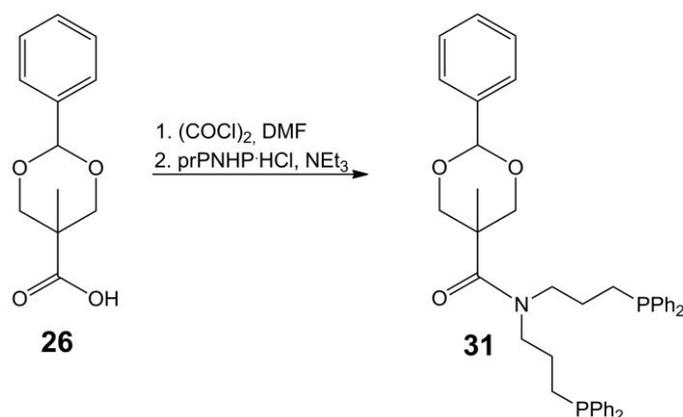


In 200 ml Toluol wurden 10.0 g (19.8 mmol) prPNHP (**7**) gelöst und mit 211 ml 2 M HCl versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.^[78]

Ausb.: 10.4 g (20.5 mmol, 97 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	71.21	6.77	2.77
gefunden:	70.65	6.65	2.51

3.2.15. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionamid (**31**)

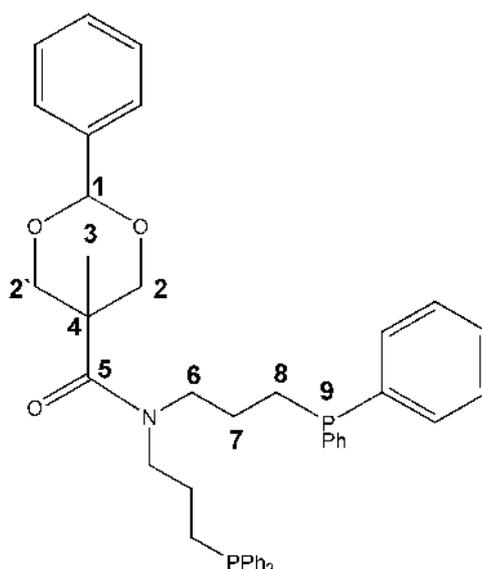


In 110 ml Toluol wurden 5.20 g (22.5 mmol) Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**) gelöst. Es wurde auf 0 °C gekühlt und 4.50 ml (46.6 mmol) Oxalylchlorid und 0.200 ml (2.60 mmol) DMF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das gleich weiter umgesetzt wurde. Das Säurechlorid **27** wurde in 80 ml CH₂Cl₂ gelöst und innerhalb von 30 min zu einer 0 °C kalten Mischung aus 10.4 g (20.5 mmol) prPNHP·HCl (**24**), 16.2 ml (116 mmol) Triethylamin und 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz mit 2 x 400 ml 2 M HCl und mit 2 x 400 ml 0.1 M NaOH gewaschen. Die wässr. Phasen wurden jeweils mit 3 x 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit Cyclohexan, Toluol und EE, 3:1:1 (5 % Triethylamin), R_f = 0.42) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 7.60 g (11.3 mmol, 55 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	74.87	6.73	2.08
gefunden:	75.16	6.73	2.14

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2933, 2873 (m) (C-H-Valenz), 1956, 1887, 1812 (m) (Ar-Valenz), 1624 (s) (C=O-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1479, 1433 (s) (P-C-Valenz), 1087, 1024 (s) (C-O-C-O-C-Valenz.), 739, 693 (s) (=C-H-Deform.).

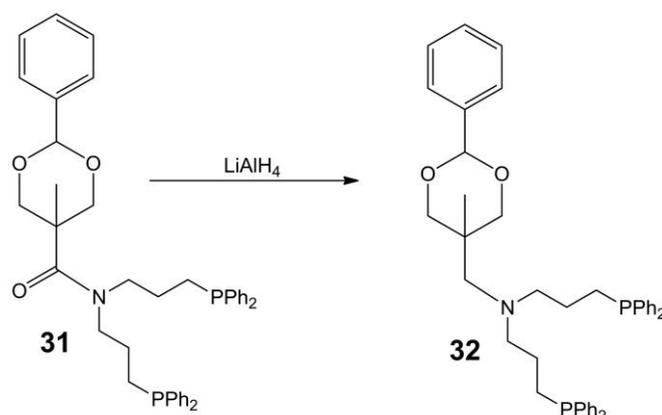


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.99 [s, 3H, H3], 1.73 [m, 4H, H7], 2.05 [t, 4H, ³J = 7.9 Hz, H8], 3.40 [t, 4H, ³J = 7.7 Hz, H6], 3.58 [dt, 2H, ²J = 11.5 Hz, H2], 4.66 [dt, 2H, ²J = 11.5 Hz, H2'], 5.51 [s, 1H, H1], 7.26-7.43 [m, 25H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 18.72 [1C, C3], 21.99 [2C, C7], 25.68 [2C, C8], 25.80 [2C, C6], 43.12 [1C, C4], 75.71 [2C, C2, 2'], 102.43 [1C, C1], 127.10-133.55 [25C, CH], 138.77-139.64 [5C, CH], 172.70 [1C, C5] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -16.39 [s, 2P, P9] ppm.

3.2.16. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) (BnprPNP)

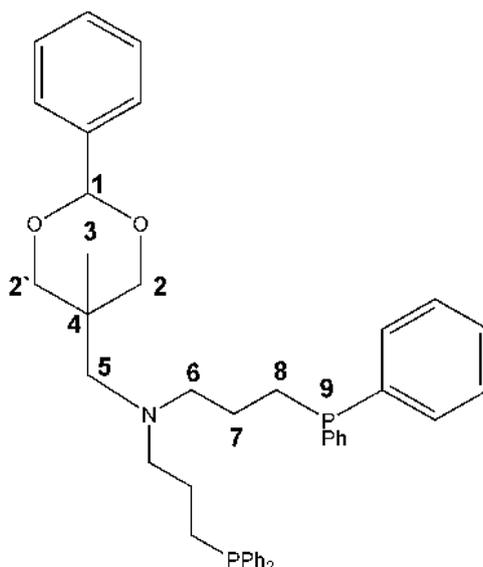


Es wurden 7.22 g (10.7 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäureamid (**31**) in 120 ml THF vorgelegt. Zur Mischung wurden 3.17 g (83.5 mmol) LiAlH₄ in 50 ml THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und die Lösung wurde mit 20 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 6.48 g (9.82 mmol, 92 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	76.46	7.18	2.12
gefunden:	71.81	7.35	2.11

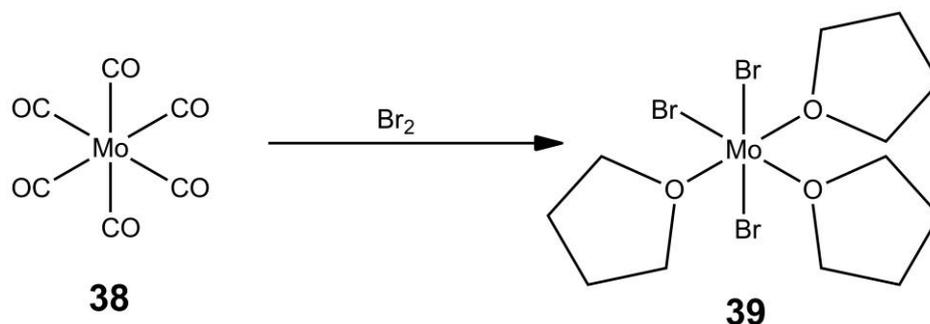
IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2960, 2846, 2824 (m) (C-H-Valenz), 1953, 1890, 1810 (m) (Ar-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1480, 1433 (s) (P-C-Valenz), 1386 (s) (C-N-Valenz), 1088, 1024 (s) (C-O-C-O-C-Valenz.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.70 [s, 3H, *H*3], 1.60 [m, 4H, *H*7], 2.04 [t, 4H, ³*J* = 7.9 Hz, *H*8], 2.62 [t, 4H, ³*J* = 7.3 Hz, *H*6], 2.70 [s, 2H, *H*5], 3.54 [d, 2H, ²*J* = 11.6 Hz, *H*2], 3.93 [d, 2H, ²*J* = 11.5 Hz, *H*2'], 5.40 [s, 1H, *H*1], 7.33 [m, 15H, *CH*], 7.42 [m, 10H, *CH*] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 19.52 [1C, *C*3], 24.40 [2C, *C*7], 26.28 [2C, *C*8], 35.64 [2C, *C*4], 57.86 [2C, *C*6], 59.99 [2C, *C*5], 75.29 [1C, *C*2, 2'], 102.49 [1C, *C*1], 127.09-140.17 [30C, *CH*] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.65 [s, 2P, *P*9] ppm.

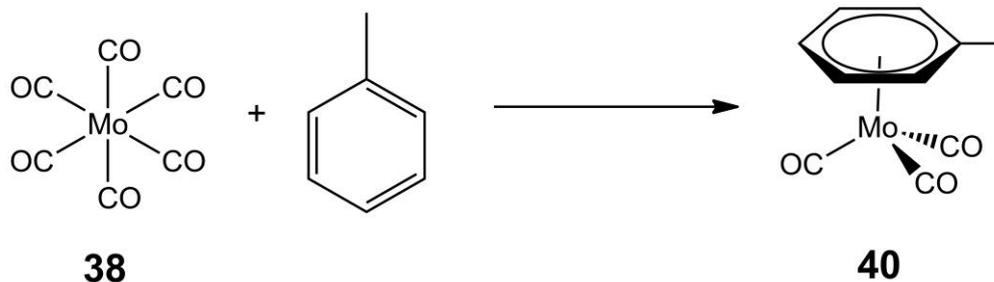
3.2.17. [MoBr₃(thf)₃] (39)

Es wurden 4.60 g (17.4 mmol) [Mo(CO)₆] (**38**) in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei -78 °C wurden 0.800 ml (15.6 mmol) Br₂ dazugegeben. Es wurde für 15 min bei dieser Temperatur weiter gerührt und danach wurde die Mischung eingengt. Der Rückstand wurde in 100 ml THF aufgenommen und unter Eiskühlung wurden weitere 0.400 ml (7.81 mmol) Br₂ dazugegeben. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt, danach wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 20 ml THF gewaschen und danach i. Vak. getrocknet. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.^[79]

Ausb.: 7.12 g (12.9 mmol, 74 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	Br(%)
berechnet:	26.11	4.38	43.43
gefunden:	26.11	4.74	44.24

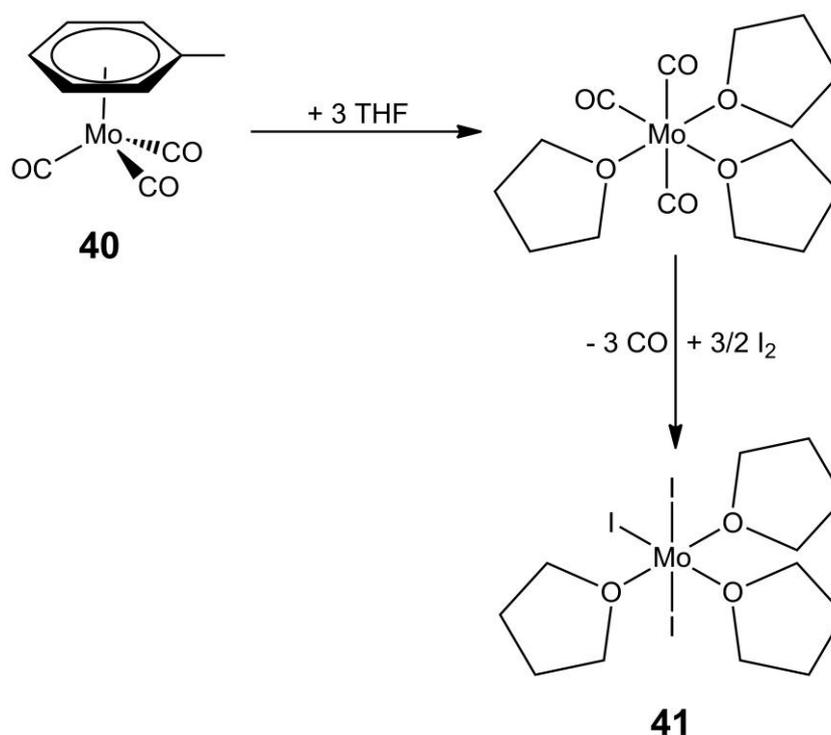
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2985, 2906 (m) (C-H-Valenz), 1454 (m) (CH₂-Deform.), 1043, 1005 (s) (C-O-C-Valenz), 841 (s) (THF), 577, 380, 265 (w-m) (Mo-Br-Valenz).

3.2.18. [Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₅CH₃)] (40)

Es wurden 9.00 g (33.1 mmol) [Mo(CO)₆] (**38**) in 100 ml Toluol suspendiert. Die Reaktion fand unter Lichtausschluss statt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 150 °C gekocht. Nach dem Abkühlen auf 40 °C wurde die Lösung auf 10 ml eingeeengt, dann 50 ml *n*-Hexan dazugegeben und für 18 h in den Gefrierschrank gestellt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml *n*-Hexan gewaschen.^[80]

Ausb.: 5.35 g (19.3 mmol, 58 %).

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3081 (m) (=C-H-Valenz), 2925 (m) (C-H-Valenz), 1950, 1852, 1820 (br. s) (CO-Streckschw.).

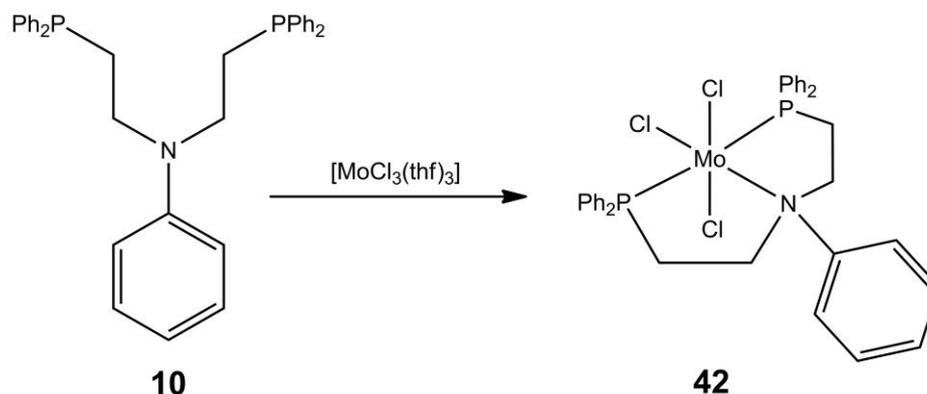
3.2.19. [MoI₃(thf)₃] (**41**)

Es wurden 5.35 g (19.3 mmol) [Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₅CH₃)] (**40**) in 42 ml THF gelöst. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, es entstand [Mo(CO)₃(thf)₃]. Dann wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und 7.42 g (29.2 mmol) I₂ dazugegeben. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach dunkelrot. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt, danach für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml THF gewaschen.^[80]

Ausb.: 7.04 g (10.2 mmol, 53 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	I(%)
berechnet:	20.80	3.49	54.94
gefunden:	19.37	3.27	48.46

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2977, 2951, 2899 (m) (C-H-Valenz), 1445 (m) (CH₂-Deform.), 1041, 1000 (s) (C-O-C-Valenz), 835 (s) (THF), 677, 578 (m-w) (Mo-I-Valenz).

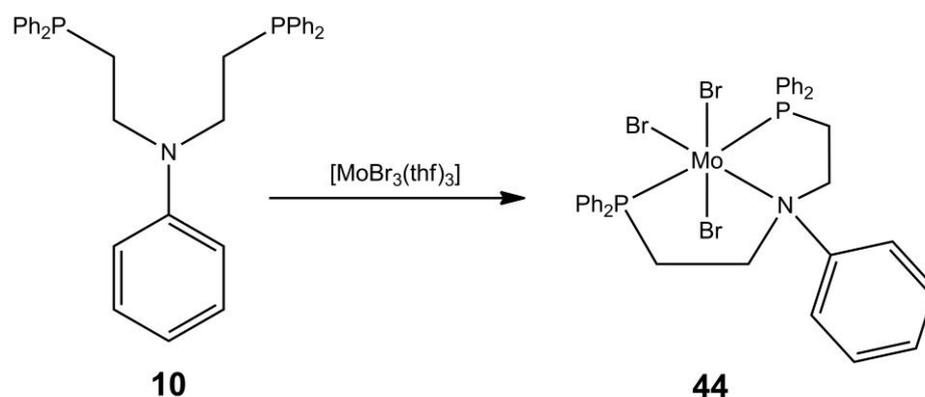
3.2.20. [MoCl₃(PhNetP₂)] (42)

Es wurden 1.00 g (1.93 mmol) *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 809 mg (1.93 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (**43**) in 2.00 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausb.: 729 mg (1.01 mmol, 53 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	56.73	4.62	1.95	14.77
gefunden:	56.53	5.07	1.62	12.50

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3056 (m) (=C-H-Valenz), 2968, 2911, 2851 (m) (C-H-Valenz), 1600, 1505 (m) (Ringschw.), 1485, 1434 (m) (P-C-Valenz), 1350 (m) (C-N-Valenz), 735, 693 (s) (=C-H-Deform.).

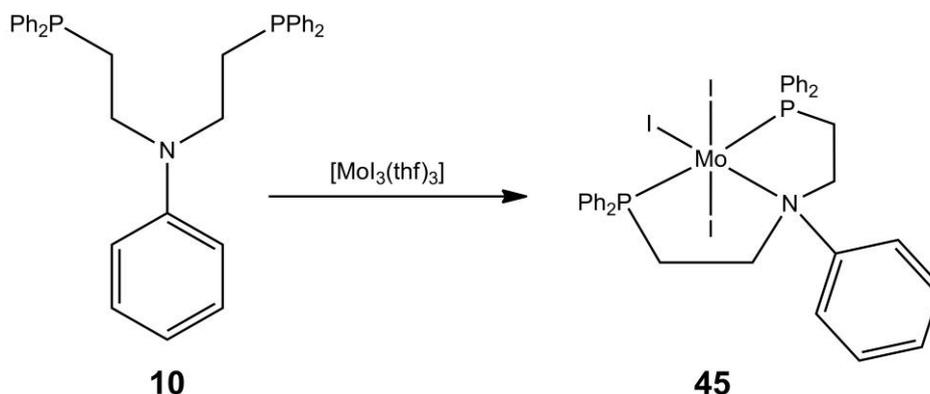
3.2.21. [MoBr₃(PhNetP₂)] (44)

Es wurden 700 mg (1.35 mmol) *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 747 mg (1.35 mmol) [MoBr₃(thf)₃] (**39**) in 4.00 ml THF und 4.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausb.: 696 mg (0.816 mmol, 60 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
berechnet:	47.86	3.90	1.64	28.09
gefunden:	47.56	3.74	1.56	25.47

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2960, 2922 (m) (C-H-Valenz), 1598, 1503 (m) (Ringschw.), 1483, 1434 (m) (P-C-Valenz), 1354 (m) (C-N-Valenz), 737, 693 (s) (=C-H-Deform.), 572 (m-w) (Mo-Br-Valenz).

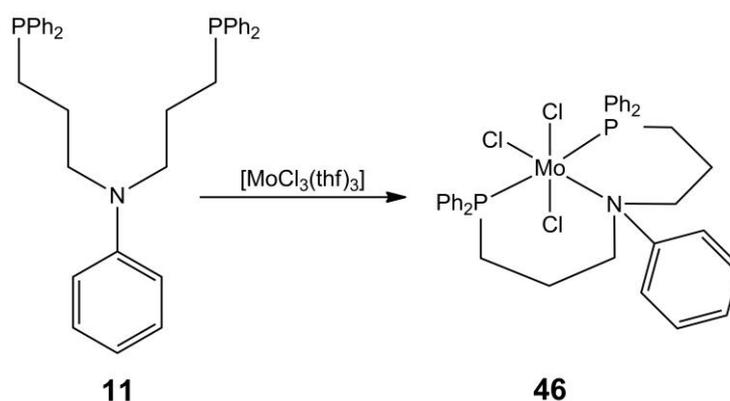
3.2.22 [MoI₃(PhNetP₂)] (45)

Es wurden 1.00 g (1.93 mmol) *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 1.34 g (1.93 mmol) [MoI₃(thf)₃] (**41**) in 4.00 ml THF und 4.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.62 g (1.63 mmol, 84 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	I(%)
berechnet:	41.07	3.35	1.41	38.29
gefunden:	40.79	3.74	1.29	33.25

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2965, 2914, 2854 (m) (C-H-Valenz), 1597, 1502 (m) (Ringschw.), 1480, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1349 (s) (C-N-Valenz), 737, 695 (s) (=C-H-Deform.), 555, 504, 484 (m-w) (Mo-I-Valenz).

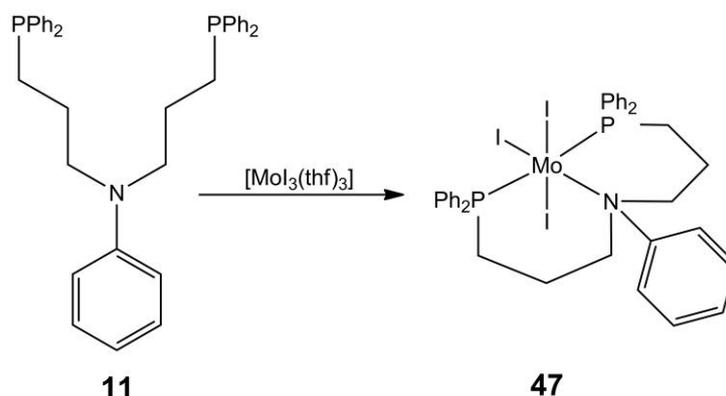
3.2.23. [MoCl₃(PhNprP₂)] (46)

Es wurden 1.00 g (1.83 mmol) *N,N*-Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin (**11**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 766 mg (1.83 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (**43**) in 2.00 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.07 g (1.43 mmol, 78 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	57.81	4.99	1.87	14.22
gefunden:	54.12	5.29	1.63	13.45

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3054 (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2899, 2875 (m) (C-H-Valenz), 1598, 1505 (m) (Ringschw.), 1485, 1433 (m) (P-C-Valenz), 1364 (m) (C-N-Valenz), 743, 692 (s) (=C-H-Deform.).

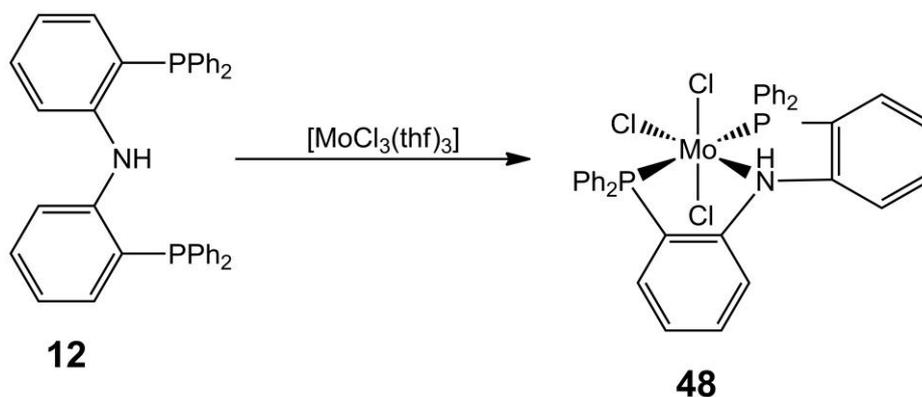
3.2.24. [MoI₃(PhNprP₂)] (47)

Es wurden 1.00 g (1.83 mmol) *N,N*-Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin (**11**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 1.27 g (1.83 mmol) [MoI₃(thf)₃] (**41**) in 4.00 ml THF und 4.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml THF gewaschen. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.61 g (1.57 mmol, 86 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	I(%)
berechnet:	42.30	3.65	1.37	37.24
gefunden:	41.98	3.99	1.17	34.22

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2950, 2863 (m) (C-H-Valenz), 1596, 1507 (m) (Ringschw.), 1482, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1370 (m) (C-N-Valenz), 739, 693 (s) (=C-H-Deform.), 578, 511, 483 (m-w) (Mo-I-Valenz).

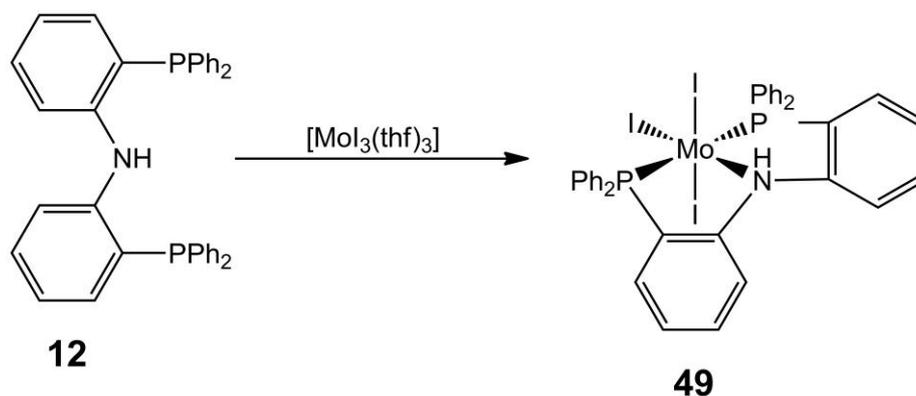
3.2.25. [MoCl₃(Ph₂NHP₂)] (48)

Es wurden 1.00 g (1.86 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 779 mg (1.86 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (**43**) in 2.00 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 442 mg (0.597 mmol, 32 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	58.44	3.95	1.89	14.38
gefunden:	49.27	4.05	1.40	16.88

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 1572 (m) (Ringschw.), 1482, 1435 (m) (P-C-Valenz), 742, 693 (s) (=C-H-Deform.).

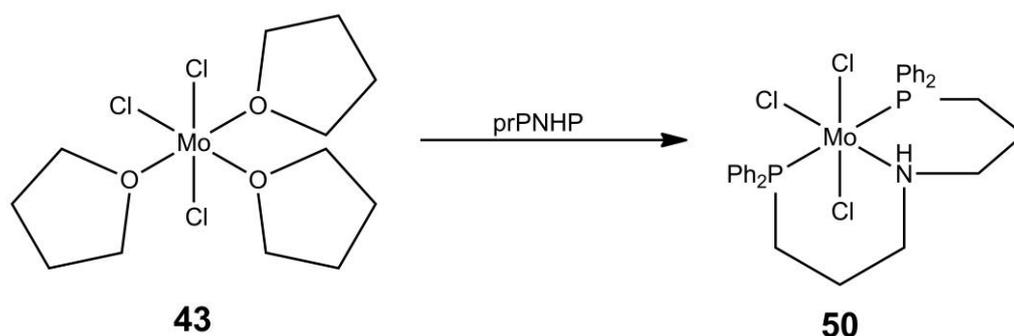
3.2.26. [MoI₃(Ph₂NHP₂)] (49)

Es wurden 1.00 g (1.86 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 1.29 g (1.86 mmol) [MoI₃(thf)₃] (**41**) in 4.00 ml THF und 4.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausb.: 628 mg (0.619 mmol, 33 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	I(%)
berechnet:	42.63	2.88	1.38	37.54
gefunden:	33.98	3.27	0.82	42.10

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 1569 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (m) (P-C-Valenz), 736, 689 (s) (=C-H-Deform.), 573, 516, 475 (m-w) (Mo-I-Valenz).

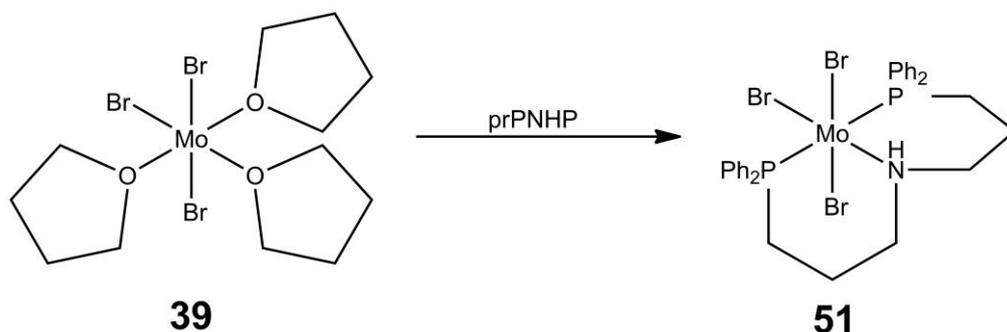
3.2.27. [MoCl₃(prPNHP)] (50)

Es wurden 510 mg (1.09 mmol) prPNHP (7) in 2.00 ml THF und 1.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 456 mg (1.09 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (43) in 3.50 ml THF und 3.50 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 686 mg (1.02 mmol, 94 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	53.63	4.95	2.08	15.83
gefunden:	50.96	4.95	2.07	14.52

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3184 (m) (N-H-Valenz), 3053 (m) (=C-H-Valenz), 2943, 2915 (m) (C-H-Valenz), 1587 (m) (Ringschw.), 1484, 1433 (m) (P-C-Valenz), 741, 692 (s) (=C-H-Deform.).

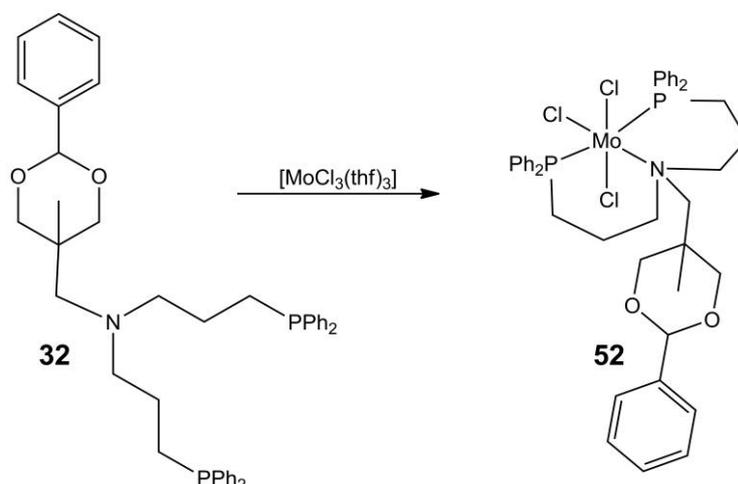
3.2.28. [MoBr₃(prPNHP)] (51)

Es wurden 570 mg (1.21 mmol) prPNHP (**7**) in 2.50 ml THF und 1.50 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 670 mg (1.21 mmol) [MoBr₃(thf)₃] (**39**) in 4.00 ml THF und 4.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 853 mg (1.06 mmol, 88 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
berechnet:	44.75	4.13	1.74	29.77
gefunden:	43.64	4.12	1.80	31.56

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3171 (m) (N-H-Valenz), 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2943, 2926 (m) (C-H-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1484, 1434 (m) (P-C-Valenz), 741, 691 (s) (=C-H-Deform.).

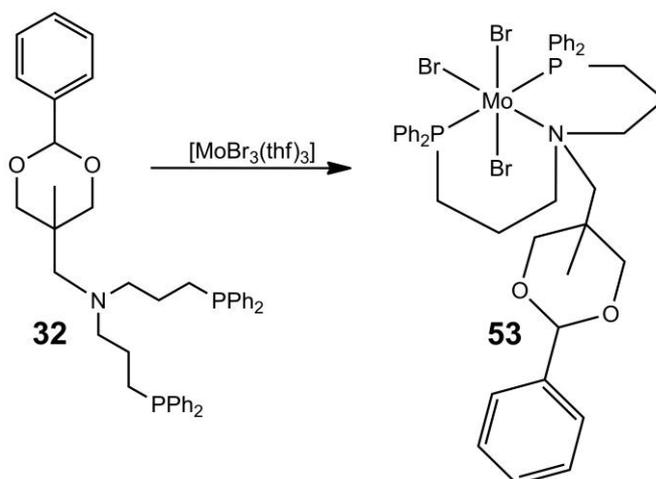
3.2.29. [MoCl₃(BnprPNP)] (52)

Es wurden 1.00 g (1.52 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 634 mg (1.52 mmol) $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**43**) in 2.00 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 591 mg (0.686 mmol, 45 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	58.52	5.50	1.62	12.34
gefunden:	53.57	5.36	1.66	13.50

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3053 (m) (=C-H-Valenz), 2956, 2943, 2860 (m) (C-H-Valenz), 1589 (m) (Ringschw.), 1485, 1434 (m) (P-C-Valenz), 1364 (m) (C-N-Valenz), 741, 692 (s) (=C-H-Deform.).

3.2.30. [MoBr₃(BnprPNP)] (53)

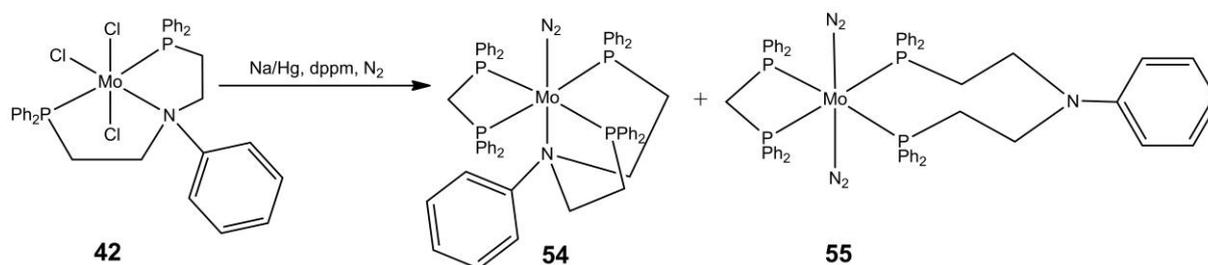
Es wurden 1.00 g (1.52 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 839 mg (1.52 mmol) [MoBr₃(thf)₃] (**39**) in 2.00 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.06 g (1.07 mmol, 70 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Br(%)
berechnet:	50.68	4.76	1.41	24.08
gefunden:	46.22	4.89	1.38	26.05

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3053 (m) (=C-H-Valenz), 2960, 2865 (m) (C-H-Valenz), 1587 (m) (Ringschw.), 1486, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1365 (m) (C-N-Valenz), 740, 690 (s) (=C-H-Deform.), 617 (m-w) (Mo-Br-Valenz).

3.2.31. [Mo(N₂)(dppm)(PhNetP₂)] (**54**) und [Mo(N₂)₂(dppm)(PhNetP₂)] (**55**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 473 mg (0.657 mmol) [MoCl₃(PhNetP₂)] (**42**) und 253 mg (0.657 mmol) dppm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von gelb nach rot. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein orange-roter Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 6 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 373 mg.

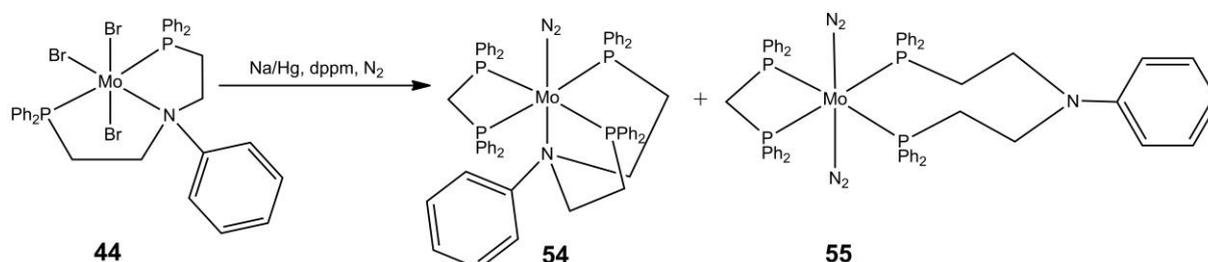
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (54):	69.07	5.40	4.10
berechnet (55):	67.24	5.26	6.64
berechnet (54 + 55):	68.14	5.33	5.39
gefunden:	67.05	5.84	2.00

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2962, 2903 (m) (C-H-Valenz), 2040 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1959 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1596, 1503 (m) (Ringschw.), 1479, 1431 (m) (P-C-Valenz), 735, 690 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (54) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 43.67$ (AA', 2P), 8.99 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -13.1$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 17.4$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 99.9$ Hz, $^2J_{XX'} = -5.1$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (55) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 41.03$ (AA', 2P), 11.84 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -11.6$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 18.5$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 98.8$ Hz, $^2J_{XX'} = -7.2$ Hz) ppm.

3.2.32. [Mo(N₂)(dppm)(PhNetP₂)] (**54**) und [Mo(N₂)₂(dppm)(PhNetP₂)] (**55**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 500 mg (0.586 mmol) [MoBr₃(PhNetP₂)] (**44**) und 113 mg (0.293 mmol) dppm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von dunkel gelb nach dunkelorange. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 6 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 315 mg.

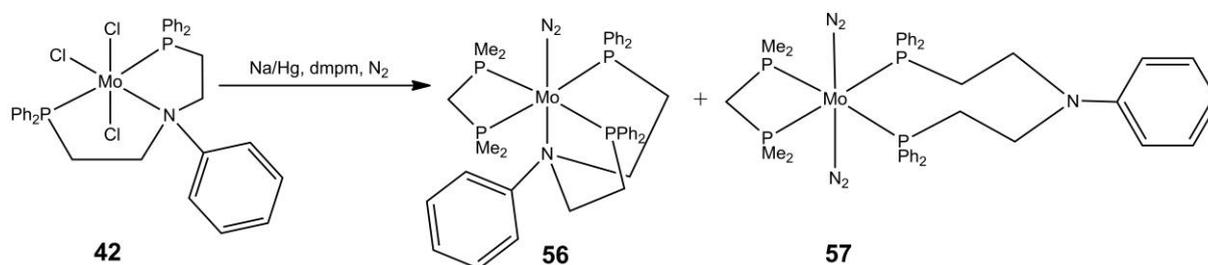
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (54):	69.07	5.40	4.10
berechnet (55):	67.24	5.26	6.64
berechnet (54 + 55):	68.14	5.33	5.39
gefunden:	64.29	6.12	2.01

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2962, 2905 (m) (C-H-Valenz), 2039 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1961 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1597, 1504 (m) (Ringschw.), 1480, 1432 (m) (P-C-Valenz), 737, 690 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (54) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 43.66$ (AA', 2P), 9.00 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -12.0$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 17.3$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 99.9$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -3.0$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (55) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 41.03$ (AA', 2P), 11.83 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -12.2$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 16.6$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 97.0$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -6.9$ Hz) ppm.

3.2.33. [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNetP₂)] (**57**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 500 mg (0.695 mmol) [MoCl₃(PhNetP₂)] (**42**) und 94.0 mg (0.695 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 4 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von ocker nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 6 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 279 mg.

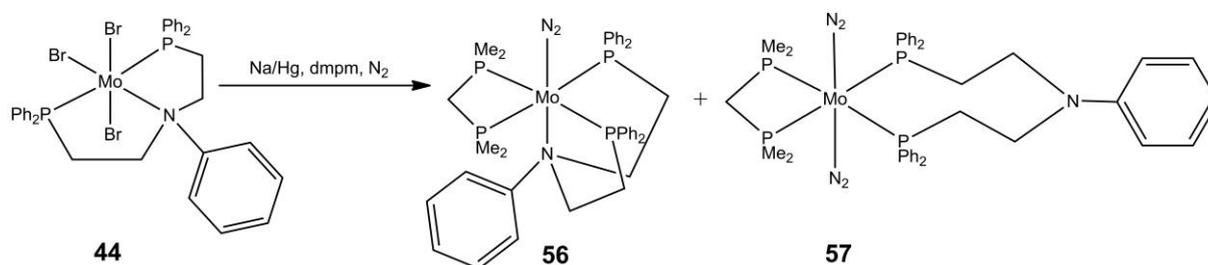
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (56):	60.24	6.09	5.40
berechnet (57):	58.14	5.88	8.69
berechnet (56 + 57):	59.17	5.98	7.08
gefunden:	54.28	6.44	2.29

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2960, 2898 (m) (C-H-Valenz), 2021 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1936 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1597, 1503 (m) (Ringschw.), 1479, 1431 (m) (P-C-Valenz), 735, 691 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (56) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 45.39$ (AA', 2P), -17.96 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -10.8$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 24.4$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 111.1$ Hz, $^2J_{XX'} = -10.8$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (57) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 42.30$ (AA', 2P), -17.27 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -10.4$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 22.8$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 108.4$ Hz, $^2J_{XX'} = -14.9$ Hz) ppm.

3.2.34. [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNetP₂)] (**57**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 366 mg (0.429 mmol) [MoBr₃(PhNetP₂)] (**44**) und 58.0 mg (0.429 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von ocker nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein roter Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 6 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 125 mg.

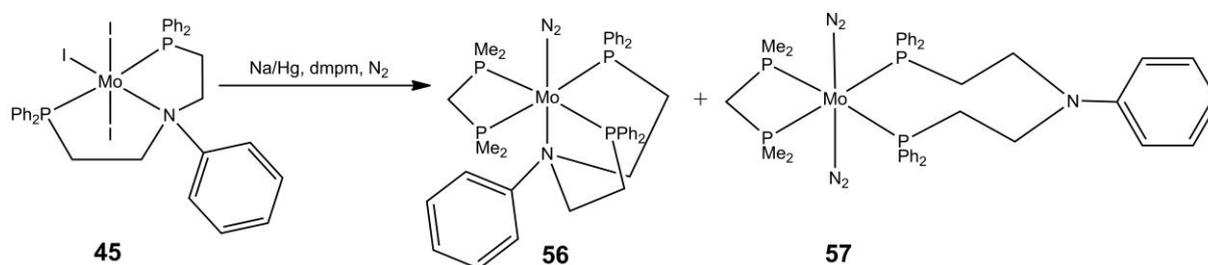
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (56):	60.24	6.09	5.40
berechnet (57):	58.14	5.88	8.69
berechnet (56 + 57):	59.17	5.98	7.08
gefunden:	56.41	6.91	1.68

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2962, 2900 (m) (C-H-Valenz), 2022 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1938 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1596, 1503 (m) (Ringschw.), 1479, 1431 (m) (P-C-Valenz), 737, 691 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (56) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 45.43$ (AA', 2P), -17.93 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -10.8$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 24.4$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 111.2$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -10.8$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (57) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 42.33$ (AA', 2P), -17.23 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -10.3$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 23.2$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 108.9$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -14.1$ Hz) ppm.

3.2.35. [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNetP₂)] (**57**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 700 mg (0.704 mmol) [MoI₃(PhNetP₂)] (**45**) und 96.0 mg (0.704 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 4 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von orange nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein orange-roter Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 6 ml Methanol gewaschen wurde.

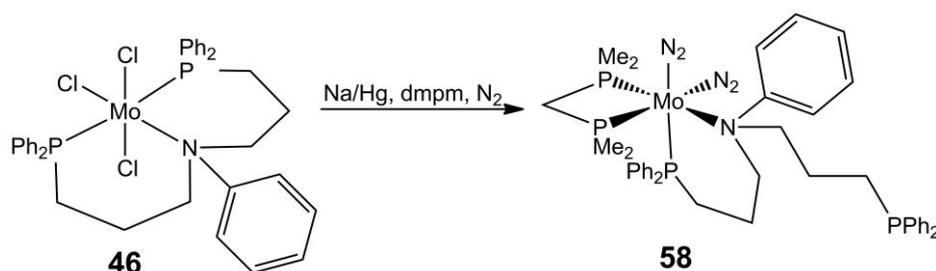
Ausb.: 210 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (56):	60.23	6.09	5.40
berechnet (57):	58.14	5.88	8.69
berechnet (56 + 57):	59.17	5.98	7.08
gefunden:	58.79	6.29	2.21

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2962, 2900 (m) (C-H-Valenz), 2020 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1940 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1596, 1503 (m) (Ringschw.), 1479, 1431 (m) (P-C-Valenz), 737, 691 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (56) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 45.67$ (AA', 2P), -17.70 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -10.7$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 24.4$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 111.1$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -10.7$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (57) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 42.33$ (AA', 2P), -17.23 (XX', 2P), ${}^2J_{AA'} = -10.3$ Hz, $|{}^2J_{AX/A'X'}| = 23.2$ Hz, ${}^2J_{AX'/A'X} = 108.9$ Hz, ${}^2J_{XX'} = -14.1$ Hz) ppm.

3.2.36. [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (58)

Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 600 mg (0.802 mmol) [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) und 55.0 mg (0.401 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von ocker nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

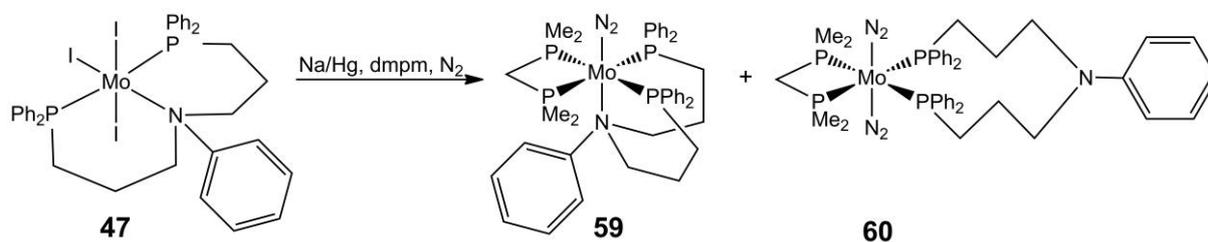
Ausb.: 156 mg (0.187 mmol, 47 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	59.06	6.17	8.40
gefunden:	62.47	5.88	2.78

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2939, 2889 (m) (C-H-Valenz), 2007 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1940 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1596, 1504 (m) (Ringschw.), 1479, 1433 (m) (P-C-Valenz), 738, 693 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 45.05, -18.08, -17.71 (ABX, 3P, ²J_{AB} = 12.5 Hz, ²J_{AX} = 84.6 Hz, ²J_{BX} = -84.4 Hz) ppm.

3.2.37. [Mo(N₂)(dmpm)(PhNprP₂)] (**59**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**60**)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 600 mg (0.587 mmol) [MoI₃(PhNprP₂)] (**47**) und 80.0 mg (0.587 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von grün nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 130 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (59):	61.12	6.38	5.22
berechnet (60):	59.06	6.17	8.40
berechnet (59 + 60):	60.07	6.27	6.83
gefunden:	60.29	6.02	3.14

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2932, 2898 (m) (C-H-Valenz), 2019 (br. m) (sym. N-N-Streckschw.), 1939 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1597, 1504 (m) (Ringschw.), 1480, 1432 (m) (P-C-Valenz), 740, 694 (s) (=C-H-Deform.).

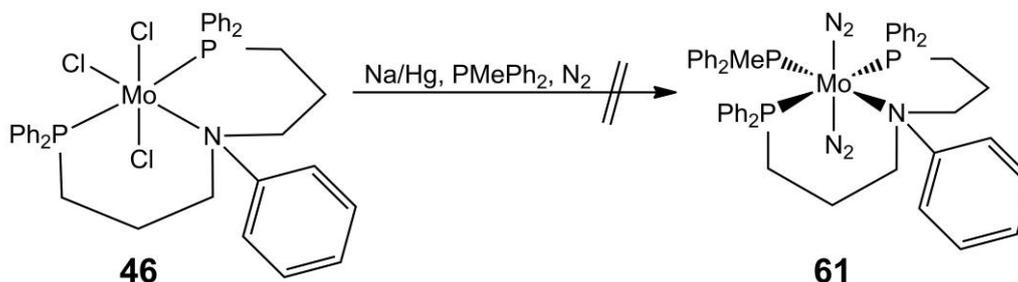
3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

³¹P-NMR (59) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 47.00$ (AA', 2P), -17.22 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -6.8$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 25.4$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 109.3$ Hz, $^2J_{XX'} = -16.5$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (60) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 45.55$ (AA', 2P), -18.06 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -10.3$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 23.8$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 108.6$ Hz, $^2J_{XX'} = -15.1$ Hz) ppm.

³¹P-NMR (60) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 44.86$ (AA', 2P), -18.27 (XX', 2P), $^2J_{AA'} = -11.6$ Hz, $|^2J_{AX/A'X'}| = 23.0$ Hz, $^2J_{AX'/A'X} = 108.8$ Hz, $^2J_{XX'} = -14.1$ Hz) ppm.

3.2.38. Versuchte Darstellung von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(PhNprP₂)] (61)

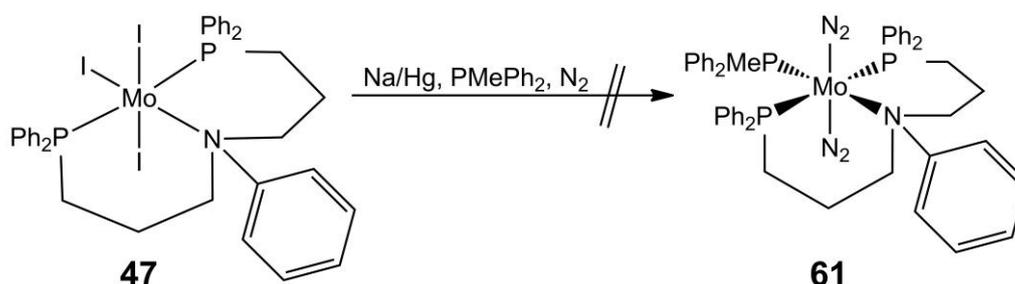


Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 350 mg (0.468 mmol) [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) und 94.0 mg (0.468 mmol) PMePh₂ in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 1 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von ocker nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 189 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	65.55	5.61	7.80
gefunden:	61.42	5.68	2.50

3.2.39. Versuchte Darstellung von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(PhNprP₂)] (61)

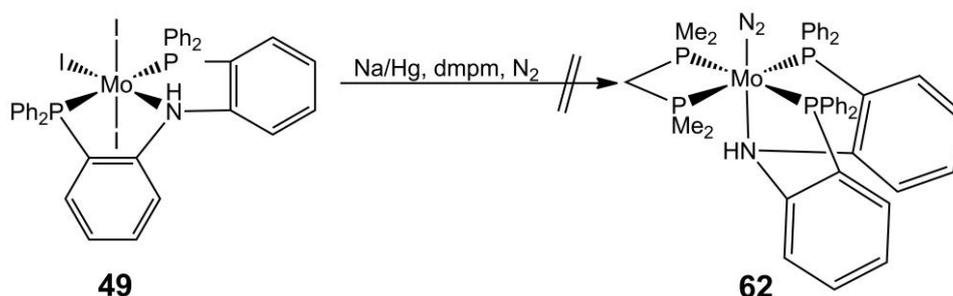


Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 650 mg (0.636 mmol) [MoI₃(PhNprP₂)] (**47**) und 128 mg (0.640 mmol) PMePh₂ in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von ocker nach rot-braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom auf 5 ml eingengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 144 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	65.55	5.61	7.80
gefunden:	70.08	6.42	2.34

3.2.40. Versuchte Darstellung von [Mo(N₂)(dmpm)(Ph₂NHP₂)] (62)

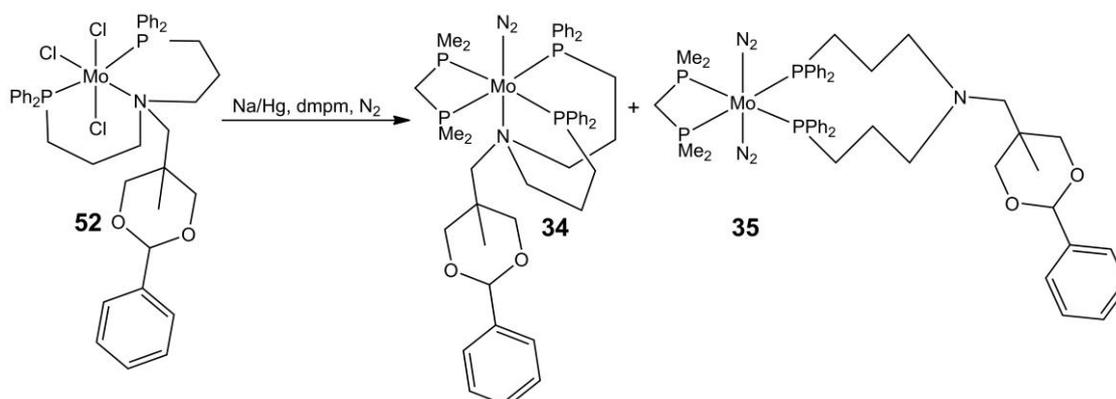


Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 400 mg (0.394 mmol) [MoI₃(Ph₂NHP₂)] (**49**) und 54.0 mg (0.394 mmol) dmpm in 25 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein grüner Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

Ausb.: 48.0 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	61.74	5.43	5.27
gefunden:	48.89	5.32	1.55

3.2.41. [Mo(N₂)(dmpm)(BnprPNP)] (34) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(BnprPNP)] (35)



Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde bei 0 °C eine Suspension aus 480 mg (0.557 mmol) [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) und 75.0 mg (0.557 mmol) dmpm in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt, dabei verfärbte sich die Lösung von hellgrün nach braun. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und dann 15 ml Methanol dazugegeben. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und mit 2 x 5 ml Methanol gewaschen wurde.

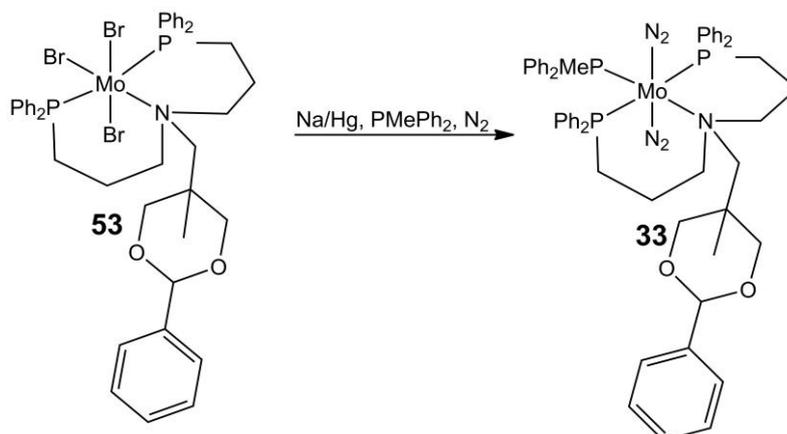
Ausb.: 54.0 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet (34):	61.37	6.68	4.57
berechnet (35):	59.55	6.49	7.39
berechnet (34 + 35):	60.45	6.58	6.00
gefunden:	50.85	7.02	1.37

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2965, 2904, 2848 (m) (C-H-Valenz), 2022 (w) (sym. N-N-Streckschw.), 1945 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1905 (m) (N-N-Streckschw.), 1585 (m) (Ringschw.), 1484, 1433 (m) (P-C-Valenz), 733, 687 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (34) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 47.51 (AA', 2P), -16.26 (XX', 2P), $^2J_{AA'}$ = -17.6 Hz, $|^2J_{AX/A'X'}|$ = 26.2 Hz, $^2J_{AX'/A'X}$ = 108.9 Hz, $^2J_{XX'}$ = -6.1 Hz) ppm.

³¹P-NMR (35) (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 46.96 (AA', 2P), -17.15 (XX', 2P), $^2J_{AA'}$ = -16.6 Hz, $|^2J_{AX/A'X'}|$ = 23.2 Hz, $^2J_{AX'/A'X}$ = 106.9 Hz, $^2J_{XX'}$ = -9.7 Hz) ppm.

3.2.42. [Mo(N₂)₂(PMePh₂)(BnprPNP)] (33)

Es wurden 200 mg (87.0 mmol) Natrium schrittweise zu 3.00 ml (202 mmol) Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 597 mg (0.600 mmol) [MoBr₃(BnprPNP)] (**53**) und 0.120 ml (0.610 mmol) PMePh₂ in 30 ml THF dazugegeben. Es wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Die Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und dann 5 ml Ethanol dazugegeben und wieder auf 5 ml eingeeengt. Es fiel ein rot/brauner Feststoff nach der Zugabe von 5 ml Ethanol aus, der abfiltriert und mit 2 x 3 ml Ethanol gewaschen wurde.

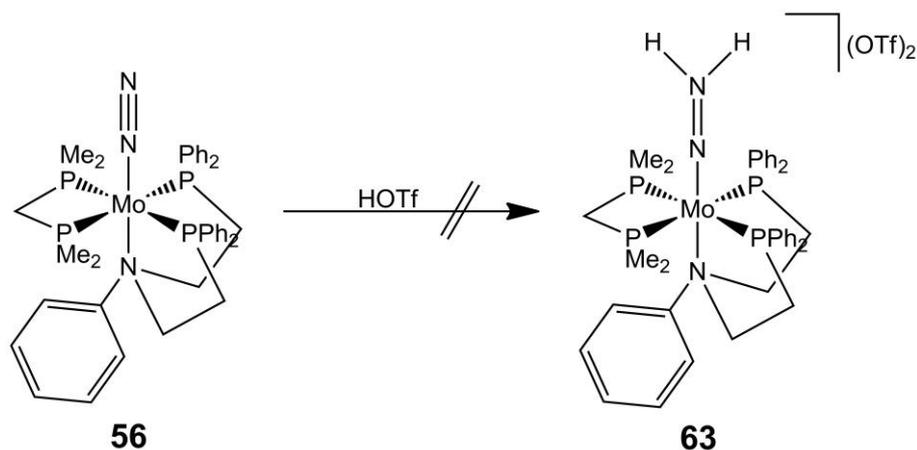
Ausb.: 245 mg (0.242 mmol, 40 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	65.28	5.98	6.92
gefunden:	64.82	6.58	2.74

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2965, 2919, 2853 (m) (C-H-Valenz), 1982 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1902 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1586 (m) (Ringschw.), 1484, 1434 (m) (P-C-Valenz), 738, 693 (s) (=C-H-Deform.).

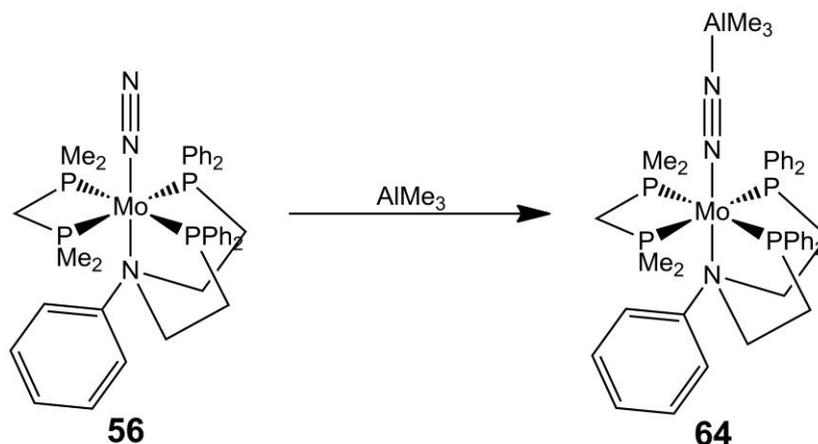
³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): $\delta = 28.75$ (d, 2P, X), 47.02 (t, 1P, ²J_{AX} = 9.0 Hz, A) ppm.

3.2.43. Versuchte Protonierung von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) zu [Mo(NNH₂)(dmpm)(PhNetP₂)](OTf)₂ (**63**)



Zu einer Lösung aus 30.0 mg (38.6 μmol) [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) in 0.6 ml THF wurden bei -20 °C 2 äquiv. TfOH dazugegeben. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Lösung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie untersucht. Es wurde eine Zersetzung des N₂-Komplexes festgestellt.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	47.10	5.12	3.75	5.72
gefunden:	41.15	4.98	1.36	7.68

3.2.44. [Mo(NNAIMe₃)(dmpm)(PhNetP₂)] (64)

Zu einer Lösung aus 30.0 mg (38.6 μmol) [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) in 0.6 ml Benzol wurde eine 2.0 M Lösung von Trimethylaluminium in Heptan tropfenweise bis zur Farbveränderung dazugegeben. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Lösung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie und flüssig IR Spektroskopie untersucht.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	59.36	6.64	4.94
gefunden:	45.78	5.32	2.15

IR (Benzol) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2959, 2924, 2852 (m) (C-H-Valenz), 1828 (m) (N-N-Streckschw.), 1598, 1504 (m) (Ringschw.), 1485, 1432 (m) (P-C-Valenz).

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 49.34 (AA', 2P), -23.12 (XX', 2P), $^2J_{AA'}$ = -9.8 Hz, $|^2J_{AX'/A'X}|$ = 22.5 Hz, $^2J_{AX'/A'X}$ = 122.6 Hz, $^2J_{XX'}$ = -13.5 Hz) ppm.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der verschiedenen Syntheschemen aus Kapitel 3.1. vorgestellt und diskutiert werden.

3.3.1. Syntheschema I

3.3.1.1. Synthese von *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]-benzamin (**10**) (PhNetP₂) und [Mo(N₂)(L)(PhNetP₂)] (L = dppm, dmpm)

Die Umsetzung des *N*-Phenyldiethanolamins (**17**) mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu *N,N*-Bis[2-(*p*-toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (**18**) erfolgte in guter Ausbeute und einem hohen Reinheitsgrad. Dieser Ligand **18** ist schon aus der Literatur bekannt,^[69] wurde aber über einige Änderungen hergestellt. So wurde die Reaktion nicht in Pyridin sondern in 1,4-Dioxan durchgeführt und der Ligand **18** über einen anderen Weg aufgearbeitet. Im IR-Spektrum sind die SO₂-Banden bei 1355 cm⁻¹ und 1171 cm⁻¹ gut zu sehen. Auch im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.9) konnte das Signal bei 2.43 ppm den CH₃-Gruppen der Tosylat-Gruppen zugeordnet werden.

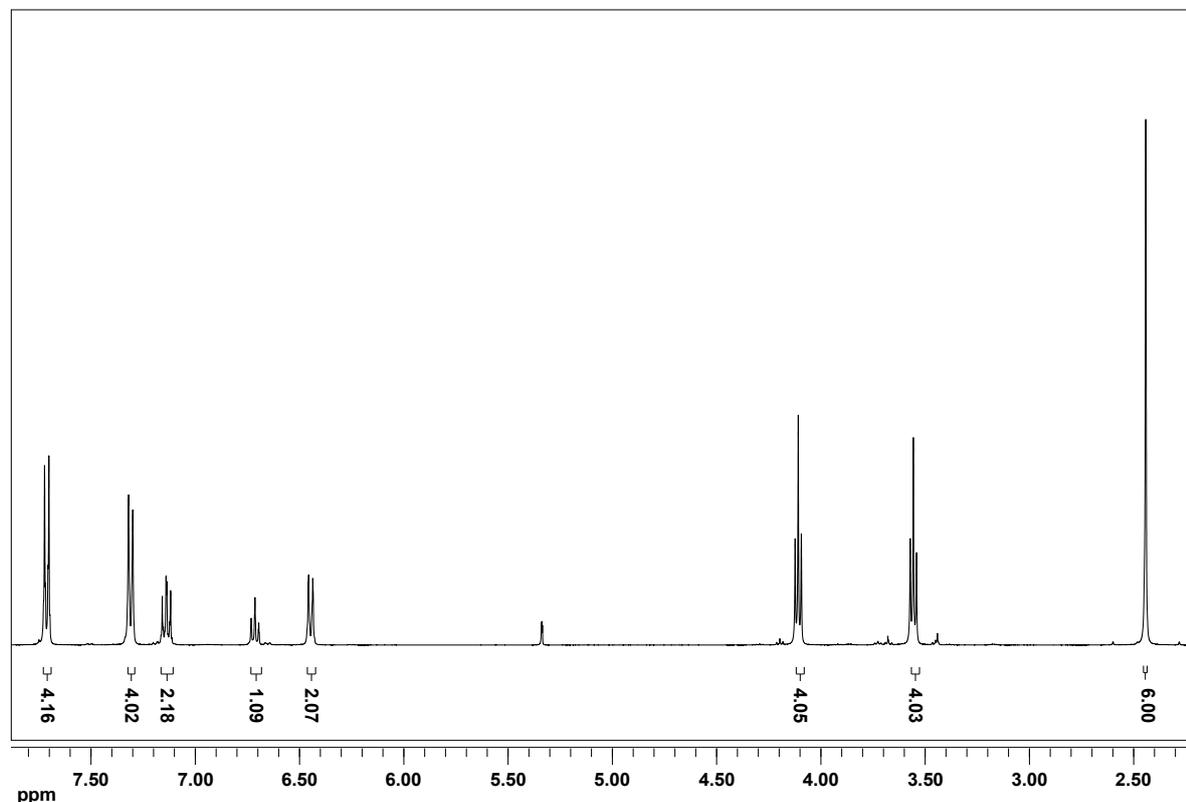


Abb. 3.9: ¹H-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis[2-(*p*-toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (**18**).

Die Salzmetathese mit LiPPh₂ führte zum gewünschten Produkt **10** mit einer sehr guten Ausbeute von 93 %. Auch hier wurde der Ligand **10** anders hergestellt, so wurde das lithiierte Phosphin über eine andere Route synthetisiert, als aus Lithium und Chlorodiphenylphosphin, außerdem wurde in der Literatur deutlich kürzer gerührt.^[69] Auch die Aufarbeitung wurde geändert, so wurde in dieser Arbeit der Ligand **10** säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist nur ein Singulett bei -20.54 ppm zu finden und auch im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.10) sind die zu erwartenden Signale.

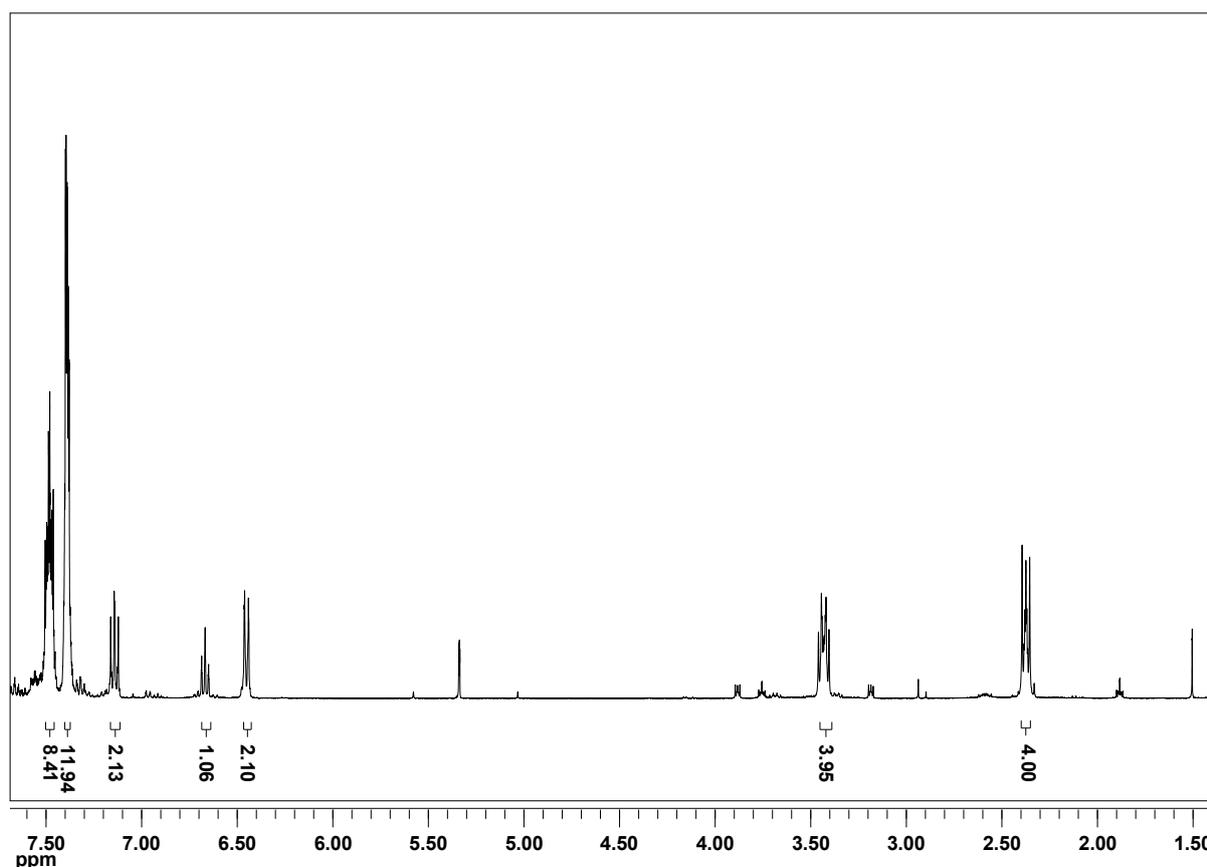


Abb. 3.10: ¹H-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**).

N,N-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin (**10**) wurde mit drei verschiedenen Molybdänpräkursoren umgesetzt. Von den Mo(III)-Komplexen können keine NMR-Spektren gemessen werden, da sie paramagnetisch sind. Von den Mo(III)-Komplexen mit Cl und Br wurden EPR-Spektren (Abb. 3.11) aufgenommen, diese waren aber nicht auswertbar, da es keine definierte Signalstruktur gab. Komplexe mit I können auch über diese Methode nicht untersucht werden, da nur breite Signale erhalten werden. Eine Erklärung dafür gibt es noch nicht. Die Produkte wurden anhand der Elementar- (EA) und der Halogenanalysen bestimmt. Die EA stimmten

gut mit den Formeln [MoX₃(PhNetP₂)] (X = Cl, Br, I) überein. Über die Strukturen der Mo(III)-Komplexe lassen sich aber keine genauen Aussagen treffen.

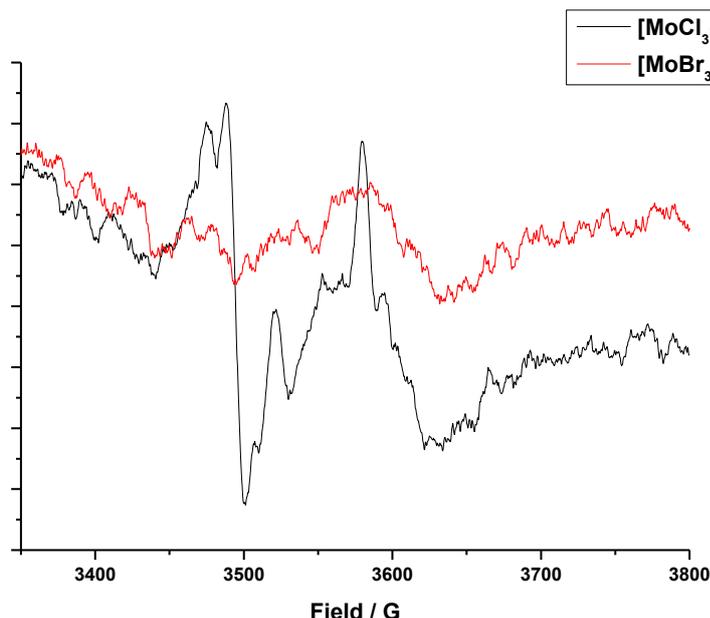
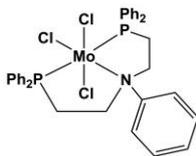
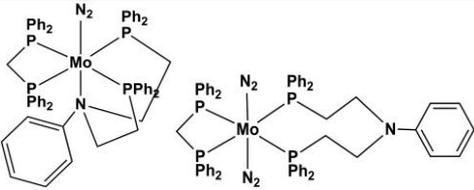
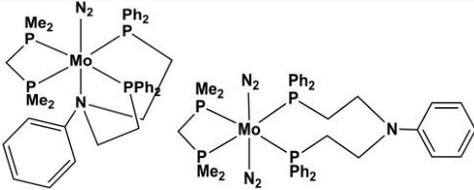
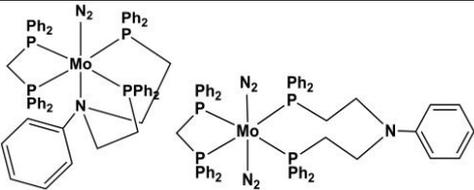
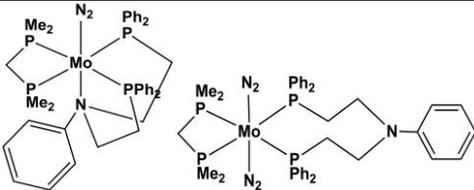
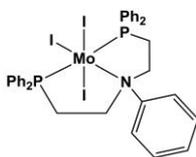
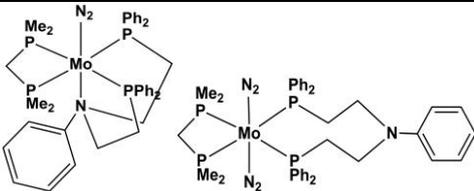


Abb. 3.11: EPR-Spektren von [MoCl₃(PhNetP₂)] (**42**) (schwarz) und [MoBr₃(PhNetP₂)] (**44**) (rot).

Die Mo(III)-Komplexe wurden einer Natrium-Amalgam-Reduktion unter Stickstoffatmosphäre und in Gegenwart von dppm und dmpm als Coliganden unterzogen. Eine Übersicht über die erhaltenen Stickstoffkomplexe ist in Tab. 3.1 dargestellt. Bei der Umsetzung der Komplexe [MoCl₃(PhNetP₂)] (**42**) und [MoBr₃(PhNetP₂)] (**44**) mit dppm und dmpm wurde immer ein Gemisch aus Mono- und Bis(distickstoff)-Komplexen erhalten, das bessere Verhältnis zugunsten des Mono(distickstoff)-Komplexes wurde aber mit dmpm erreicht. Die Aktivierung der N₂-Liganden ist mit Einführung der Alkylphosphine (dmpm) um ca. 20 cm⁻¹ verbessert. Die N₂-Schwingungen im IR-Spektrum (Abb. 3.12) für die Komplexe mit dmpm liegen zwischen 1940-2020 cm⁻¹ im Vergleich zu den Komplexen mit dppm, bei denen die N-N-Streckschwingungen zwischen 1959-2040 cm⁻¹ liegen. Bei der Reduktion von [MoI₃(PhNetP₂)] (**45**) in Gegenwart von dmpm wurde ebenfalls nur ein Gemisch aus Mono- **56** und Bis(distickstoff)-Komplex **57** erhalten und auch hier war das Verhältnis zugunsten des Distickstoff-Komplexes **56** mit dmpm verschoben, aber in einem sehr viel höheren Maße. So wurde ein Verhältnis von 4 : 1 erhalten. Im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 3.13) sind zwei AA'XX'-Signalstrukturen für den Mono- **56** und den Bis(distickstoff)-Komplex **57** zu finden. In Abb. 3.13 wurde nur das AA'XX'-Spektrum

für den Mono(distickstoff)-Komplex **56** simuliert, da das Signalmuster für den Bis(distickstoff)-Komplex **57** sehr klein ist.

Tab. 3.1: Aufgeführt sind die Mo(III)-Komplexe und die Stickstoff-Komplexe mit dppm und dmpm, mit den entsprechenden Verhältnissen und N-N-Streckschwingungen.

Mo(III)-Komplexe	dppm	dmpm
		
	1 : 1 1959 – 2040 cm⁻¹	2 : 1 1936 – 2021 cm⁻¹
		
	1 : 2 1961 – 2039 cm⁻¹	1 : 1 1938 – 2022 cm⁻¹
	—	
		4 : 1 1940 – 2020 cm⁻¹

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

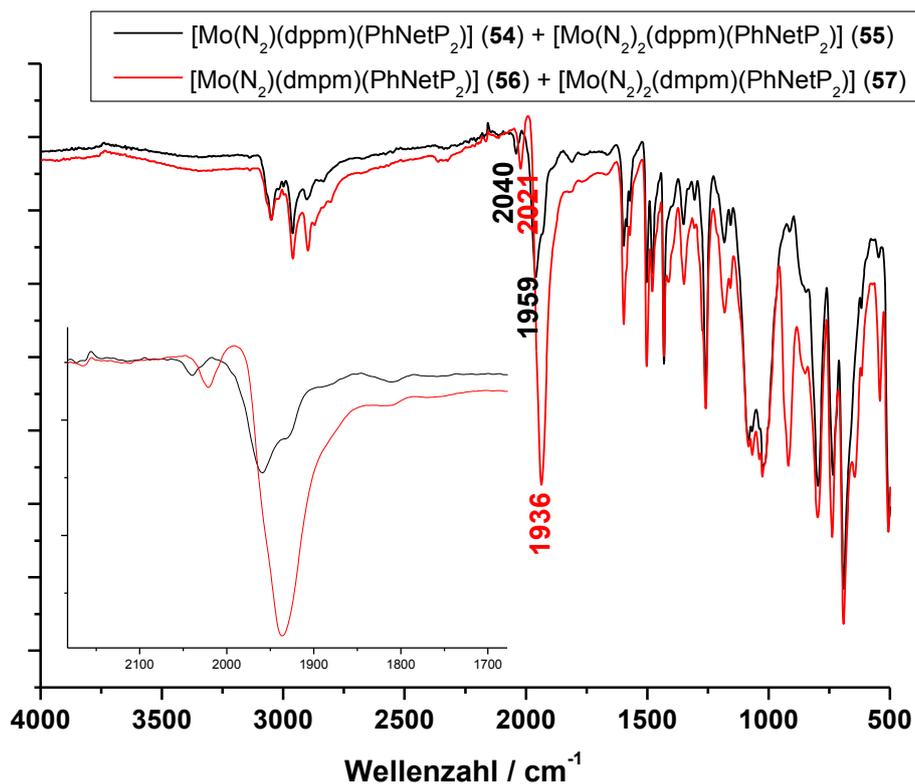


Abb. 3.12: IR-Spektren von [Mo(N₂)(dppm)(PhNetP₂)] (54), [Mo(N₂)₂(dppm)(PhNetP₂)] (55), [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (56) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNetP₂)] (57).

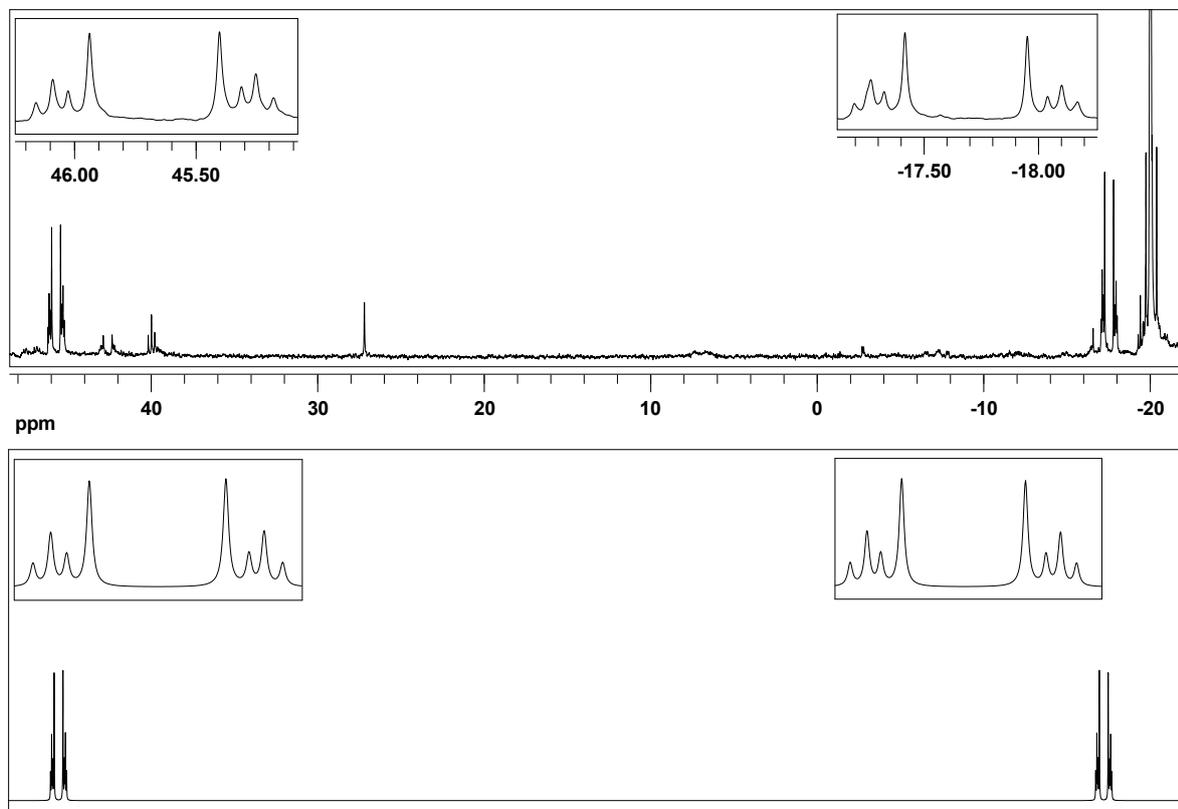


Abb. 3.13: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von [MoN₂(PhNetP₂)] (56) (oben: gemessen, unten: simuliert).

Für den Distickstoff-Komplex **56** liegen die Halbspektren für die Phosphine des PhNetP₂-Liganden (**10**) bei 45.67 ppm (P_{AA'}) und die der Phosphine des dmpm Liganden bei -17.70 ppm (P_{XX'}), die des Bis(distickstoff)-Komplexes **57** bei 42.33 ppm (P_{AA'}) und -17.23 ppm (P_{XX'}). Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte nach Günther *et al.*^[81] Dabei setzt sich jedes Halbspektrum aus 10 Linien zusammen, die symmetrisch um ν_a und ν_x angeordnet sind. Es gibt vier Kopplungskonstanten, die Zuordnung kann Abb. 3.14 entnommen werden.

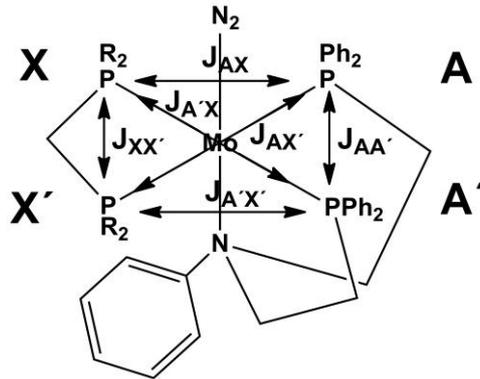


Abb. 3.14: Zuordnung der Kopplungskonstanten eines AA'XX'-Spektrums für den Komplex [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**).

Es müssen verschiedene Gleichungen gelöst werden, die in Abb. 3.15 aufgeführt sind.

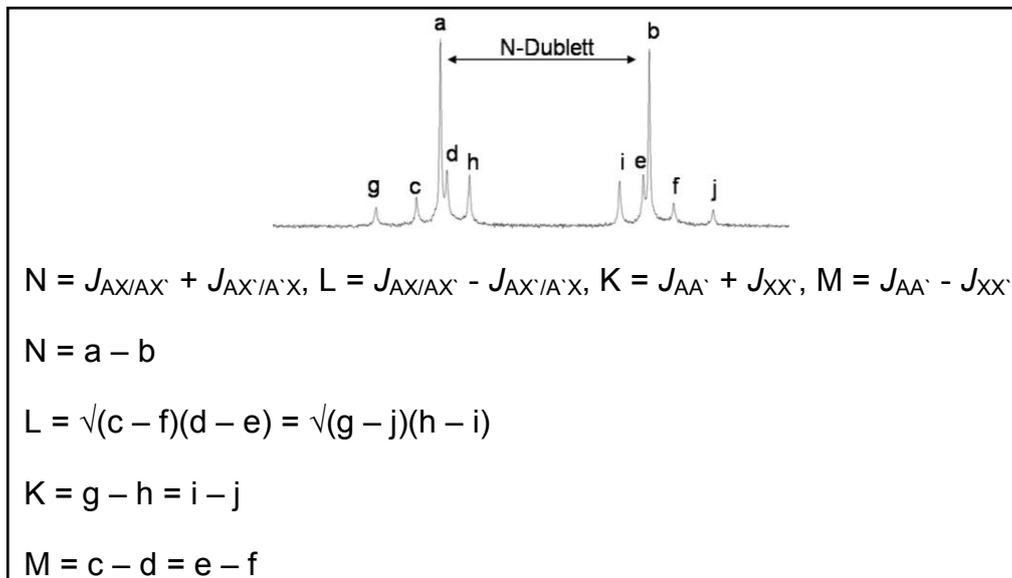


Abb. 3.15: Gleichungen zur Berechnung der Kopplungskonstanten eines AA'XX'-Spinsystems.^[81]

Die *trans*- $J_{A'X/AX}$ -Kopplung besitzt einen Wert von 111.1 Hz, die *cis*- $|J_{A'X/AX}|$ -Kopplung einen Wert von 24.4 Hz. Die Kopplungskonstante der beiden PhNetP₂-Phosphoratome beträgt $J_{AA'}$ = -10.7 Hz. Die Wechselwirkung zwischen den beiden dmpm Phosphoratomen ist eine Kombination aus einer metallvermittelten J_{cis} -Kopplung und einer J -Kopplung über die Methylenbrücke. Daraus ergibt sich die gleiche Kopplungskonstante mit $J_{XX'}$ = -10.7 Hz wie für die $J_{AA'}$ -Kopplung.

In jedem Spektrum der vorgestellten Komplexe wurde noch viel freier Ligand **10** gefunden, d. h., dass wahrscheinlich während der Reduktion der Ligand **10** zum größten Teil dekoordiniert oder der Komplex instabil ist und zerfällt.

Des Weiteren war es nicht möglich von den Komplexen Raman-Spektren aufzunehmen, da sie zu stark fluoreszierten.

Von Interesse ist auch die Untersuchung der Reaktivität von Molybdän-Stickstoff-Komplexen gegenüber Brønsted- oder Lewis-Säuren, um einen Zyklus durchführen zu können, wie z. B. beim Chatt-Zyklus. Die Umsetzung von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) mit der Brønsted-Säure Trifluormethansulfonsäure führte nicht zum gewünschten NNH₂-Komplex **63**, wie dem ³¹P-NMR (Abb. 3.16) zu entnehmen ist. Der Komplex zersetzt sich und es entstehen paramagnetische Verbindungen, sowie eine Vielzahl von Signalen ohne eine erkennbare höhere Signalstruktur. Im IR-Spektrum ist das Verschwinden der N₂-Bande zu beobachten, aber ohne das Entstehen der entsprechenden NH-Schwingung.

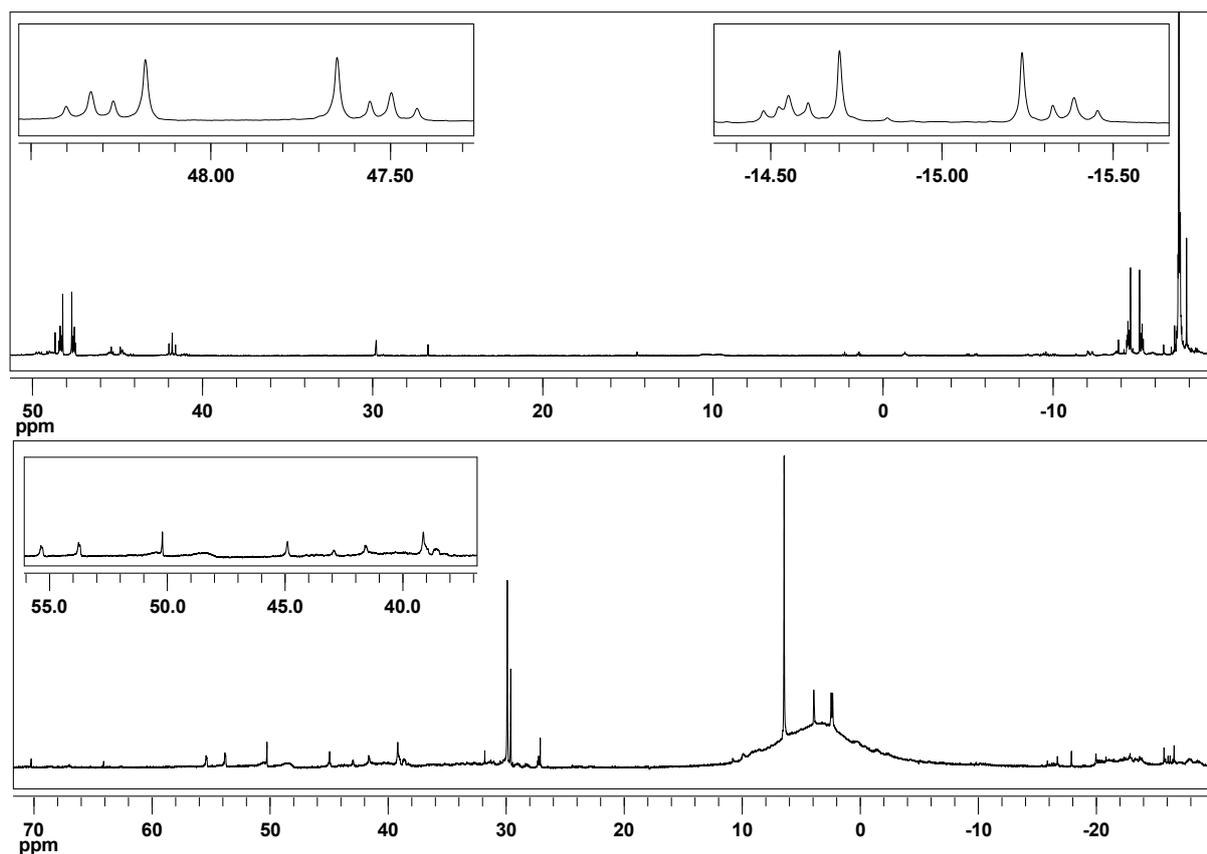


Abb. 3.16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{PhNetP}_2)]$ (**56**) (oben) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{PhNetP}_2)]$ (**56**) mit HOTf (unten).

Die Umsetzung des Komplexes **56** mit der Lewis-Säure AlMe_3 in Benzol führte zum Lewis-Säure-Base-Addukt **64**. Die Umsetzung mit AlMe_3 ist eine schonendere Methode zur Derivatisierung von Stickstoff-Komplexen, wie auch schon Broda *et al.* zeigen konnten.^[7] In Benzol ist die N-N-Streckschwingung für den Komplex **56** bei 1946 cm^{-1} (Abb. 3.17) zu beobachten. Nach Zugabe des AlMe_3 verschiebt sich die N_2 -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen auf 1828 cm^{-1} , d. h. die N_2 -Bande shiftet um 118 cm^{-1} . Bei dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ von Henning Broda verschiebt sich die N_2 -Bande, nach Zugabe von AlMe_3 , von 1988 cm^{-1} auf 1875 cm^{-1} , also um 113 cm^{-1} .^[7] Auch im ^{31}P -NMR Spektrum (Abb. 3.18) ist eine Umsetzung zum AlMe_3 -Addukt **64** zu sehen, da auch hier eine chemische Verschiebung für die Phosphine zu beobachten ist. So verschiebt sich das Halbspektrum der PPh_2 -Gruppen um 3.67 ppm ins Tieffeld und das Halbspektrum des dmpm -Liganden um 5.42 ppm ins Hochfeld. Die genauen Werte für die Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen der Komplexe **56** und **64** im Vergleich sind in Tab. 3.2 aufgeführt. Das Signalmuster bei 42.33 ppm und -17.23 ppm für den Bis(distickstoff)-Komplex **57** verschwindet.

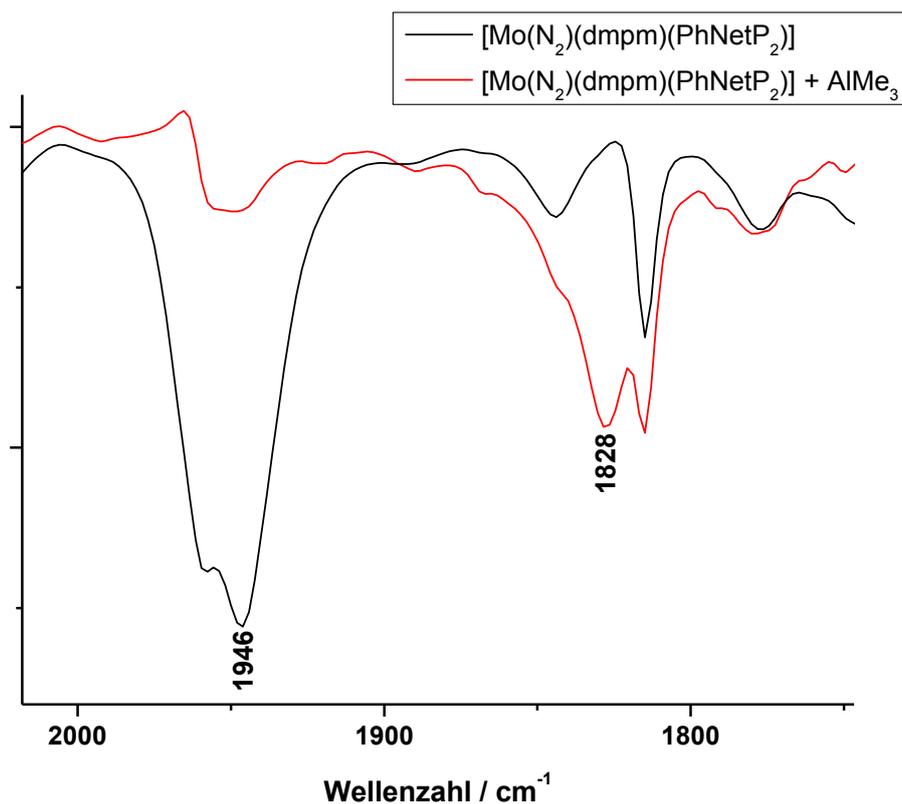


Abb. 3.17: Flüssig IR-Spektren in Benzol von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) (schwarz) und dem Lewis-Säure-Base-Addukt [Mo(N₂AlMe₃)(dmpm)(PhNetP₂)] (**64**) (rot).

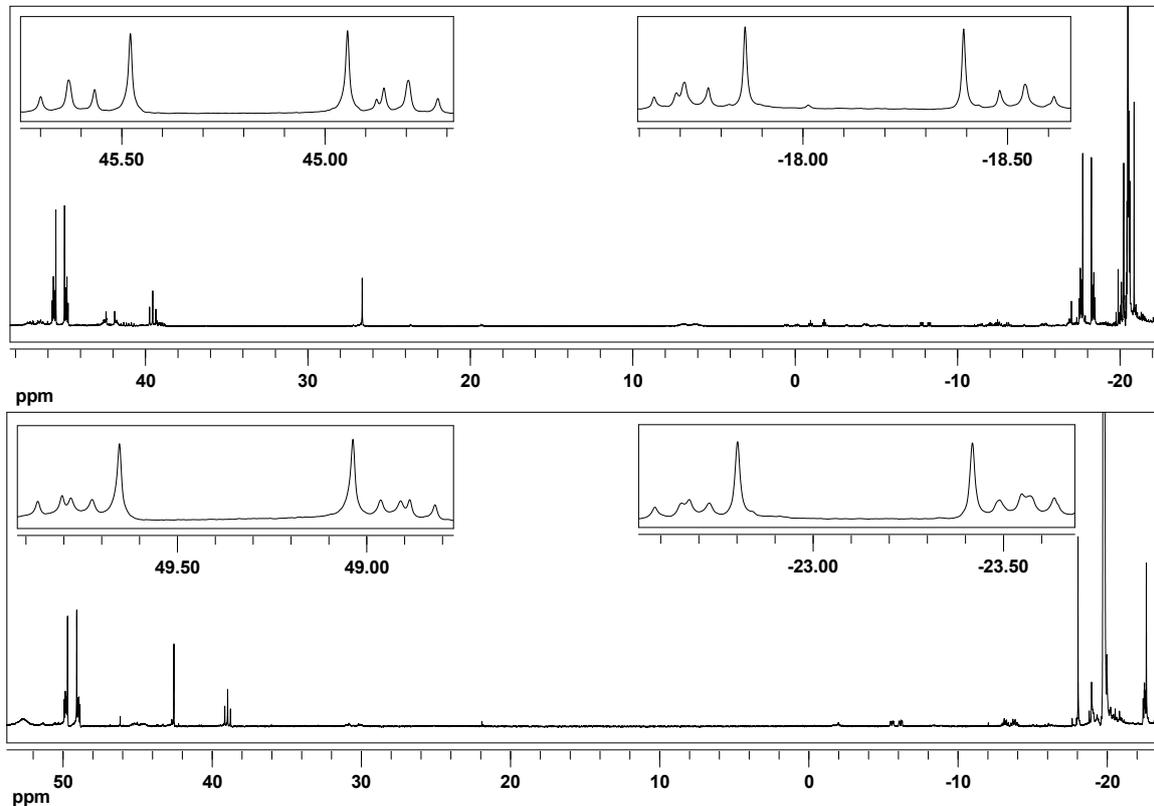


Abb. 3.18: ³¹P{¹H}-NMR Spektren von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) (oben) und [Mo(N₂AlMe₃)(dmpm)(PhNetP₂)] (**64**) (unten).

Tab. 3.2: Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **56** und **64**.

	[Mo(N ₂)(dmpm)(PhNetP ₂)] (56)	[Mo(N ₂ AlMe ₃)(dmpm)(PhNetP ₂)] (64)
	δ /ppm	
P_{AA}	45.67	49.34
P_{XX}	-17.70	-23.12
	$ J $ /Hz	
J_{AA}	-10.70	-9.78
J_{XX}	-10.70	-13.49
J_{A'X/AX'}	111.12	122.60
 J_{AX/AX'} 	24.40	22.53

3.3.1.2. Synthese von *N,N*-Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]-benzamin (**11**) (PhNprP₂) und [Mo(N₂)_x(L)(PhNprP₂)] (L = dmpm, PMePh₂)

Aufbauend auf der Ligandenstruktur von PhNetP₂ (**10**) wurde ein neuer Ligand **11** entwickelt. Dabei sollten die Arme um je eine CH₂-Gruppe erweitert werden. Ausgehend von Anilin (**19**) und 3-Chloropropanol (**20**) wurde der Ligand *N*-Phenyldipropanolamin (**21**) aufgebaut.^[76] Im IR-Spektrum sind die Schwingungen der OH-Gruppen bei 3321 cm⁻¹ mit einem breiten Signal zu sehen. Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 3.19) sind die zu erwartenden Signale zu finden, so lässt sich das Triplett bei 3.67 ppm den CH₂-Gruppen am Stickstoffatom zuordnen und das Quintett bei 1.81 ppm den CH₂-Gruppen zwischen den CH₂-Gruppen am Stickstoff und den OH-Gruppen.

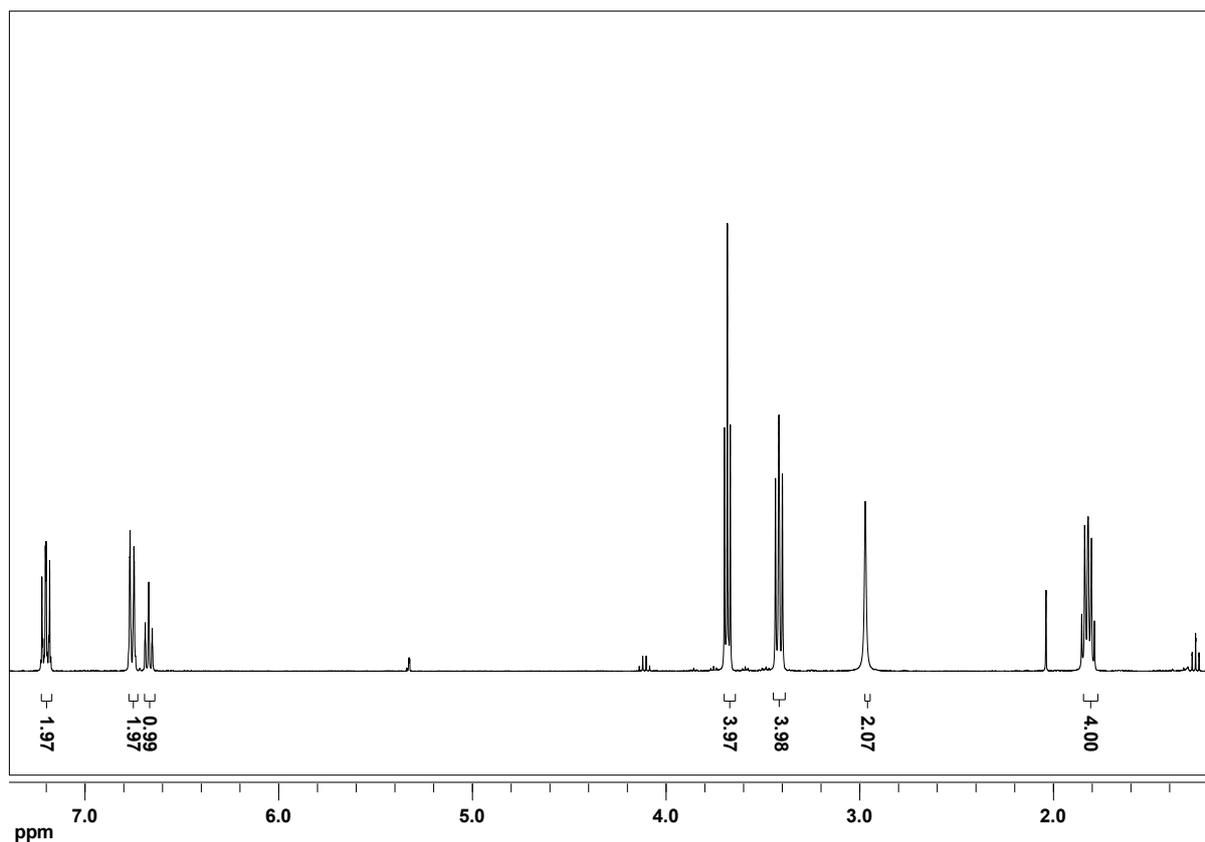


Abb. 3.19: ¹H-NMR Spektrum von *N*-Phenyldipropylamin (**21**).

Für eine weitere Umsetzung müssen die OH-Gruppen in geeignete Abgangsgruppen überführt werden. Ausgehend von den Erfahrungen mit dem *N,N*-Bis[2-(*p*-toluolsulfonyl)ethyl]benzamin (**18**) Liganden und dem Modellliganden Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester (**115**) aus Kapitel 6 boten sich Tosylat- und Mesylat-Gruppen an. Die Umsetzung mit Methansulfonylchlorid führte aber zu einer besseren Ausbeute (93 %) und zu einer höheren Reinheit, wie der EA zu entnehmen ist. Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 3.20) lassen sich alle Signale zuordnen, das Signal bei 2.99 ppm gehört zu den CH₃-Gruppen der Mesylat-Gruppen.

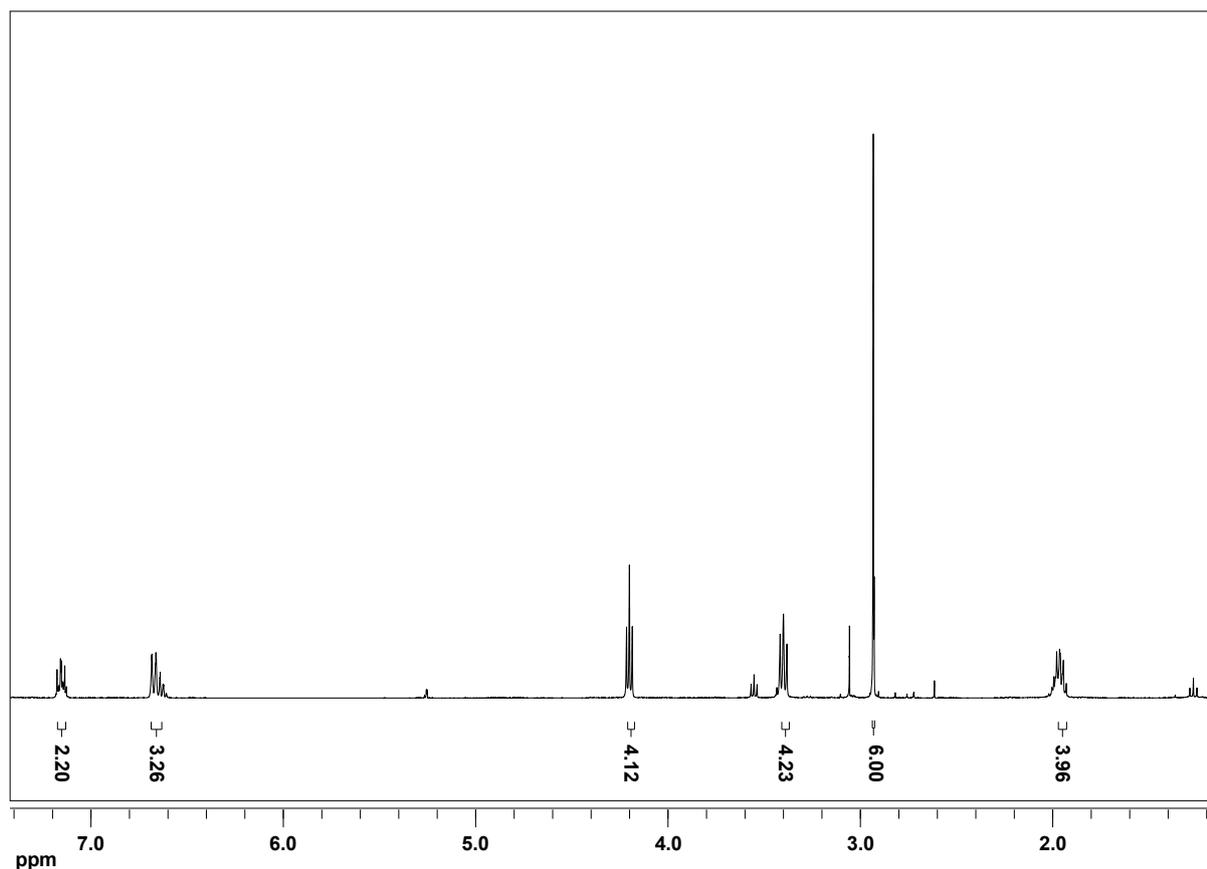


Abb. 3.20: ¹H-NMR Spektrum von *N,N*-Bis[3-(methansulfonyl)propyl]benzamin (**22**).

Die Reaktion mit LiPPh₂ führte zum gewünschten Liganden PhNprP₂ (**11**) mit einer Ausbeute von 91 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Im ³¹P-NMR Spektrum wird ein Singulett bei -16.40 ppm für die zwei Phosphine erhalten. Auch dem ¹H-NMR Spektrum (Abb. 3.21) ist zu entnehmen, dass der Ligand **11** erhalten wurde, so lässt sich das Triplett bei 2.06 ppm den CH₂-Gruppen an den Phosphinen zuordnen und das Triplett bei 3.35 ppm den CH₂-Gruppen am Stickstoff. PhNprP₂ (**11**) wurde mit verschiedenen [MoX₃(thf)₃]-Komplexen (X = Cl, I) umgesetzt. Die EA weichen im C-Wert um 0.3 – 4 % von den Formeln [MoX₃(PhNprP₂)] ab. Es wurde außerdem ein EPR-Spektrum (Abb. 3.22) von dem Komplex [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) gemessen, es zeigt eine Quartett-Signalstruktur. Diese wurde versucht zu simulieren, das beste Ergebnis konnte mit vier Kernen (Kopplern) erzielt werden, mit Molybdän, zwei Phosphinen und einem Stickstoff. Dabei wurden die beiden Phosphine als äquivalent angesehen. Das Signal bei 3469 G konnte nicht mit der entsprechenden Intensität wiedergegeben werden (mögliche Verunreinigung) und das simulierte Signal bei 3583 G scheint ebenfalls nicht zu passen, wobei dieses auch unter der Schulter, mit weniger Intensität, liegen könnte. Aufgrund der Simulation kann aber

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

davon ausgegangen werden, dass der Ligand **11** mit allen Donoratomen koordiniert, aber es scheint noch eine Verunreinigung zu geben, die nicht weiter bestimmt werden kann.

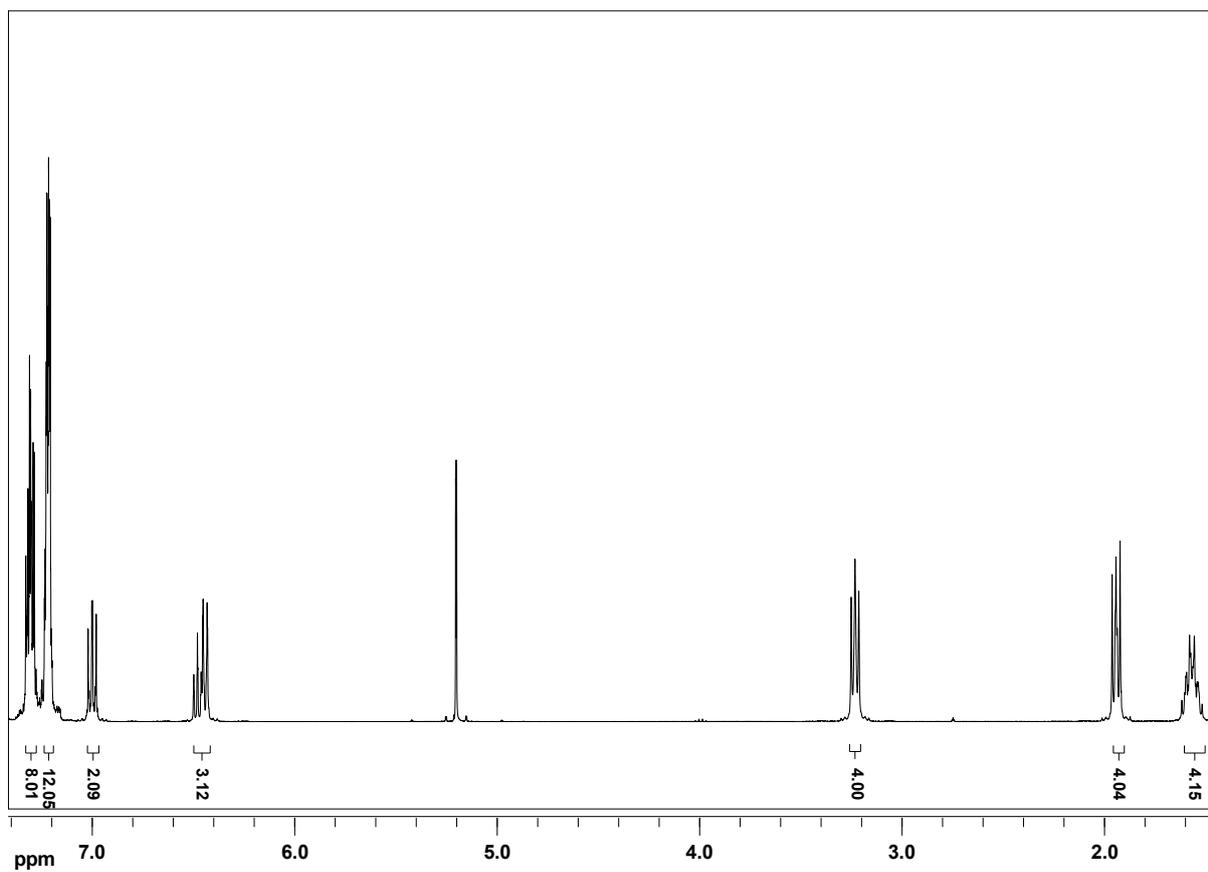


Abb. 3.21: ¹H-NMR Spektrum von *N,N*-Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin (**11**).

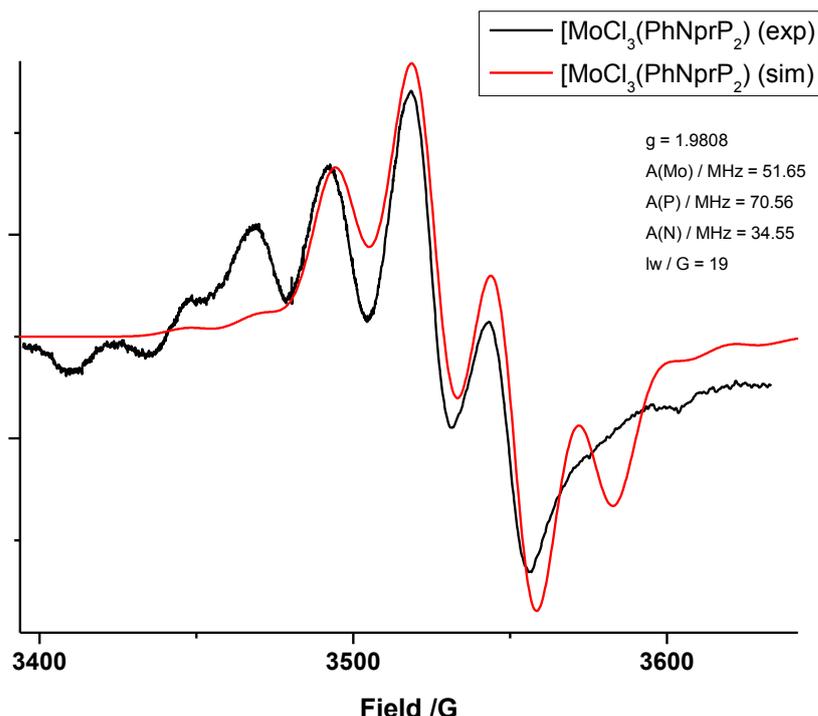


Abb. 3.22: EPR-Spektrum von $[\text{MoCl}_3(\text{PhNprP}_2)]$ (**46**) (gemessen: schwarz, simuliert: rot; mit g -Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (lw) aus der Simulation).

Die Mo(III)-Komplexe wurden mit Natrium-Amalgam in Gegenwart von PMePh_2 und dmpm reduziert. Die Reduktion in Gegenwart des Monophosphins PMePh_2 nach einer Vorschrift von George *et al.*^[62] sollte zu einem Bis(distickstoff)-Komplex **61** führen. Im $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -COSY (Abb. 3.23) ist aber zu erkennen, dass eine Vielzahl von Verbindungen entstanden sind, die nicht weiter bestimmt werden konnten.

Bei der Natrium-Amalgam-Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{PhNprP}_2)]$ (**46**) in Gegenwart von dmpm wurde ein Bis(distickstoff)-Komplex **58** erhalten. Das IR-Spektrum (Abb. 3.24) zeigt bei 2007 cm^{-1} die sym. N-N-Streckschwingung und bei 1940 cm^{-1} die asym. N-N-Streckschwingung. Aufgrund der Intensität von ν_s wurde davon ausgegangen, dass ein *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex erhalten wurde.

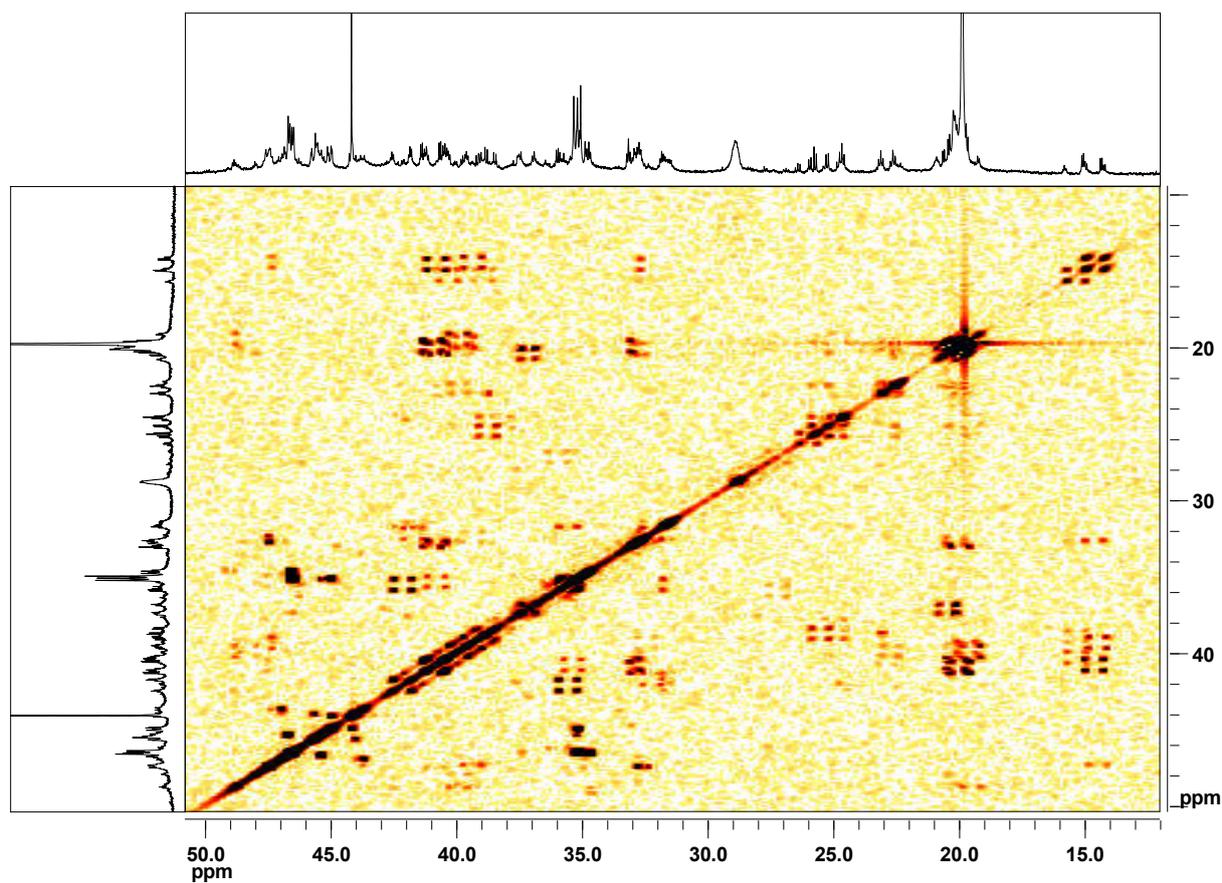


Abb. 3.23: ³¹P, ³¹P-COSY-NMR Spektrum von [Mo(N₂)₂(PMePh₂)(PhNprP₂)] (**61**).

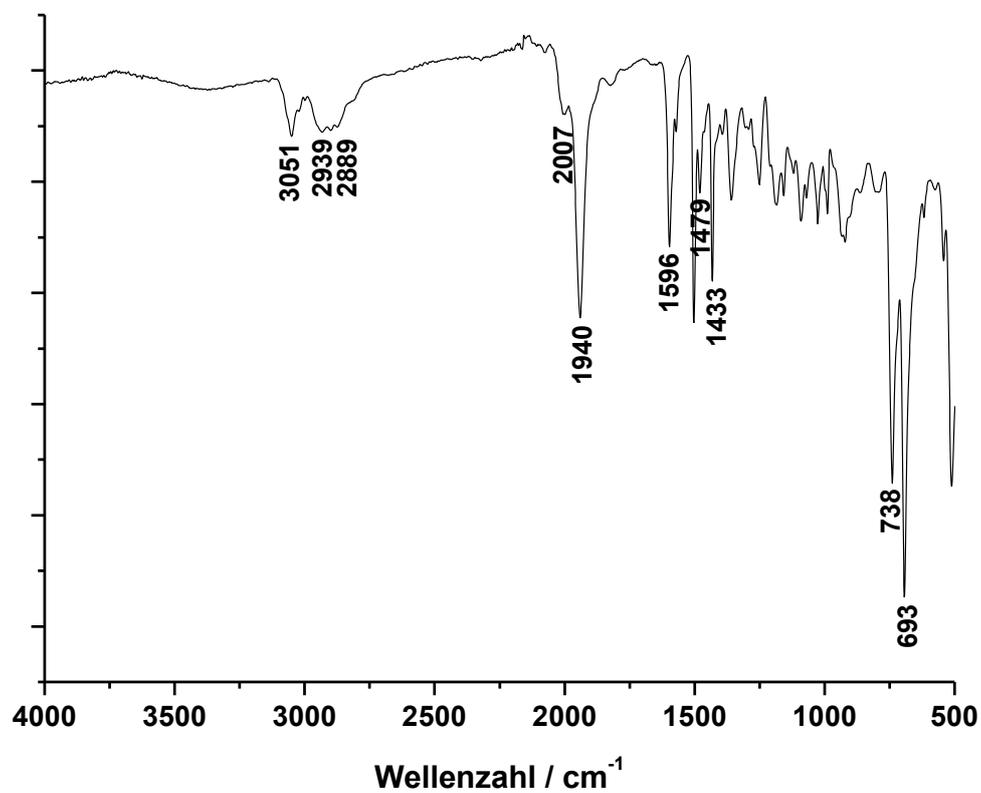


Abb. 3.24: IR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**58**).

Im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 3.25) zeigt sich ein ABX-Signalmuster. Im ³¹P,³¹P-COSY-NMR Spektrum (Abb. 3.26) ist zu erkennen, dass das Triplet bei 45.05 ppm mit den zwei doppelten Doublets bei -17.71 und -18.08 ppm koppelt. Für ein ABX-Muster sind maximal 14 Linien zu erwarten, da eine Kombinationsbande die Intensität 0 hat. Der AB-Teil, bestehend aus 8 Linien wird bei -17.71 und -18.08 ppm beobachtet, als doppelte Doublets, aufgrund der zusätzlichen Kopplung mit dem X-Teil. Es wird eine Kopplungskonstante von $J_{AB} = 12.5$ Hz erhalten. Aufgrund der Lage im negativen Bereich gehören die Signale zum dmpm-Liganden. Der X-Teil bei 45.05 ppm besteht aus 3 Linien, bzw. 4 Linien, die zusammenfallen, außerdem gehen zwei weitere Linien des X-Teils im Rauschpegel unter. Für den X-Teil wird ein Triplet erhalten da $|J_{AX}| \cong |J_{BX}|$ ist, mit $|J_{AX} = 84.6$ Hz| und $|J_{BX} = 84.4$ Hz|. ABX-Spinsysteme werden nicht nach den Regeln für Spektren 1. Ordnung behandelt.

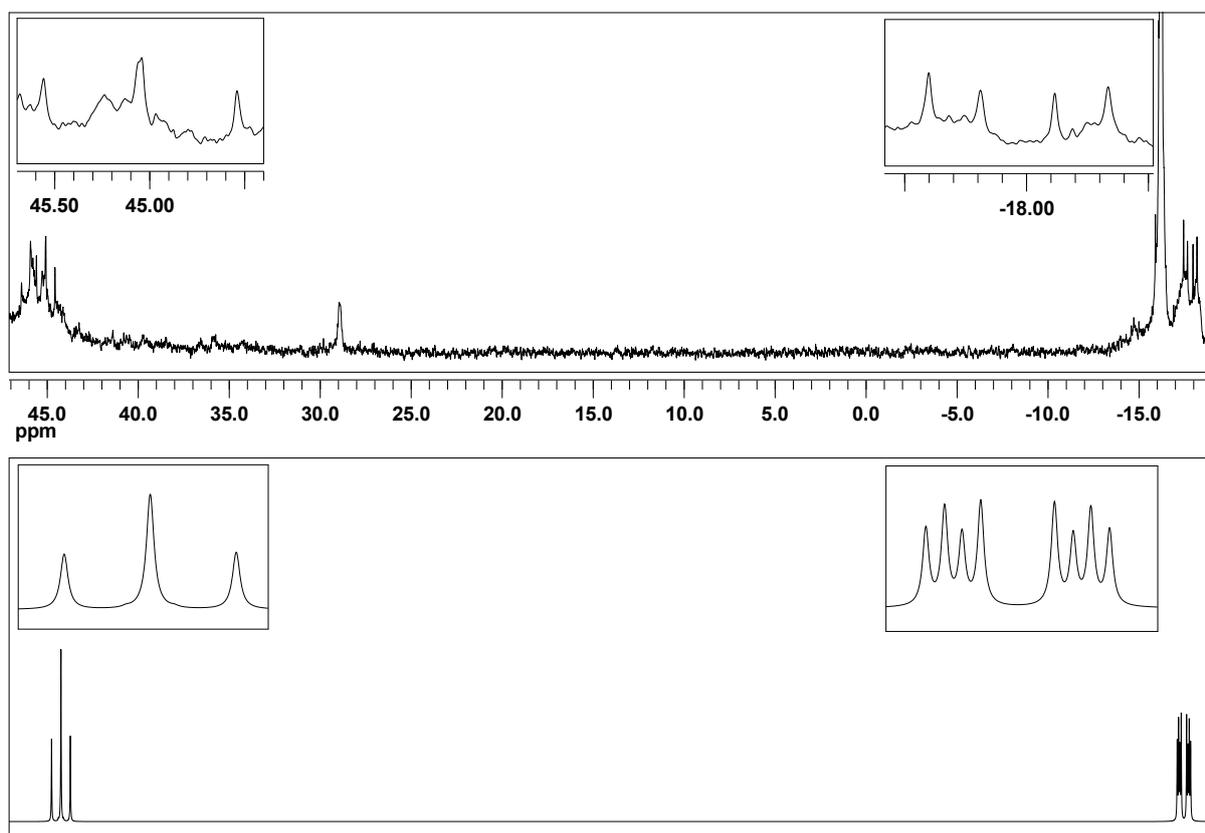


Abb. 3.25: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**58**) (oben: gemessen, unten: simuliert).

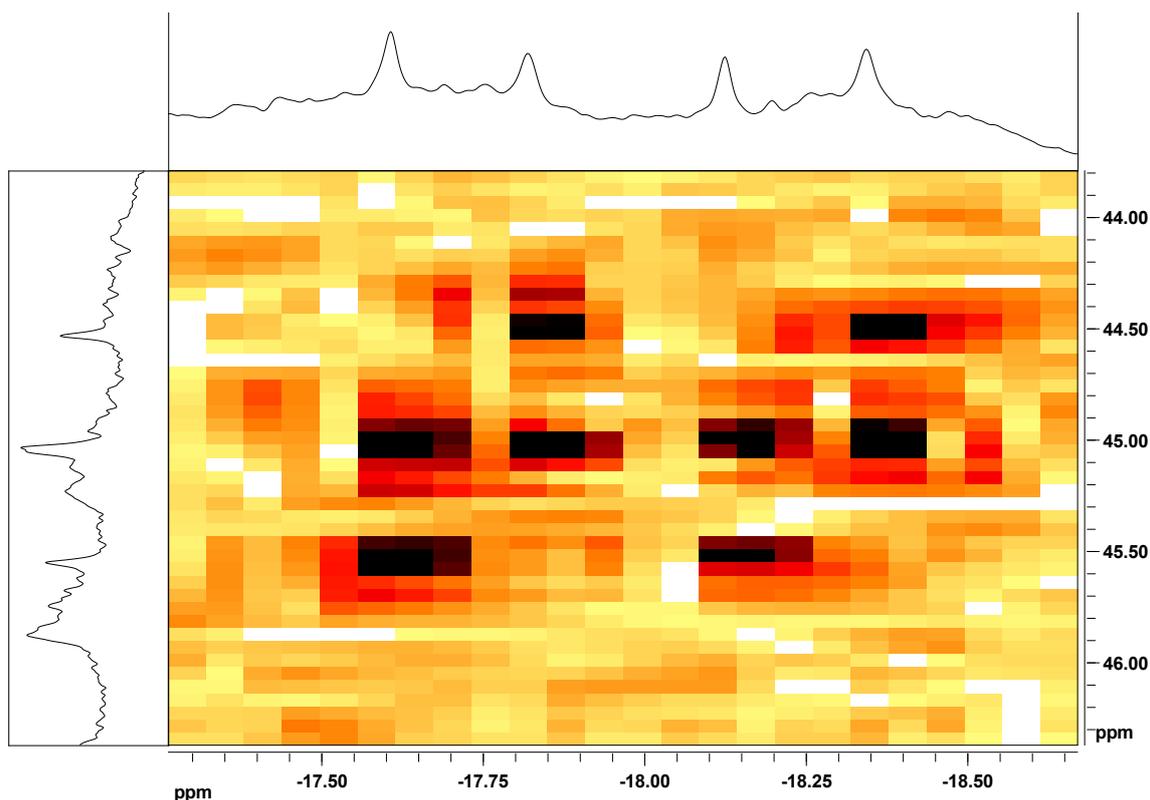


Abb. 3.26: ³¹P, ³¹P-COSY-NMR Spektrum von [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**58**).

Aufgrund der Ergebnisse wurde in Abb. 3.27 eine optimierte Struktur eines möglichen Komplexes dargestellt. Ausgehend von dem IR-Spektrum wird angenommen, dass es sich möglicherweise um einen *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex handelt.

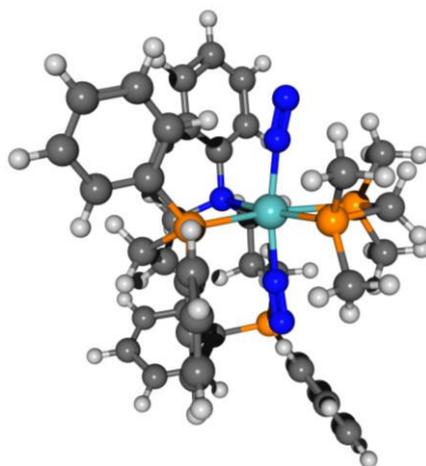


Abb. 3.27: Optimierte Struktur von [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**58**).

In Abb. 3.28 ist die Berechnung für ein ABX-Spektrum mit den entsprechenden Formeln dargestellt.^[82, 83] Es konnte in der Simulation (Abb. 3.25) aber die Intensitäten für die doppelten Doublets nicht richtig wieder gegeben werden.



$$J_{AB} = [8] - [6] = [4] - [2] = [7] - [5] = [3] - [1]$$

$$\Delta v_{ab+} = \delta_+ = \sqrt{([8] - [2])([6] - [4])} \quad \Delta v_{ab-} = \delta_- = \sqrt{([7] - [1])([5] - [3])}$$

$$c_+ = ([6] + [4]) / 2 \quad c_- = ([5] + [3]) / 2$$

$$2D_+ = [8] - [4] \quad 2D_- = [5] - [1]$$

$$c_+ \pm \delta_+ / 2 = v_{a+}, v_{b+} \quad c_- \pm \delta_- / 2 = v_{a-}, v_{b-}$$

$$v_A = v_{a+} + v_{a-} / 2 \quad v_B = v_{b+} + v_{b-} / 2$$

$$v_A + v_B = c_+ + c_- \quad v_A - v_B = \frac{1}{2} (\delta_+ + \delta_-)$$

$$|J_{AX} + J_{BX}| = 2(c_+ - c_-) \quad |J_{AX} - J_{BX}| = \delta_+ - \delta_-$$

$$v_A = (v_A + v_B) + (v_A - v_B) / 2 \quad v_B = (v_A + v_B) - (v_A - v_B) / 2$$

$$J_{AX} = (|J_{AX} + J_{BX}|) + (|J_{AX} - J_{BX}|) / 2 \quad J_{BX} = (|J_{AX} + J_{BX}|) - (|J_{AX} - J_{BX}|) / 2$$

Abb. 3.28: Beispiel für die Berechnung eines ABX-Spektrums.^[82, 83]

Die Reduktion von [Mo₃(PhNprP₂)] (**47**) in Gegenwart von dmpm führte zu drei Stickstoff-Komplexen. Im IR-Spektrum (Abb. 3.29) sind zwei N-N-Streckschwingungen zu sehen von 2019 – 1939 cm⁻¹. Die sym. N-N-Streckschwingung bei 2019 cm⁻¹ spaltet auf, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass zwei Bis(distickstoff)-Komplexe entstanden sind. Im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 3.30) können drei Komplexe beobachtet werden, die alle eine AA'XX'-Signalstruktur zeigen. Die Phosphine des PhNprP₂-Liganden (**11**) bilden das AA'-Halbspektrum und die des dmpm-Liganden das XX'-Halbspektrum. Es werden vermutlich der Mono(distickstoff)-Komplex (**59**) und zwei Isomere des Bis(distickstoff)-Komplexes (**60a** und **60b**) gebildet. Die angenommenen Geometrie optimierten Strukturen der drei Komplexe sind in Abb. 3.31 dargestellt. Aufgrund der etwas anderen Kopplungskonstanten von dem Komplex bei 47.00 ppm und -17.22 ppm im Vergleich zu den anderen beiden wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um den Mono(distickstoff)-Komplex (**59**) handelt. Zum Vergleich der Kopplungskonstanten der drei Isomere (**59**, **60a** und **60b**) wurden sie in Tab. 3.3 aufgelistet.

3. Molybdänkomplexe mit NP₂-Liganden

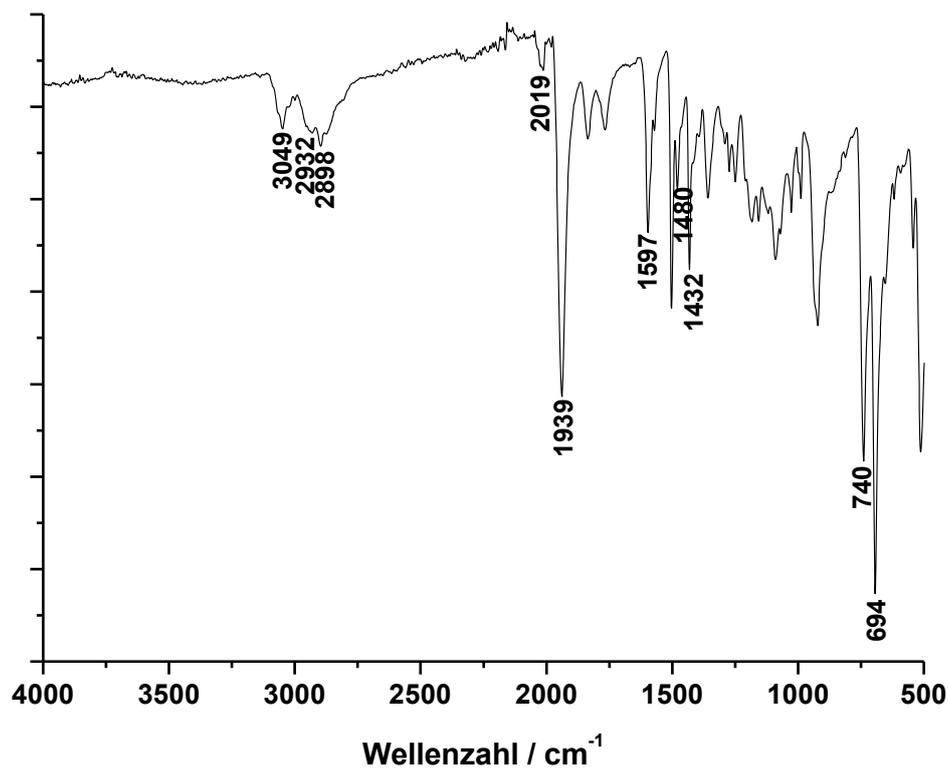


Abb. 3.29: IR-Spektrum von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNprP₂)] (**59**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**60**).

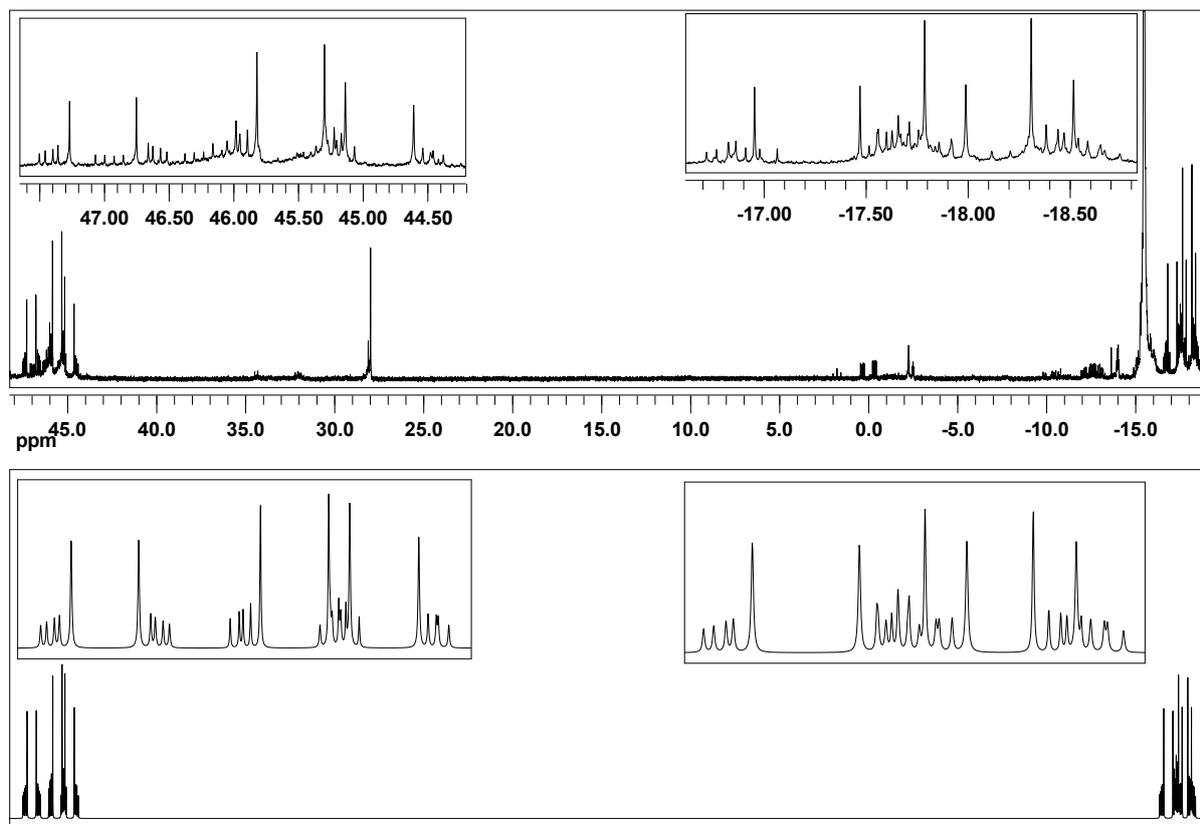


Abb. 3.30: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNprP₂)] (**59**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**60**) (oben: gemessen, unten: simuliert).

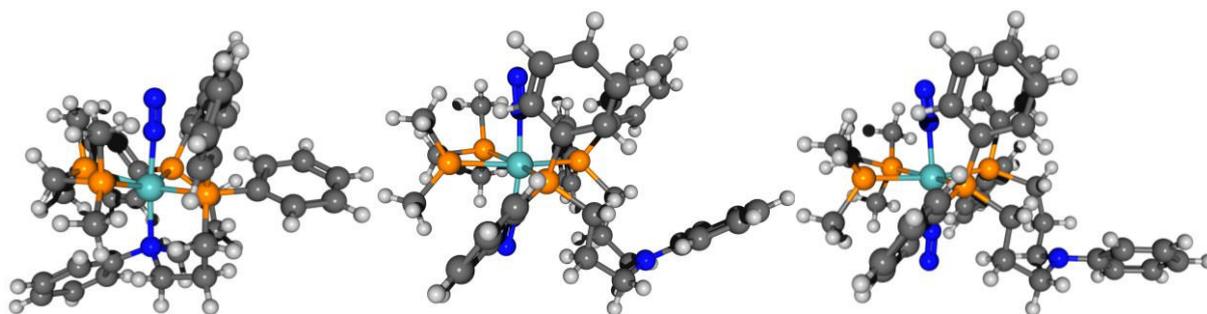


Abb. 3.31: Geometrie optimierte Strukturen von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{PhNprP}_2)]$ (**59**) (links) und den Isomeren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PhNprP}_2)]$ (**60**) (mitte: **60a**, rechts: **60b**).

Tab. 3.3: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von den Komplexen **59** und **60** (Isomere).

	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{PhNprP}_2)]$ (59)	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PhNprP}_2)]$ (60)	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PhNprP}_2)]$ (60)
		δ/ppm	
$P_{AA'}$	47.00	45.55	44.86
$P_{XX'}$	-17.22	-18.06	-18.27
		$ J /\text{Hz}$	
$J_{AA'}$	-6.8	-10.3	-11.6
$J_{XX'}$	-16.5	-15.1	-14.1
$J_{A'X/AX'}$	109.3	108.6	108.8
$ J_{AX/A'X'} $	25.4	23.8	23.0

Es wurden temperaturabhängig ³¹P-NMR Spektren (Abb. 3.32) aufgenommen, um festzustellen, ob zum einen alle drei Isomere temperaturstabil sind und zum anderen sich durch die schnelle Molekülbewegung bei höheren Temperaturen die Isomere ineinander überführen lassen (intramolekulare Dynamik). Es zeigte sich, dass alle Isomere stabil sind und es auch nicht zu Umwandlungen der Isomere gekommen ist. Es wurden nur leichte Verschiebungen der Signale beobachtet. Bei 347 K konnte das sauberste Spektrum aufgenommen werden, da die Verunreinigungen mit steigender Temperatur abnehmen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. liegen aber mehr Verunreinigungen vor als vor dem Aufheizen.

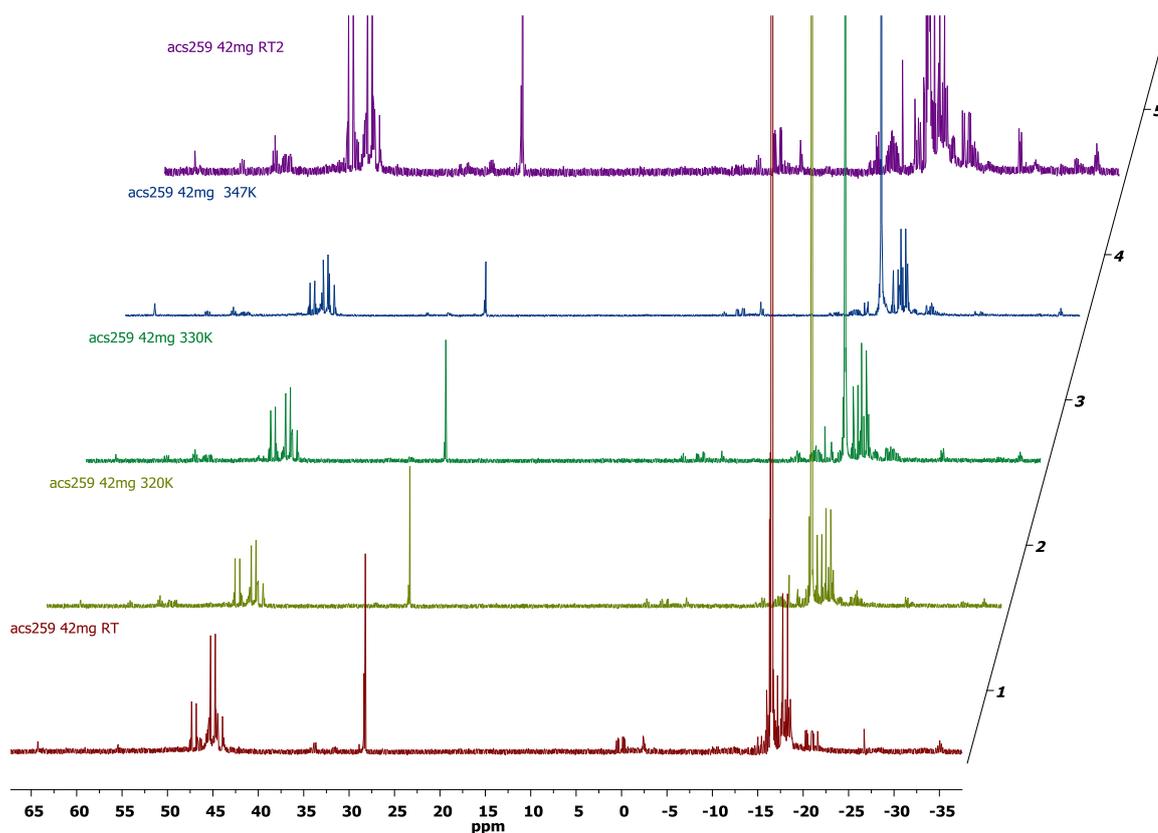


Abb. 3.32: Temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR Spektren von [Mo(N₂)(dmpm)(PhNprP₂)] (**59**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(PhNprP₂)] (**60**).

3.3.2. Synthese von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) (Ph₂NHP₂)

Ein weiterer literaturbekannter NP₂-Ligand, der in dieser Arbeit für die Synthese von Molybdän-Stickstoff-Komplexe verwendet wurde, ist in Abb. 3.5 zu sehen. Ausgehend von Ph₂NHP₂ (**12**) sollten auch NP₃- und NP₄-Liganden aufgebaut werden. Die Verbindung Di(2-bromophenyl)amin (**15**) konnte in sehr guter Ausbeute (98 %) und sehr hoher Reinheit erhalten werden, wie der EA zu entnehmen ist. Die Umsetzung mit Chlorodiphenylphosphin führte zum gewünschten Produkt **12**, aber mit sehr schlechter Ausbeute. Im ³¹P-NMR Spektrum ist ein Singulett bei -19.76 ppm für beide Phosphine zu finden. Im ¹³C-NMR Spektrum (Abb. 3.33) lassen sich alle Signale zuordnen, das Signal bei 147.46 ppm kann den Kohlenstoffen mit Bindung zum NH zugeordnet werden. Der Ligand **12** wurde mit verschiedenen Mo(III)-Präkursoren umgesetzt, dabei zeigen die EA um die 9 % Abweichung in den C-

Werten von den Formeln [MoX₃(Ph₂NHP₂)] (X = Cl, I), deshalb ist keine Aussage über die Struktur der Mo(III)-Komplexe möglich. Für eine weitere Aufklärung wurde von [MoCl₃(Ph₂NHP₂)] (**48**) ein EPR-Spektrum (Abb. 3.34) gemessen, dieses zeigt ein interessantes Signalmuster. Dieses wurde simuliert und es konnte die Signalstruktur wiedergegeben werden, aber nicht zur Deckung gebracht werden mit dem gemessenen Spektrum. Dieses spricht für eine starke Verzerrung des Komplexes, dazu wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, ausgehend von der Annahme, dass ein *mer*-Komplex vorliegt. Die optimierte Struktur von [MoCl₃(Ph₂NHP₂)] (**48**) ist in Abb. 3.35 zu sehen, diese Struktur gibt ebenfalls eine starke Verzerrung wieder und unterstützt die Annahme aus dem EPR-Spektrum. Es wurde für die Simulation von vier Kernen ausgegangen, außer Molybdän und den zwei äquivalenten Phosphinen wurde der Wasserstoff am Stickstoff mit einbezogen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass alle Donoratome des Liganden koordinieren.

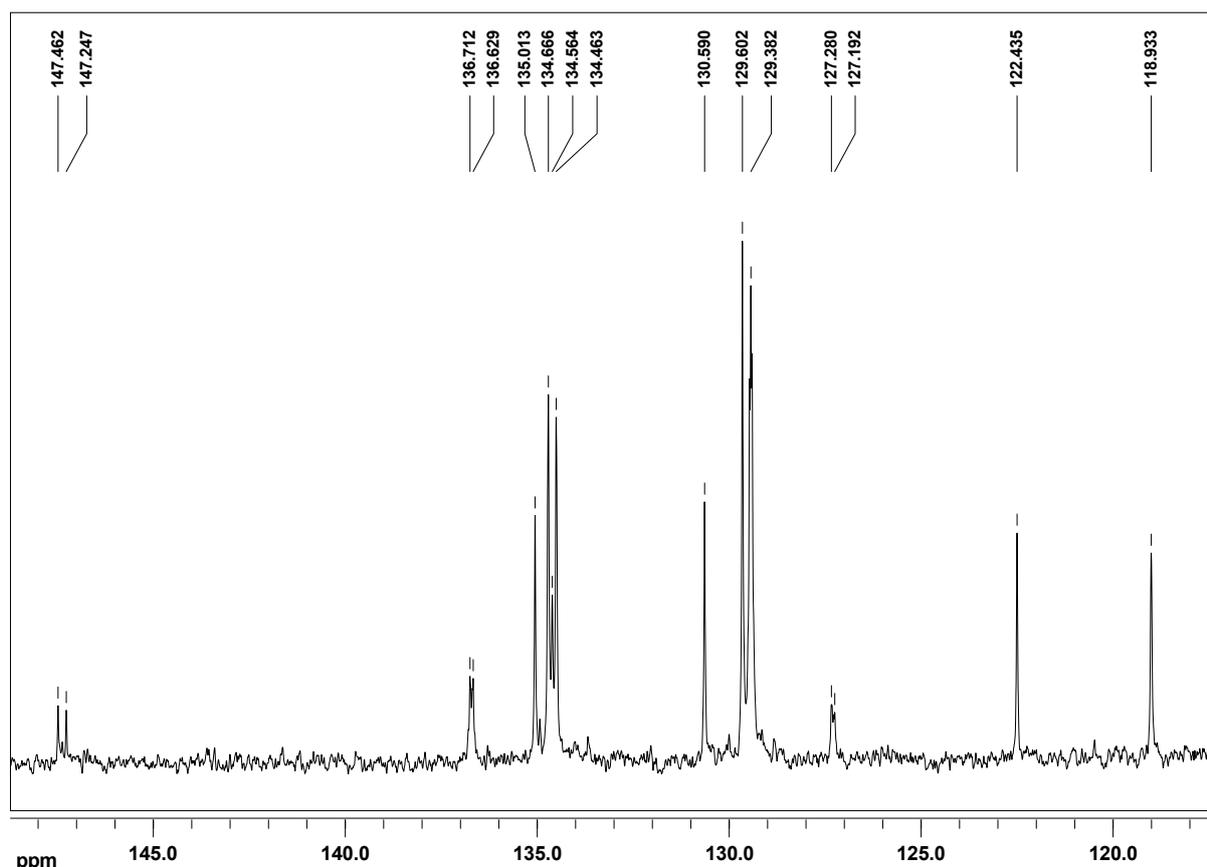


Abb. 3.33: ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von Ph₂NHP₂ (**12**).

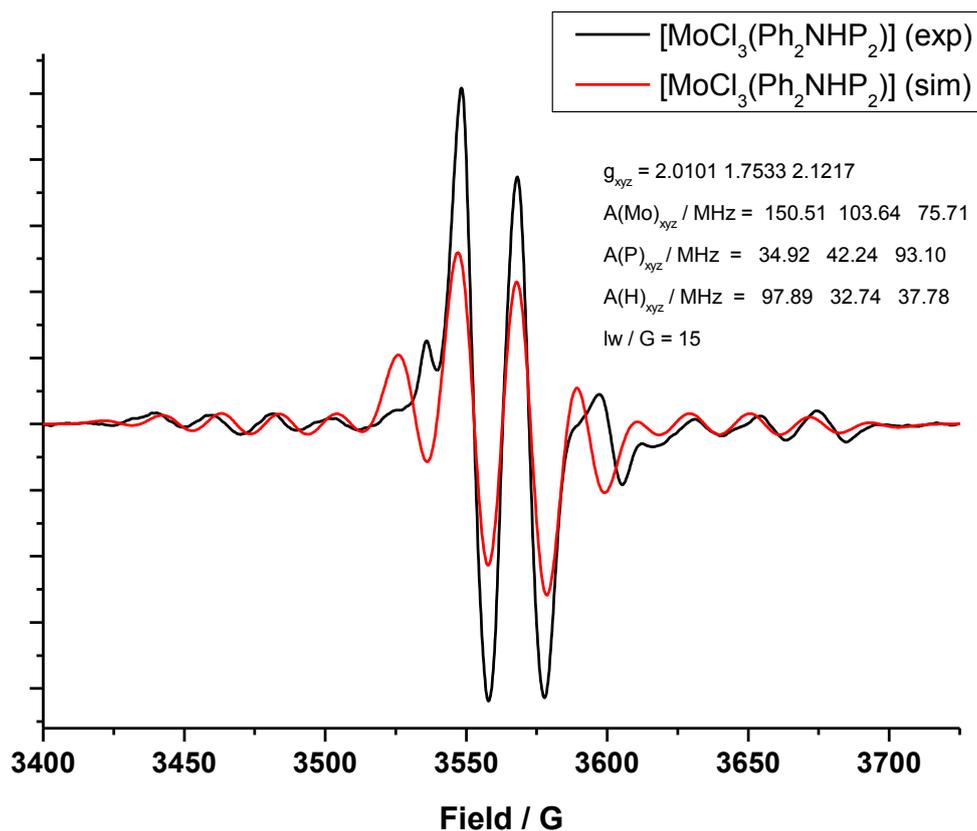


Abb. 3.34: EPR-Spektrum von $[\text{MoCl}_3(\text{Ph}_2\text{NHP}_2)]$ (**48**) (gemessen: schwarz, simuliert: rot, mit g -Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (lw) aus der Simulation).

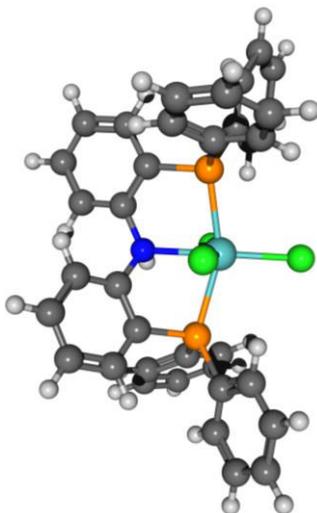


Abb. 3.35: Geometrie optimierte Struktur von $[\text{MoCl}_3(\text{Ph}_2\text{NHP}_2)]$ (**48**).

Die Natrium-Amalgam-Reduktion von $[\text{MoCl}_3(\text{Ph}_2\text{NHP}_2)]$ (**49**) in Gegenwart von dmpm führte zu keinem Stickstoff-Komplex, wie dem IR-Spektrum in Abb. 3.36 durch eine fehlende N₂-Schwingung zu entnehmen ist. Es wurde der Mo(III)-Komplex mit I gewählt, weil in den vorangegangenen Synthesen die besseren Ergebnisse mit den Mo-I-Komplexen erzielt wurden.

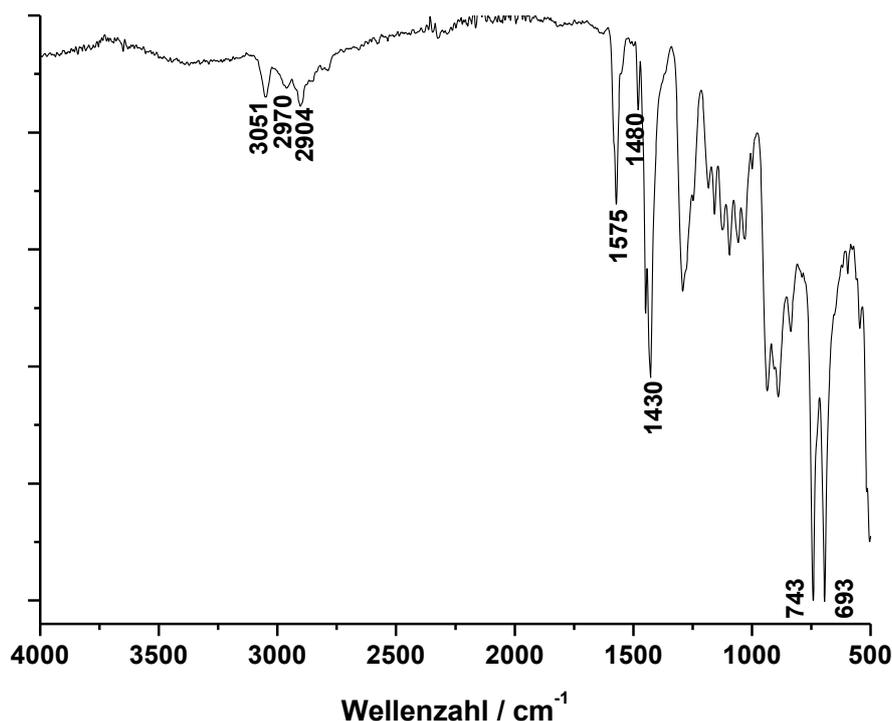


Abb. 3.36: IR-Spektrum von [Mo(N₂)(dmpm)(Ph₂NHP₂)] (**62**).

3.3.3. Syntheschema II

3.3.3.1. Versuchte Darstellung von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)-1-[(*N,N*-diethyl)aminomethyl]ethan und 1,1-Bis(diethylphosphinomethyl)-1-[(*N,N*-diethyl)aminomethyl]ethan

Als erstes wird die 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**) als Benzylidenacetal **26** geschützt.^[77] Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 3.37) kann das Signal bei 5.49 ppm dem Wasserstoffatom der CH-Bindung zwischen den Sauerstoffatomen zugeordnet werden. Außerdem liegt im Bereich von 7.35-7.47 ppm das Multiplett der aromatischen Protonen. Diese Verbindung dient sowohl als Ausgangsverbindung für zwei NP₂-Liganden, als auch für einen NP₄-Liganden, der in Kapitel 5 vorgestellt wird.

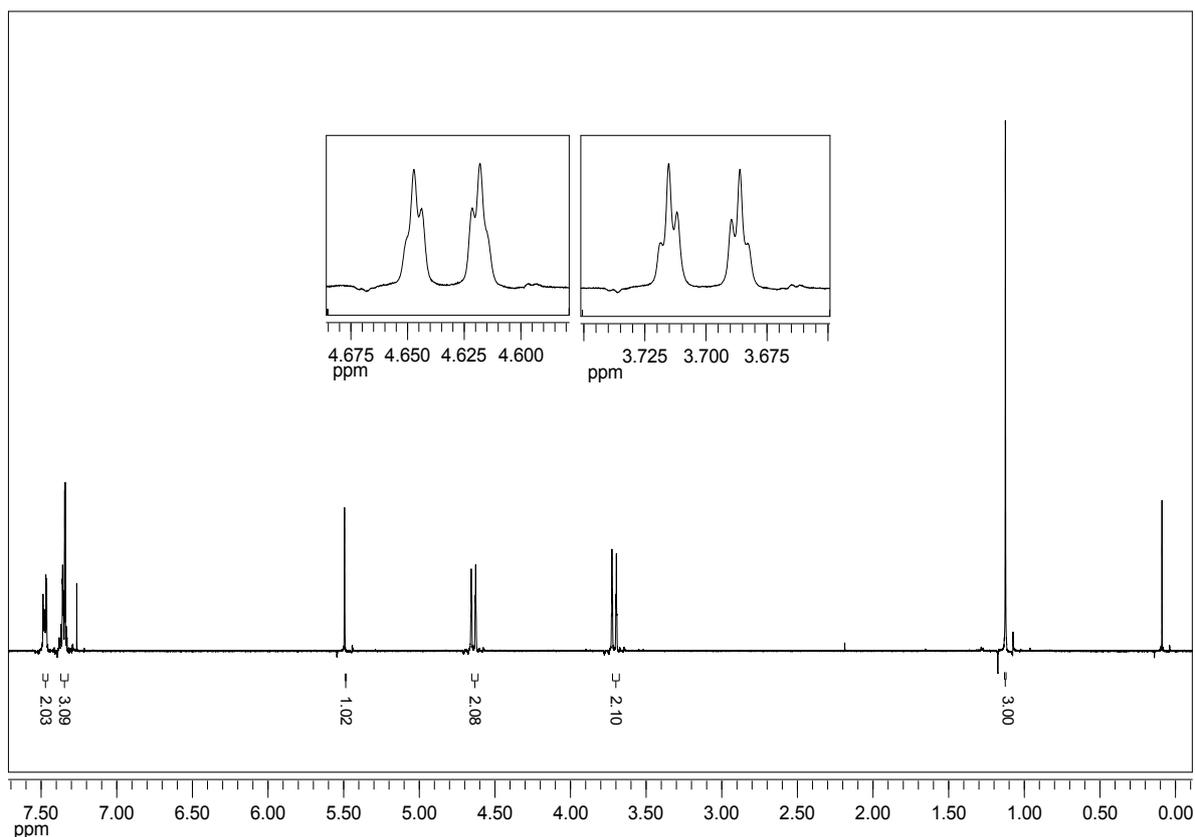


Abb. 3.37: ¹H-NMR-Spektrum von Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**).

Das Molekül **26** wurde dann mit Oxalylchlorid zum Säurehalogenid **27** umgesetzt. Es wurde an dem Produkt **27** keine Analytik durchgeführt. Die Verbindung **27** wurde direkt weiter mit Diethylamin zum Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-*N*-diethylamid (**28**) umgesetzt. Im IR-Spektrum (Abb. 3.38) ist die Amid-Bindung durch eine sehr intensive Bande bei 1621 cm⁻¹ zu erkennen.

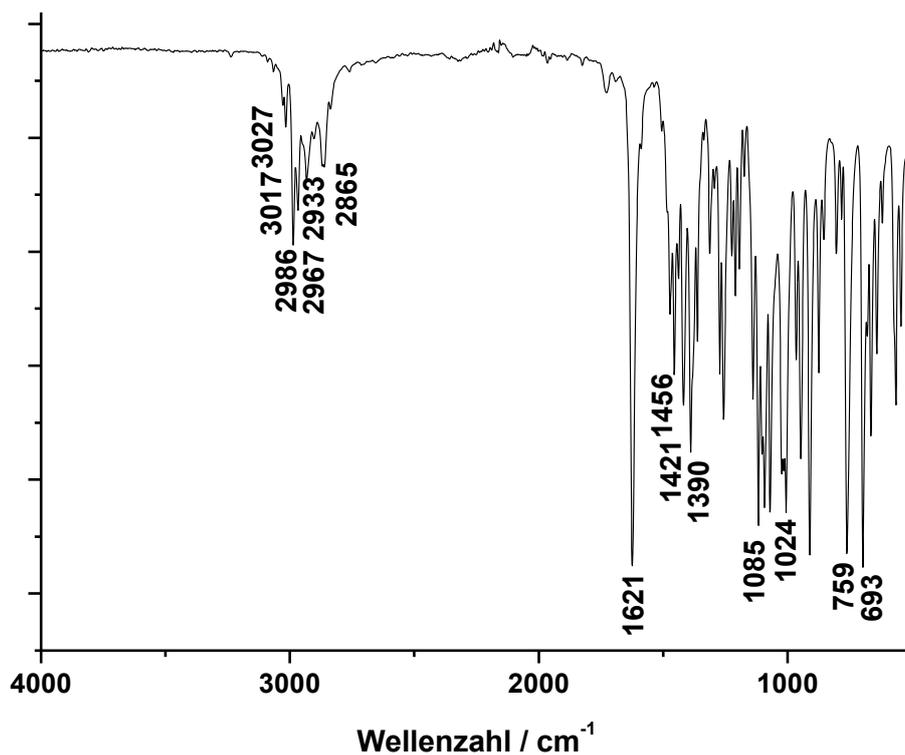


Abb. 3.38: IR-Spektrum von Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-N-diethylamid (**28**).

Der nächste Schritt war die Reduktion mit LiAlH₄ zum Amin **29**. Dem IR-Spektrum (Abb. 3.39) ist zu entnehmen, dass die CO-Schwingung des Amids **28** bei 1621 cm⁻¹ verschwunden ist.

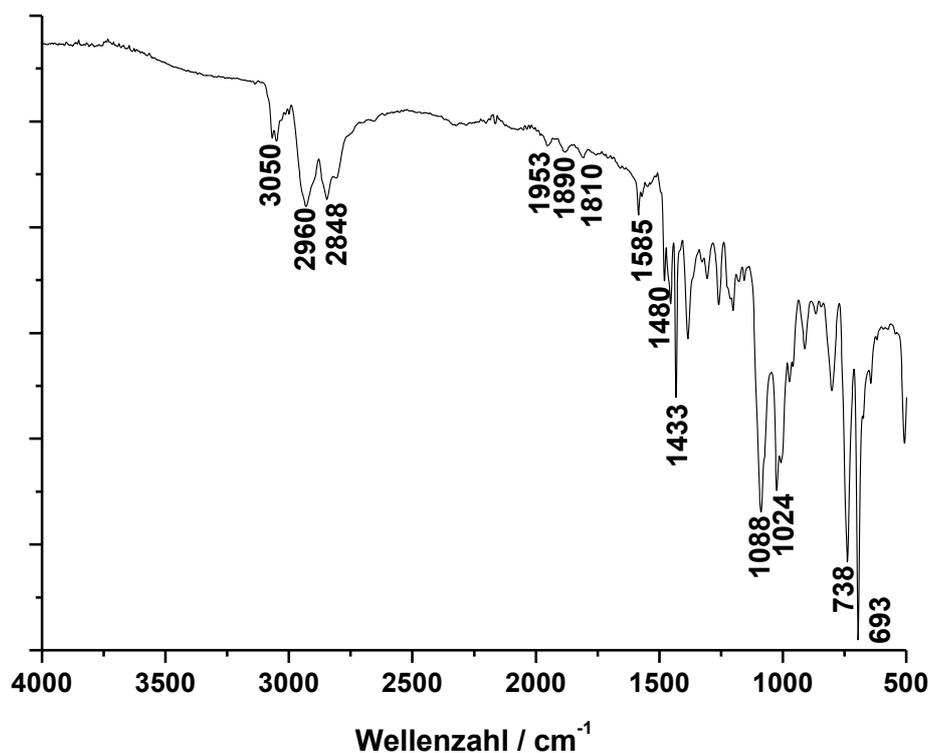


Abb. 3.39: IR-Spektrum von Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-N-diethylamin (**29**).

Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 3.40) sind die durch Reduktion entstandenen Wasserstoffe bei 2.71 ppm zu sehen.

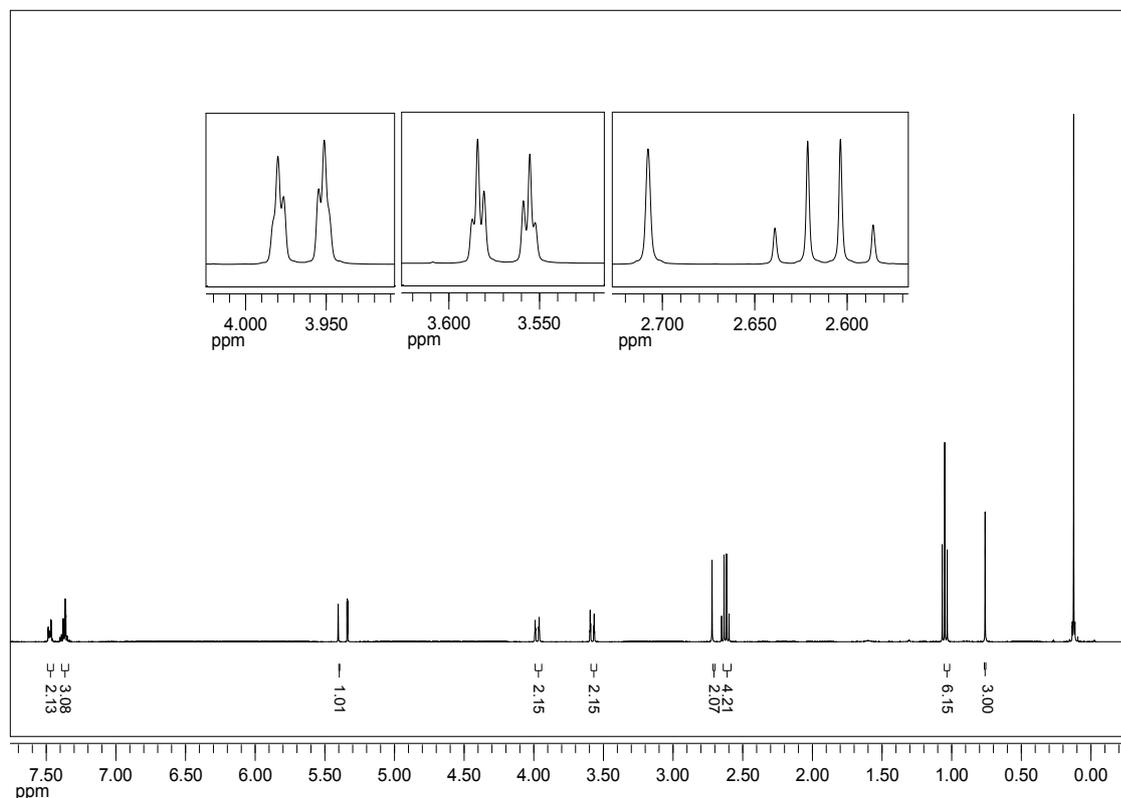


Abb. 3.40: ¹H-NMR-Spektrum von Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propion-N-diethylamin (**29**).

Als nächstes wurde das Amin **29** mit 2 M HCl entschützt, wobei eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich war, da kein geeignetes Laufmittel gefunden und somit kein reines Produkt erhalten werden konnte, wie der EA zu entnehmen ist. Im ¹³C-NMR (Abb. 3.41) können alle Signale zugeordnet werden, so dass davon ausgegangen wird, dass die Verbindung 1,1-Bis(hydroxymethyl)propion-N-diethylamin (**30**) erhalten wurde und auch im IR-Spektrum kann das breite Signal bei 3353 cm⁻¹ den OH-Schwingungen zugeordnet werden. Bei den Verunreinigungen handelt es sich also um Salze von dem NaHCO₃.

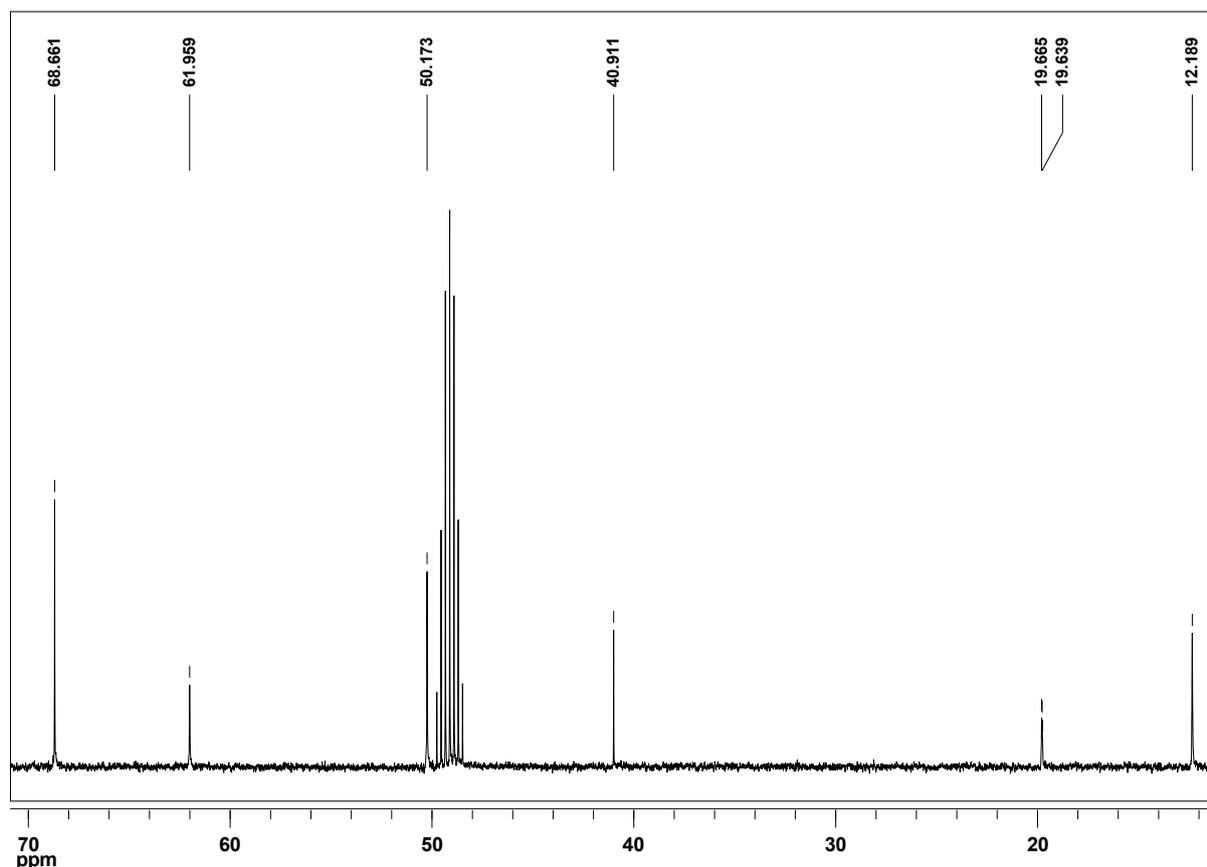


Abb. 3.41: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 1,1-Bis(hydroxymethyl)propion-*N*-diethylamin (**30**).

Eine weitere Umsetzung der Verbindung **30** mit Thionylchlorid und Methansulfonylchlorid führte nicht zum gewünschten Produkt, da das Amin **30** entweder kaputt ging oder nur eine OH-Gruppe ausgetauscht wurde. Deshalb wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

3.3.3.2. Synthese von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) (BnprPNP) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_x(\text{L})(\text{BnprPNP})]$ (L = dmpm, P_{Me}Ph₂)

Um einen weiteren NP₂-Liganden zu erhalten, wurde Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionylchlorid (**27**) mit prPNHP·HCl (**24**) und Triethylamin umgesetzt. Der Ligand **24** wurde aus prPNHP (**7**) mit 2 M HCl nach einer Vorschrift von Whitesides *et al.* synthetisiert.^[78] Auch hier ist im IR-Spektrum (Abb. 3.42) die CO-Schwingung des Amids **31** bei 1624 cm⁻¹ zu erkennen.

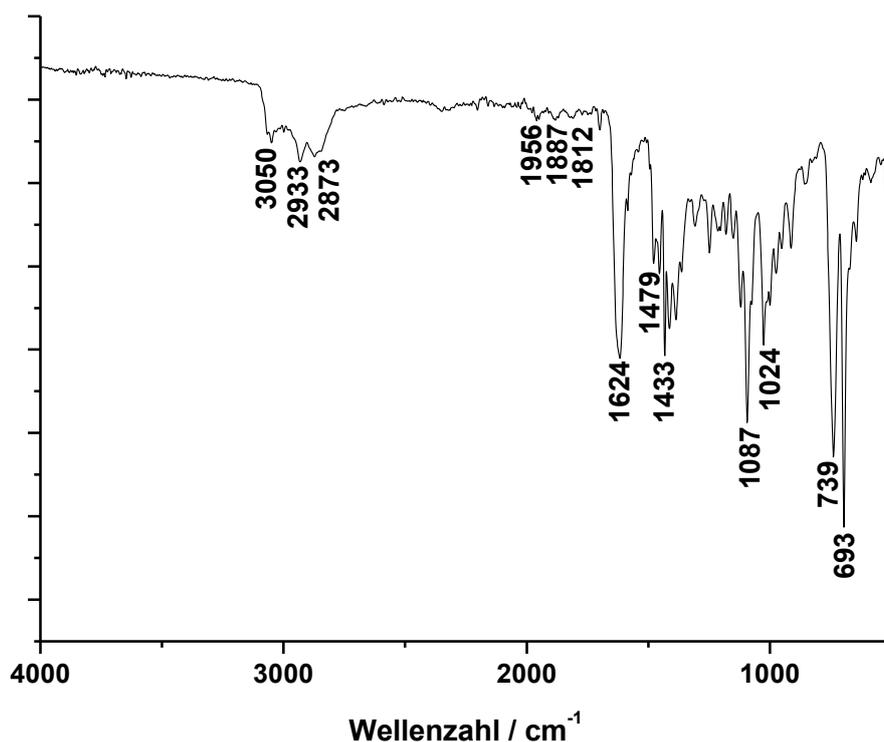


Abb. 3.42: IR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamid (**31**).

Der nächste Schritt war auch hier die Reduktion mit LiAlH₄ zu *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**). Im IR-Spektrum ist keine CO-Bande mehr bei 1624 cm⁻¹ zu erkennen. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.43) sind die durch Reduktion entstandenen Wasserstoffe bei 2.70 ppm zu sehen. An der EA ist zu erkennen, dass noch Lithiumsalze vorhanden sind. Als nächstes wurde das Amin **32** mit verschiedenen Mo(III)-Präkursoren umgesetzt. Da von einem paramagnetischen Mo(III)-Komplex keine NMR-Spektren gemessen werden können und im IR nur die Banden bei 1483 und 1438 cm⁻¹ der P-C-Bindung zugeordnet werden können, wurde als Nachweismethode die EA verwendet. Die C-Werte weichen jedoch um ca. 5 % von den Formeln [MoX₃(BnprPNP)] (X = Cl, Br) ab. Des Weiteren wurde ein EPR-Spektrum von [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) (Abb. 3.44) gemessen und simuliert. Das simulierte Spektrum wurde unter der Annahme, dass ein ungepaartes Elektron mit Molybdän (natürliche Isotopenverteilung) und zwei äquivalenten Phosphinen koppelt, simuliert. Das gemessene Spektrum konnte sehr gut durch die Simulation wiedergegeben werden, aus dieser ist aber nicht ersichtlich, ob auch das Stickstoffatom des Liganden koordiniert ist. Es könnte sein, dass die Hyperfeinkopplung des Stickstoffs zu klein ist, um ins Gewicht zu fallen.

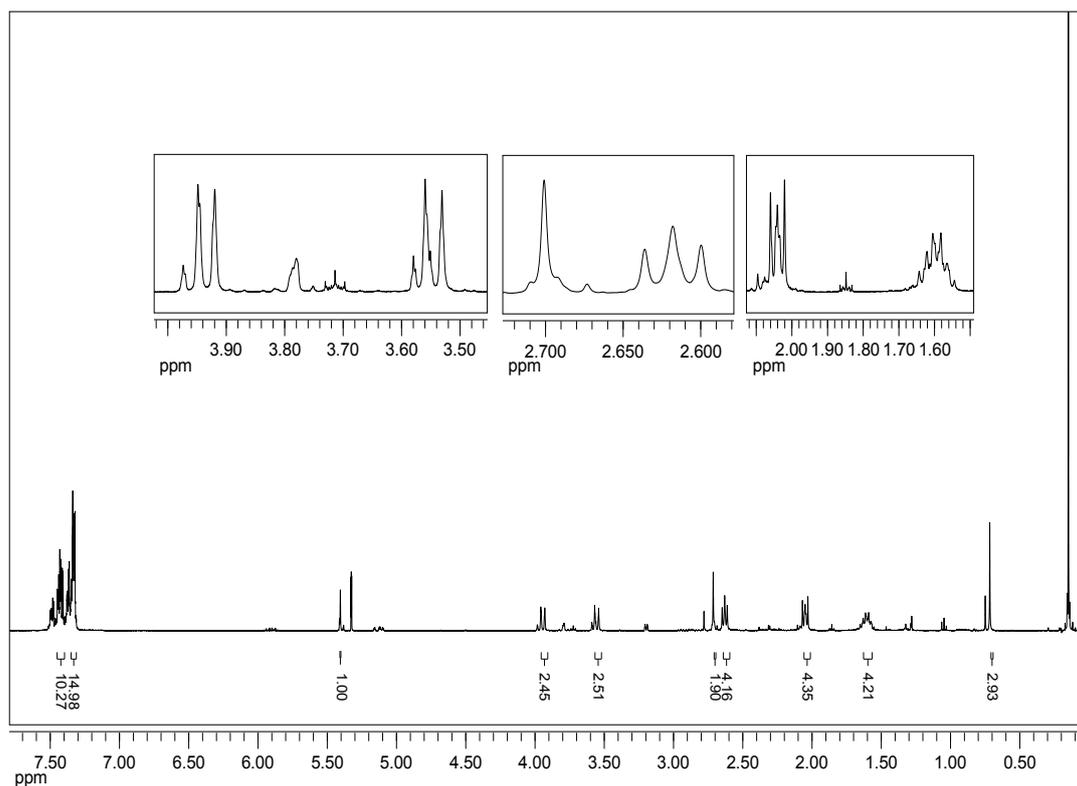


Abb. 3.43: ¹H-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**).

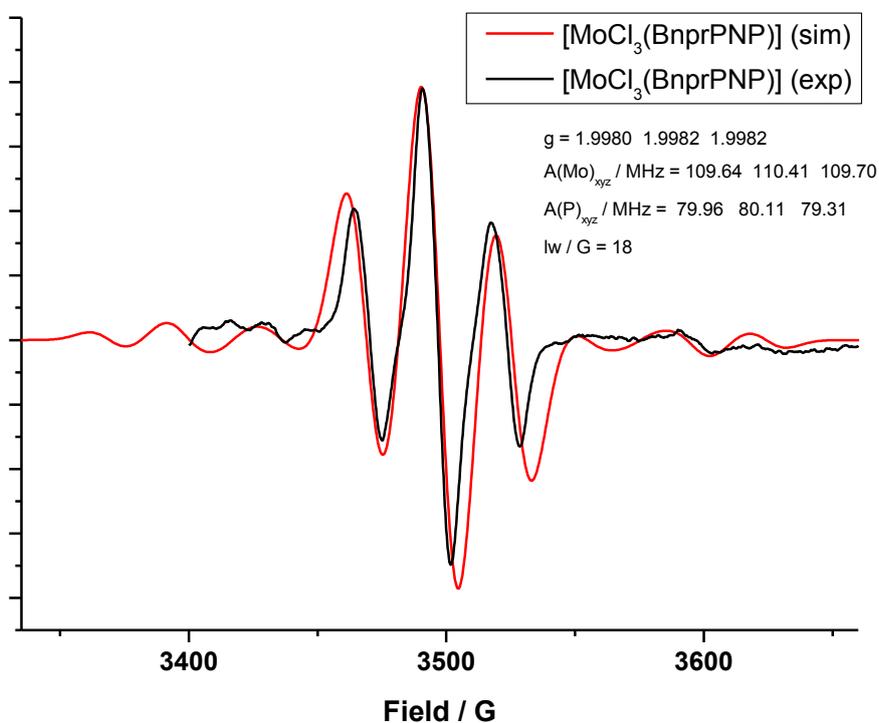


Abb. 3.44: EPR-Spektrum von [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) (gemessen: schwarz; simuliert: rot; mit g -Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (Iw) aus der Simulation).

Die Natrium-Amalgam-Reduktion von [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) in Gegenwart von dmpm führte zu einem Gemisch aus Mono- **34** und Bis(distickstoff)-Komplex **35**. Im IR-Spektrum (Abb. 3.45) liegen die N₂-Schwingungen zwischen 2022-1905 cm⁻¹. Ein Raman-Spektrum ließ sich aufgrund von Fluoreszenz nicht aufnehmen. Für eine bessere Zuordnung der N-N-Streckschwingungen wurden die Schwingungsspektren für **34** und **35** gerechnet (Abb. 3.45). Von der Lage stimmen das gemessene und die berechneten Spektren nicht gut überein, aber sie geben das Spektrum gut wieder. So kann die Schwingung bei 1905 cm⁻¹ (berechnet: 1861 cm⁻¹) dem Mono(distickstoff)-Komplex **34** und die Schwingungen bei 2022 cm⁻¹ (v_s) und 1945 cm⁻¹ (v_{as}) dem Bis(distickstoff)-Komplex **35** zugeordnet werden.

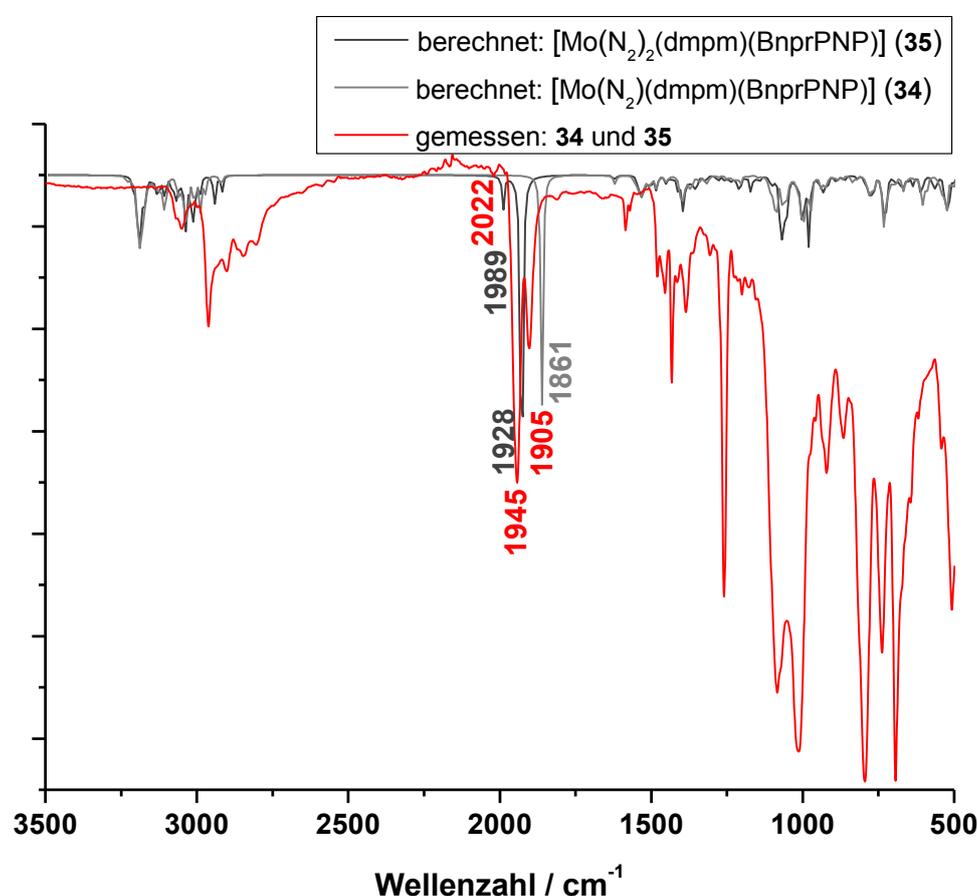


Abb. 3.45: IR-Spektren von [Mo(N₂)(dmpm)(BnprPNP)] (**34**) und [Mo(N₂)₂(dmpm)(BnprPNP)] (**35**) (rot: gemessen, grau: berechnet).

Beide Komplexe zeigen im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 3.46) ein AA'XX'-Signalmuster. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Phosphoratome des BnprPNP-Liganden (**32**) im Distickstoff-Komplex **34** das AA'-Halbspektrum bei 47.51 ppm geben und die des dmpm Liganden das XX'-Halbspektrum bei -16.26 ppm. Die *trans* J_{A'X/AX}-Kopplung hat einen Wert von 108.9 Hz und die *cis*- |J_{A'X/AX}|-Kopplung von 26.2 Hz.

Die J_{AA} -Kopplung beträgt -17.6 Hz und die J_{XX} -Kopplung -6.1 Hz. Die Halbspektren für den Bis(distickstoff)-Komplex **35** liegen bei 46.96 ppm und -17.15 ppm. Es ist aber auch zu erkennen, dass noch starke Verunreinigungen unter den Signalen liegen.

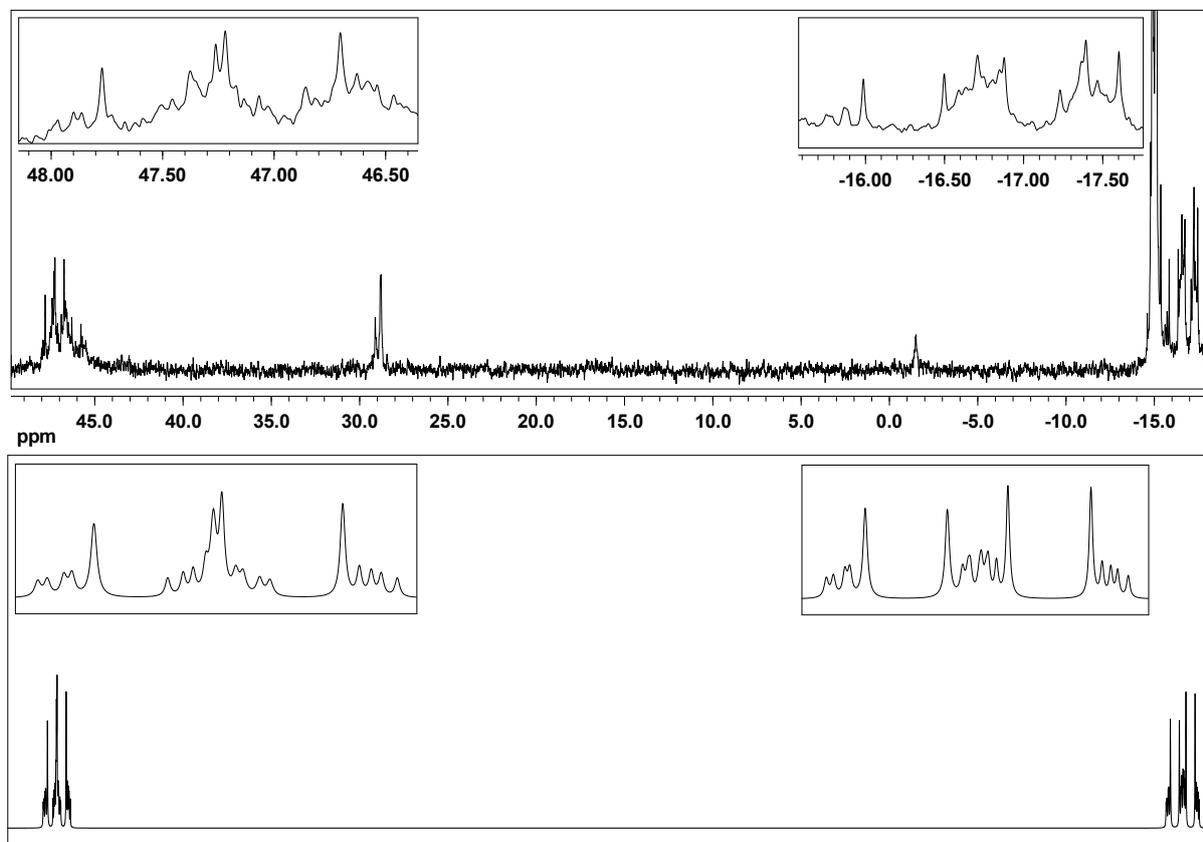


Abb. 3.46: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{BnprPNP})]$ (**34**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{BnprPNP})]$ (**35**) (gemessen: oben; simuliert: unten).

Die Reduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{BnprPNP})]$ (**53**) mit Natrium-Amalgam in Gegenwart von dem Monophosphin PMePh_2 führt im ^{31}P -NMR (Abb. 3.47) zu einem AX_2 -Signalmuster. Dabei wird ein Triplett bei 47.02 ppm für PMePh_2 und ein Dublett bei 28.75 ppm für die beiden Phosphine des BnprPNP-Liganden (**32**) gefunden. Die Kopplungskonstante lässt sich direkt aus dem Spektrum ermitteln mit $J_{\text{AX}} = 9.0$ Hz. Für den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)(\text{prPNHP})]$ (**8**) von Kristina Klatt wurde ebenfalls ein AX_2 -Muster gefunden, mit einem Triplett bei 47.20 ppm für das Monophosphin und ein Dublett bei 28.90 ppm für die Phosphine des prPNHP-Liganden (**7**). Die Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{AX}} = 8.9$ Hz. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)(\text{BnprPNP})]$ (**33**) konnte aber nicht sauber synthetisiert werden, so wird ein Singulett bei 19.96 ppm für $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$ erhalten, dieser

Komplex liegt im Überschuss vor, weshalb die Auswertung des IR-Spektrums sehr schwierig ist, da die N-N-Streckschwingung von dem Komplex **33** überdeckt wird. Weitere Verunreinigungen sind bei 35.20 ppm und 40.30 ppm zu finden, im negativen Bereich ist außerdem viel freier Ligand zu beobachten.

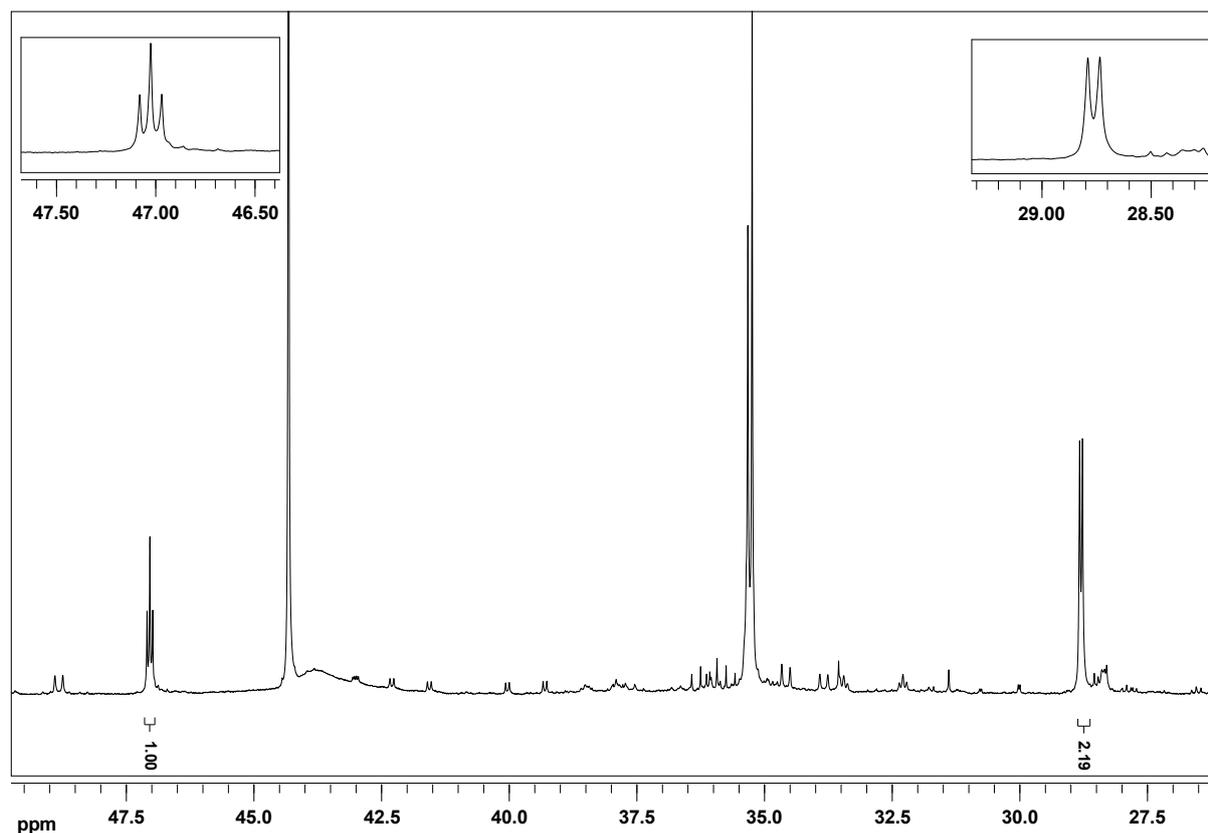


Abb. 3.47: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von [Mo(N₂)₂(PMePh₂)(BnprPNP)] (**33**).

Der Ligand prPNHP·HCl (**24**) wurde aus prPNHP (**7**) hergestellt. Nach einer Vorschrift von Breuer *et al.* wurde aus Diallylamin (**23**) und Diphenylphosphin durch eine Radikalreaktion prPNHP (**7**) hergestellt.^[61] Dieser Ligand **7** wurde schon in der Doktorarbeit von Kristina Klatt für die Synthese eines Bis(distickstoff)-Komplexes **8** verwendet, dabei koordiniert der Ligand **7** in meridionaler Geometrie.^[63] Aufgrund der Ergebnisse von Kristina Klatt wurden in dieser Arbeit mit dem Liganden **7** Mo(III)-Komplexe hergestellt, um diese mittels EPR-Spektroskopie untersuchen und die resultierenden EPR-Spektren mit anderen Verbindungen vergleichen zu können. In Abb. 3.48 ist das gemessene EPR-Spektrum von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) zu sehen, wobei noch eine Verunreinigung von [MoCl₃(thf)₃] (**43**) vorhanden ist. Das EPR-Spektrum wurde unter Berücksichtigung der Verunreinigung durch [MoCl₃(thf)₃] (**43**) simuliert (Abb. 3.48). Es wurde ein gewichtetes Zweikomponentenspektrum

dargestellt mit einem Verhältnis von 0.25 ([MoCl₃(thf)₃] (**43**)) : 1 ([MoCl₃(prPNHP)] (**50**)). Das Triplett kommt von dem [MoCl₃(prPNHP)]-Komplex (**50**) und das Singulett von [MoCl₃(thf)₃] (**43**). Das Spektrum wurde für die Kopplung von einem ungepaarten Elektron mit Molybdän und zwei äquivalenten Phosphinen simuliert. Das experimentelle Spektrum konnte sehr gut wiedergegeben werden, aber auch hier kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob der Stickstoff des Liganden koordiniert ist, da die Hyperfeinkopplung zu klein sein könnte. Ausgehend von den Ergebnissen, die Kristina Klatt erarbeitet hat, sollte der Ligand **7** eigentlich vollständig meridional koordiniert sein.

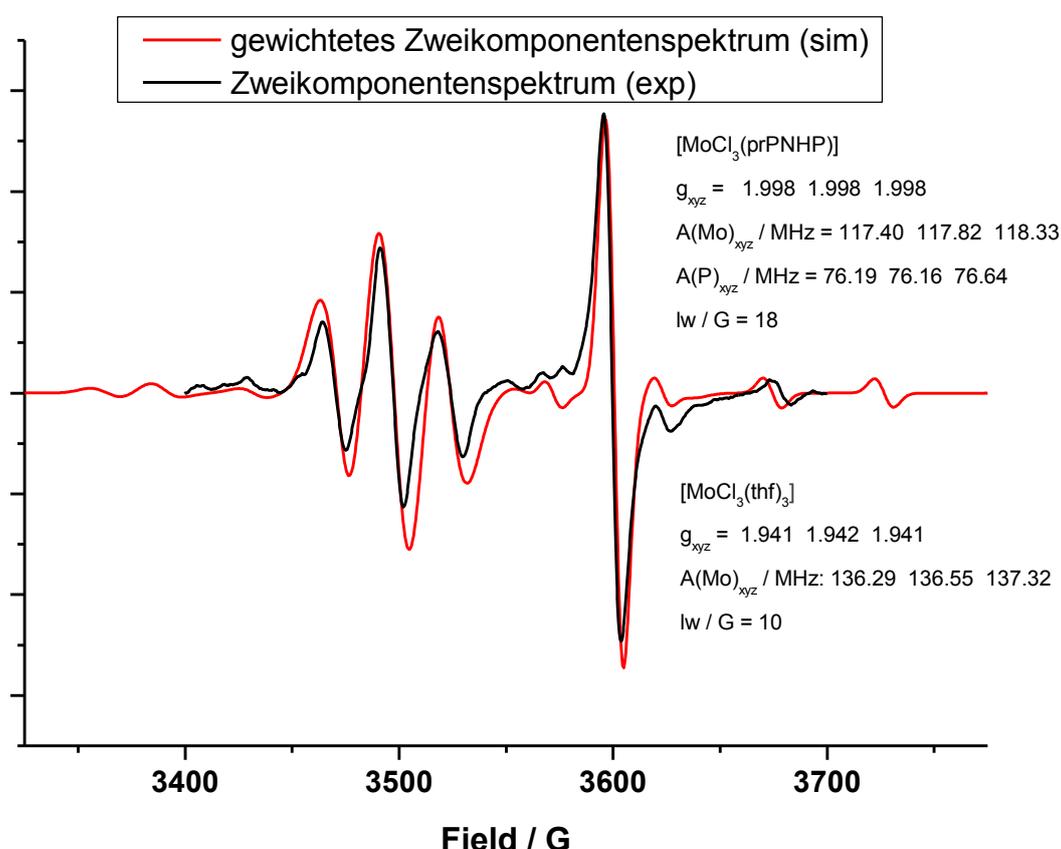


Abb. 3.48: EPR-Spektrum von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) mit Verunreinigung von [MoCl₃(thf)₃] (**43**) (gemessen: schwarz; simuliert: rot; mit g-Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (lw) aus der Simulation).

Der Vergleich der EPR-Spektren (Abb. 3.49) von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) und [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) zeigen in Lage und Aufspaltung eine gute Übereinstimmung, d. h. beide Liganden koordinieren in der gleichen Geometrie.

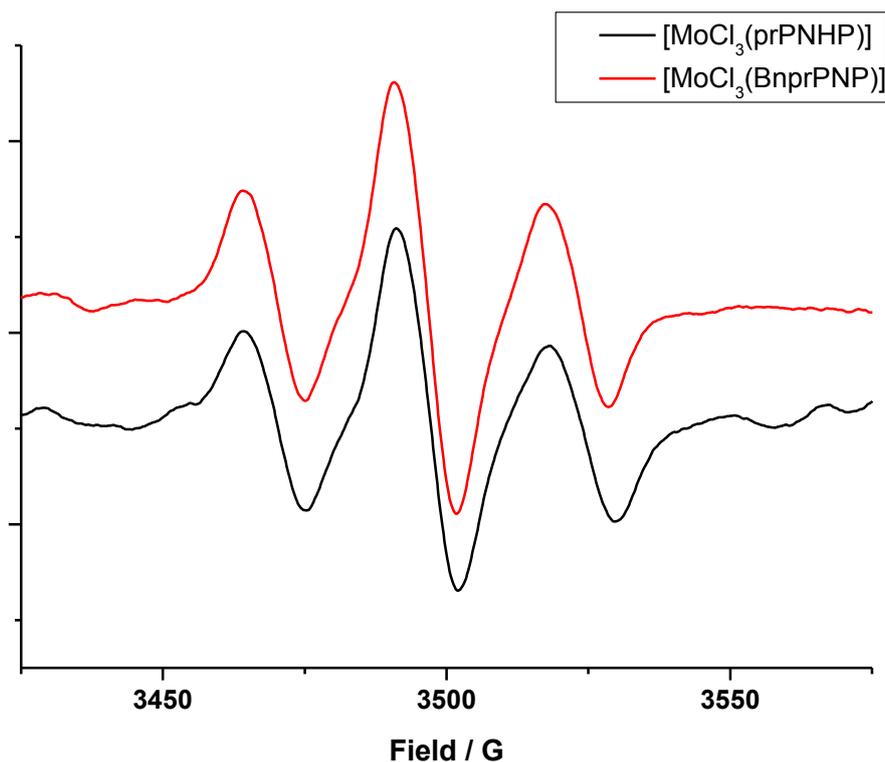


Abb. 3.49: Vergleich der EPR-Spektren von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) (schwarz) und [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) (rot).

Der Vergleich der EPR-Spektren (Abb. 3.50) von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) und [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) zeigen eine ähnliche Struktur, aber der Komplex **46** scheint nicht so symmetrisch und auch von der Lage verschoben zu sein. Das Signal bei 3469 G kommt möglicherweise durch eine Verunreinigung zu stande und somit hätte der Komplex [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) ebenfalls eine Tripletstruktur. Aufgrund des Phenylringes am Stickstoff scheint die Signallage und Struktur ein bißchen verändert, wird jedoch das Signal des Komplexes **46** um 25 G verschoben wird die Ähnlichkeit der EPR-Spektren (Abb. 3.51) noch deutlicher.

Es kann also die Annahme aufgestellt werden, dass das EPR-Spektrum von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) als Vergleichsspektrum für NP₂-Liganden mit Propylverbrückten Phosphinen dient, bzw. diese Spektren gut wiedergibt. Die beste Übereinstimmung scheint es aber mit Alkylresten am Stickstoff zu geben.

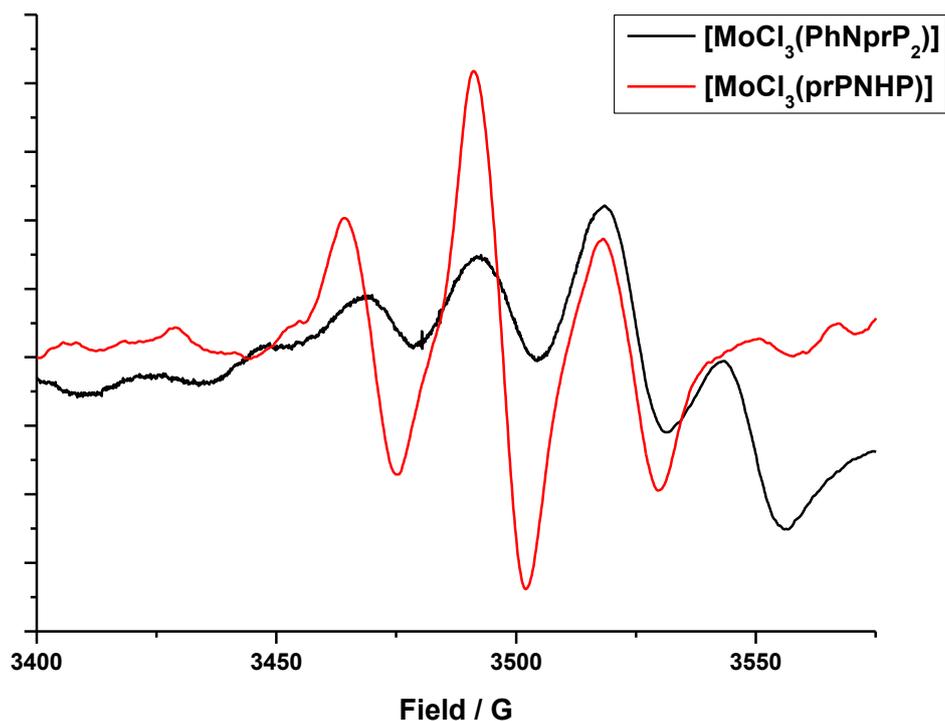


Abb. 3.49: Vergleich der EPR-Spektren von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) (rot) und [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) (schwarz).

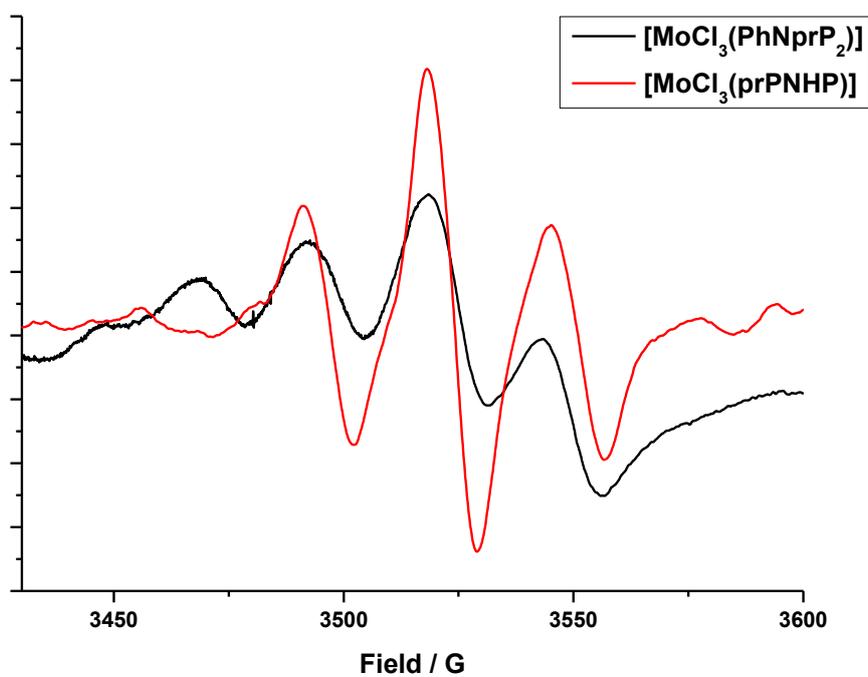


Abb. 3.50: Vergleich der EPR-Spektren von [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) (rot) und [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) (schwarz), wobei das Spektrum von **46** um 25 G verschoben wurde.

3.4. Zusammenfassung

Die Synthese des literaturbekannten Liganden PhNetP₂ (**10**) konnte erfolgreich durchgeführt werden, wobei Änderungen zur Literatur vorgenommen wurden. Der Ligand (**10**) wurde mit verschiedenen Molybdän-Präkursoren [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, Br, I) umgesetzt. Die EA stimmen gut mit den Strukturvorschlägen überein. Die aufgenommenen EPR-Spektren zeigten keine definierten Spektren. Deshalb ist es nicht möglich eine genaue Aussage über die Struktur dieser Mo(III)-Komplexe zu treffen. Die Natrium-Amalgam-Reduktionen der Mo(III)-Komplexe mit dppm und dmpm führten immer zu Gemischen von Mono- und Bis(distickstoff)-Komplexen, außerdem war immer freier Ligand vorhanden. Das beste Ergebnis wurde mit der [MoI₃(PhNetP₂)]-Vorstufe und dmpm als Coliganden erhalten, dabei scheint sich das Verhältnis zugunsten des Mono(distickstoff)-Komplexes zu verschieben (4 : 1). Der Komplex [Mo(N₂)(dmpm)(PhNetP₂)] (**56**) wurde mit HOTf und AlMe₃ umgesetzt. Mit der Brønsted-Säure konnte kein NNH₂-Komplex **63** erhalten werden, mit der Lewis-Säure wurde das Lewis-Säure-Base-Addukt **64**, das mittels flüssig IR und ³¹P-NMR nachgewiesen wurde, erzeugt.

Aufbauend auf dieser Ligandenstruktur wurde ein neuer Ligand entwickelt. Der PhNprP₂-Ligand (**11**) konnte ausgehend von Anilin (**19**) hergestellt werden. Als Abgangsgruppen für die Salzmetathese wurden Tosylat- und Mesylat-Gruppen verwendet, wobei mit der Mesylat-Verbindung **22** eine bessere Ausbeute (93 %) erhalten werden konnte. Die Koordination des PhNprP₂-Liganden (**11**) an [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, I) führte zu EA, die im C-Wert um 0.3 – 4 % abweichen. Das EPR-Spektrum zeigt ein Triplett, das für eine vollständige Koordination des Liganden (**11**) aber mit Verunreinigungen spricht. Die Umsetzung zum Bis(distickstoff)-Komplex **61** mit dem Monophosphin PMePh₂ unter Verwendung der Versuchsvorschrift nach George *et al.*^[62] führte zu keiner definierten Verbindung.

Die Synthese von [MoCl₃(PhNprP₂)] (**46**) mit dmpm führte zu einem Bis(distickstoff)-Komplex **58** mit einer ABX-Signalstruktur im ³¹P-NMR und auch im IR-Spektrum ist eine sym. N-N-Streckschwingung bei 2007 cm⁻¹ und eine asym. N-N-Streckschwingung bei 1940 cm⁻¹ zu finden, was für einen *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex spricht.

Die Reduktion von [MoI₃(PhNprP₂)] (**47**) in Gegenwart von dmpm führte zu drei Stickstoff-Komplexen, wobei davon ausgegangen wird, dass der Mono(distickstoff)-Komplex **59** und zwei Isomere des Bis(distickstoff)-Komplexes **60** entstehen.

Ein weiterer literaturbekannter Ligand Ph₂NHP₂ (**12**), der noch nicht für Molybdän-Komplexe verwendet wurde, konnte erfolgreich hergestellt werden, aber nur in sehr schlechter Ausbeute. Der Ligand **12** sollte auch als Ausgangsverbindung für NP₃- und NP₄-Liganden dienen. Die Koordination des Ph₂NHP₂-Liganden (**12**) an die Molybdänpräkursoren [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, I) führte zu Mo(III)-Komplexen. Im EPR-Spektrum ergibt sich ein interessantes Muster, das simuliert werden konnte, aber für eine Verzerrung des Komplexes spricht, außerdem koordiniert der Ligand **12** über alle Donoratome. Die EA zeigen größere Abweichungen von den Formeln [MoX₃(Ph₂NHP₂)] (X = Cl, I), die durch Verunreinigungen mit den Präkursoren zustande kommen. Die Natrium-Amalgam-Reduktion von [MoI₃(Ph₂NHP₂)] mit dmpm führte zu keinem N₂-Komplex.

Die Synthese eines Tripodliganden ausgehend von Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**) mit Diethylamin konnte nur bis zur Entschützung durchgeführt werden. 1,1-Bis(hydroxymethyl)propion-*N*-diethylamin (**30**) konnte nicht ohne Verunreinigungen durch Salze hergestellt werden. Eine weitere Umsetzung mit Methansulfonylchlorid und Thionylchlorid führte zu keinem Ergebnis, aufgrund dessen war keine Salzmetathese mit PEt₂ und PPh₂BH₃ möglich.

Auf dem Weg zum Pentapod entsteht aus prPNHP und Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**) ein dreizähliger Ligand **32**. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) konnte in guter Ausbeute erhalten werden, die EA zeigten starke Verunreinigungen durch Lithium- und Aluminiumhydroxid. Die Koordination an die Präkursoren [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, Br) führte zu paramagnetischen Mo(III)-Komplexen. Die EA zeigen eine Abweichung um ca. 5 % im C-Wert von den Formeln [MoX₃(BnprPNP)] (X = Cl, Br), also scheinen auch hier Verunreinigungen vorzuliegen. Das EPR-Spektrum von [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) zeigt ein Triplett, das simuliert wurde. Das gemessene und

simulierte Spektrum stimmen gut überein. Eine genaue Aussage, ob der Liganden **32** auch über das Stickstoffatom koordiniert, kann nicht getroffen werden. Ein Vergleich der EPR-Spektren von [MoCl₃(BnprPNP)] (**52**) und [MoCl₃(prPNHP)] (**50**) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, d. h. beide Liganden koordinieren in gleicher Geometrie. Die Natrium-Amalgam-Reduktion mit dmpm als Coligand führte nur zu einem Gemisch aus Mono- und Bis(distickstoff)-Komplex, beide zeigen im ³¹P-NMR ein AA'XX'-Signalmuster.

[MoBr₃(BnprPNP)] (**53**) wurde einer Natrium-Amalgam-Reduktion in Gegenwart von PMePh₂ nach einer Vorschrift von George *et al.* unterzogen.^[62] Es wurde der Bis(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)₂(PMePh₂)(BnprPNP)] (**33**) mit starken Verunreinigungen erhalten.

4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

Multidentate Liganden (wie z. B. NP₃-Liganden) sind von großem Interesse, da sie für eine stabilere Ligandenumgebung sorgen. Dieses könnte im Chatt-Zyklus zu einer Stabilisierung bei höheren Oxidationsstufen führen.

Als Modellsystem für den prNP₃ (**65**) und die beiden unsymmetrischen Liganden prP₂NetP (**66**) und prPNetP₂ (**67**) diene der literaturbekannte NP₃-Ligand (N(CH₂CH₂PPh₂)₃) (**68**) (Abb. 4.1) mit 3 Ethyl-verbrückten Diphenylphosphinen.^[84-86]

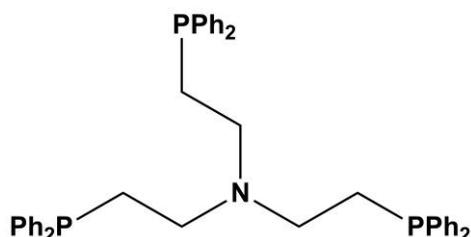


Abb. 4.1: Tris(2-diphenylphosphinoethyl)amin (NP₃) (**68**).^[84-86]

Dieser Ligand **68** findet in vielen Übergangsmetallkomplexen Anwendung. So wurde er für die ersten Polyhydrid-Rhenium-Komplexe ([ReH₃(η⁴-NP₃)] und [ReH₄(η⁴-NP₃)]⁺) zur Stabilisierung eingesetzt.^[87] Mit dem [Ru(κ⁴-NP₃)Cl₂]-Komplex wurde die Aktivität bei der selektiven katalytischen Dehydrierung von Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Dabei wurde über NMR-Studien demonstriert, dass der NP₃-Ligand (**68**) hilft die Ru-Hydrido-Spezies zu stabilisieren.^[88] Auch Palladium- ([PdCl(NP₃)]Cl) und Platin-Komplexe ([PtCl(NP₃)]Cl) wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Induktoren bei Chelat-Ringöffnungsprozessen untersucht.^[89] Zudem sind auch NP₃-Liganden mit Phospholanen bekannt. Dabei sind die Phospholane aber nur über eine CH₂-Gruppe verbrückt und wurden als Dimethyl- und Diphenylphospholane verwendet. Die Liganden wurden an Rhodium als Übergangsmetall koordiniert. Bei dem [Rh(cod){N(CH₂DPP)₃}]BF₄-Komplex sind aber nur zwei Phospholanarme gebunden, wodurch sich mit [AuCl(tht)] ein heterodinuklearer Komplex bildet. Bei dem [Rh(cod){N(CH₂DMP)₃}]BF₄-Komplex hingegen koordinieren alle drei Phospholane, jedoch wurde bei keinem der Komplexe der Stickstoff als Donoratom gebunden. Diese Komplexe wurden auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren untersucht.^[90]

George *et al.* haben den N(CH₂CH₂PPh₂)₃-Liganden (**68**) aber auch an Eisen im Rahmen der Stickstofffixierung koordiniert, wodurch sich eine höhere Ausbeute an

NH₃ erhofft wurde. Mit dem Einsatz dieses Chelatliganden **68** sollte eine bessere Stabilisierung einhergehen, aufgrund der Tatsache, dass Phosphine in *trans*-Position zum N₂-Liganden einen delabilisierenden Effekt aufweisen und somit Stickstoff in *trans* zum N₂ besser geeignet ist. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Komplexen wurde bei dem [Fe(N₂)(NP₃)]-Komplex festgestellt, dass dieser nach wenigen Stunden zerfällt, angefangen bei der Abspaltung eines Phosphinarms des NP₃-Liganden. Es konnte bei der Umsetzung mit HBr aber eine Ausbeute von 22 % an Hydrazin und eine sehr geringe Menge an NH₃ (0.03 mol/mol) produziert werden.^[91]

Für diese Arbeit sind Komplexe mit Molybdän als Übergangsmetall von Interesse. Der erste Mo-Komplex mit dem NP₃-Liganden **68** wurde im Jahre 1971 von Bacci *et al.* vorgestellt, dabei handelt es sich um CO-Komplexe. Außerdem wurden Komplexe mit Wolfram- und Chrom als Metallzentrum hergestellt. Bei diesen [Mo/W/Cr(CO)₃(NP₃)]-Komplexen sind aber nur zwei der drei Phosphinarme, sowie das Stickstoffdonoratom gebunden. Durch Sublimation kann bei dem Mo-Komplex ein CO rausgehen ([Mo(CO)₂(NP₃)], so dass alle Donoratome koordinieren.^[92] In Hinblick auf die Stickstofffixierung war die Veröffentlichung der Kristallstruktur von [MoCl₃{N(CH₂CH₂PPh₂)₃}]·thf ein wichtiger Schritt, da [MoX₃L]-Komplexe als Ausgangsverbindungen für Stickstoffkomplexe dienen. Bei Mo(III)-Komplexen ist die Strukturaufklärung schwierig, da sie paramagnetisch sind und somit NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden können. Die Kristallstruktur zeigte, dass der Ligand dreizählig mit einem freien Arm meridional koordiniert ist.^[93] Fernández-Trujillo *et al.* konnten dann 1993 ausgehend von ihrer Arbeit den *cis*-[Mo(N₂)₂{N(CH₂CH₂PPh₂)₃}]₂-Komplex (**69**) vorstellen (Abb. 4.2).^[94] Dabei stellte sich heraus, dass der Komplex sehr instabil ist. Er zerfällt in Lösung nach wenigen Tagen und als Feststoff bei Raumtemp. nach Stunden. Für den Komplex wurden N≡N-Streckschwingungsfrequenzen von 1970 cm⁻¹ für die symmetrische und 1898 cm⁻¹ für die antisymmetrische gemessen. Im ³¹P-NMR ergab sich ein A₂M-Spinsystem für die ³¹P-Kerne.^[94]

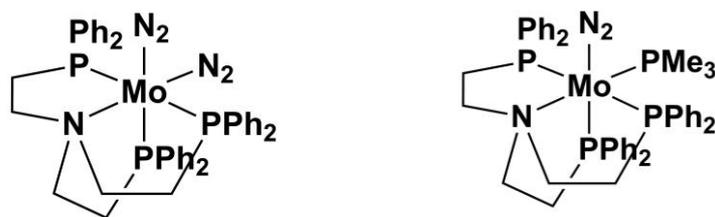


Abb. 4.2: [Mo(N₂)₂(NP₃)] (**69**) und [Mo(N₂)(PMe₃)(NP₃)] (**70**).^[94]

Durch Ligandensubstitution konnte auch ein Mono(distickstoff)-Komplex **70** (Abb. 4.2) erhalten werden, ausgehend von *cis*-[Mo(N₂)₂(PMe₃)₄], mit einer Streckschwingungsfrequenz von 1925 cm⁻¹ und einem A₂MX-Spinsystem für die Phosphoratome. Es wurde zudem die Reaktivität des *cis*-[Mo(N₂)₂(NP₃)]-Komplexes (**69**) gegenüber CO, PMe₃, MeI und CF₃CO₂H untersucht (Abb. 4.3). Dabei zeigte der NP₃-Ligand **68** eine hohe chemische Vielseitigkeit, beispielsweise die Aktivierung von kleinen Molekülen. Außerdem trägt der Komplex **69** zur Stabilisierung von chemischen Gruppen, die in der Regel sehr reaktiv sind, bei. Der NP₃-Ligand **68** kann aber auch, aufgrund der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten von N- und P-Atomen als Donoren, ein unberechenbares chemisches Verhalten aufweisen.^[94]

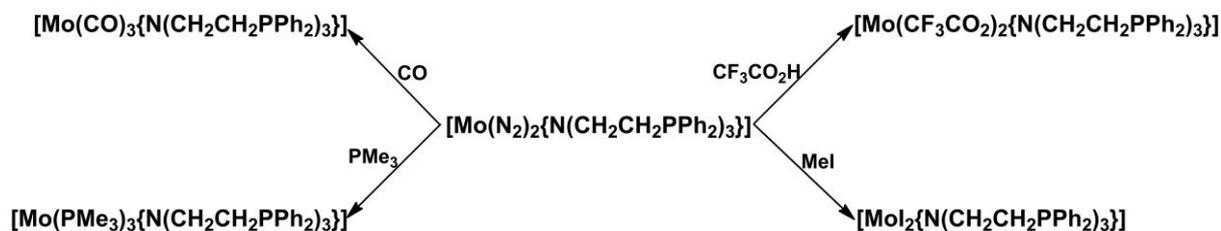
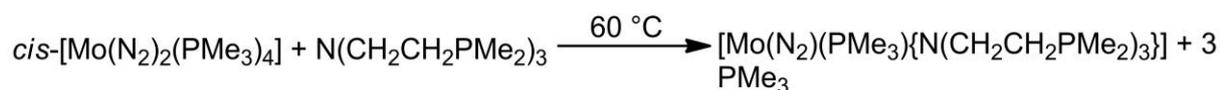


Abb. 4.3: Schema zur Darstellung der chemischen Reaktivität von [Mo(N₂)₂(NP₃)] (**69**).^[94]

Den gleichen *cis*-[Mo(N₂)₂(NP₃)]-Komplex (**69**) haben George *et al.* 1995 als neu vorgestellt.^[91] Es konnte auch hier die gleiche Instabilität festgestellt werden, besonders gegenüber Oxidation und Alkoholen. Darüber hinaus wurden Austauschreaktionen mit CO durchgeführt, wobei aber nur die zwei N₂-Liganden gegen CO ersetzt wurden und der NP₃-Ligand **68** nach wie vor mit allen Donoratomen koordiniert ([Mo(CO)₂(NP₃)]). Der Bis(distickstoff)-Komplex **69** wurde für den spezifischen Zweck der Untersuchung der Säurereaktionen synthetisiert. Es wurde festgestellt, dass bei der Reaktion mit Säure ein Arm des NP₃-Liganden **68** dekoordiniert. Bei der Reaktion mit HBr in CH₂Cl₂ konnten 0.4 mol NH₃ und 0.2 mol Hydrazin pro mol Komplex erhalten werden.^[91] Eine noch bessere Aktivierung des N₂-Liganden konnte von Galindo *et al.* erzielt werden.^[95] Durch den Einsatz eines NP₃-Liganden mit drei Dimethylphosphin-Gruppen konnte eine bessere Stickstoff-

Aktivierung erzielt werden (1890 cm^{-1}). Was daran liegt, dass Alkylphosphine starke σ -Donoren sind, d. h. Elektronendichte wird zum Metall doniert und dies hat zur Folge, dass die Mo-N₂-Rückbindung verstärkt wird und somit die N≡N-Bindung geschwächt wird. Auch hier konnte im ³¹P-NMR ein A₂MX-Spinsystem für die ³¹P-Kerne erhalten werden. Der Mono(distickstoff)-Komplex wurde wie bei Fernández-Trujillo *et al.* durch Ligandensubstitution ausgehend von *cis*-[Mo(N₂)₂(PMe₃)₄], nach folgender Reaktion erhalten:^[95]



Ausgehend von diesen Literaturergebnissen sollte in dieser Arbeit mit den Liganden prNP₃ (**65**), prP₂NetP (**66**) und prPNetP₂ (**67**) Bis(distickstoff)-Komplexe und Mono(distickstoff)-Komplexe hergestellt werden, um vielleicht daraus auch Rückschlüsse auf die Koordination eines NP₄-Liganden ziehen zu können.

4.1 Syntheseplanung

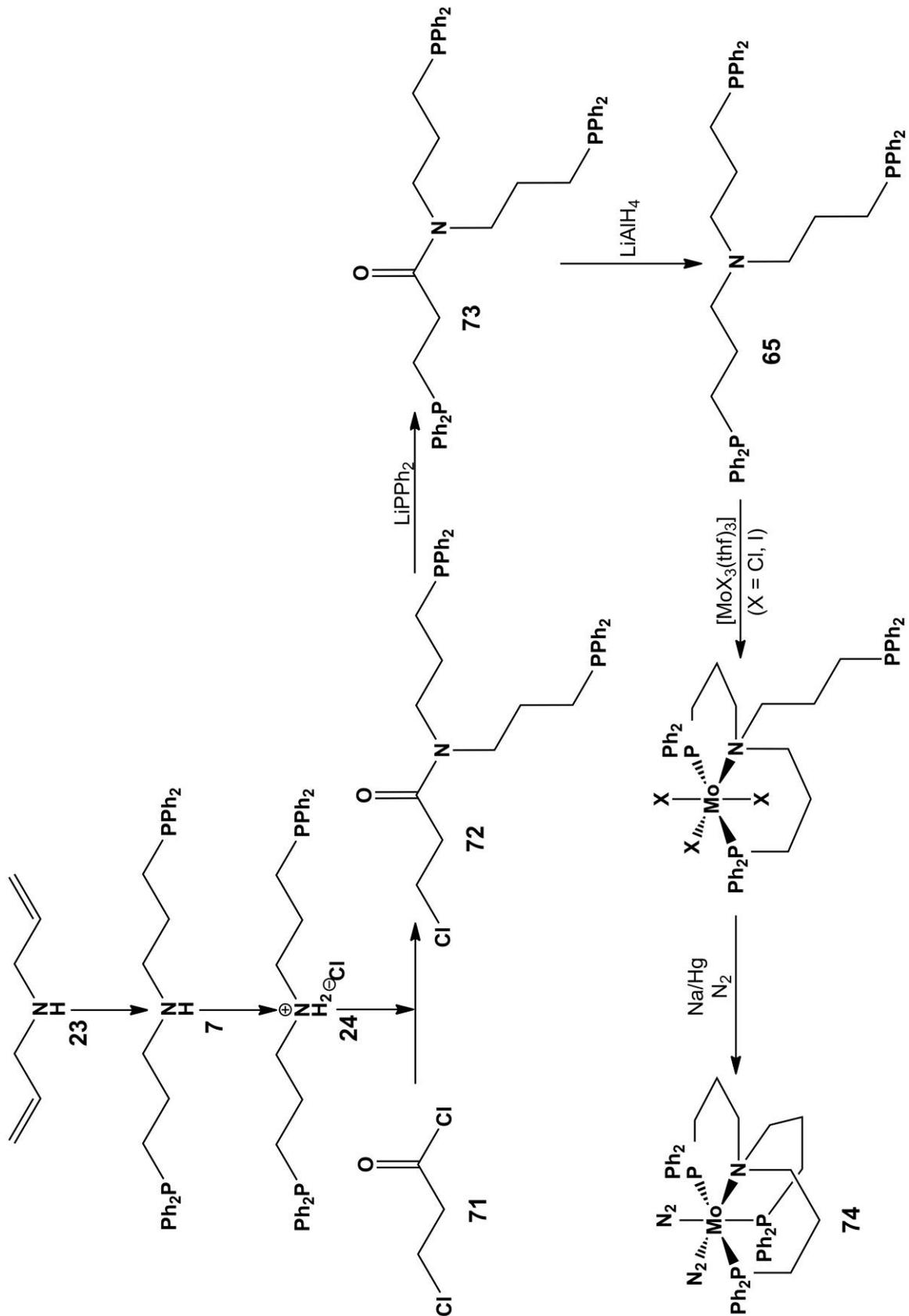


Abb. 4.4: Syntheschema I von dem Liganden prNP₃ (**65**) und dem Komplex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**).^[96]

Abb. 4.4 zeigt die Darstellung des Liganden prNP₃ (**65**) und dem entsprechenden Mo(0)-Komplex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**).

Als Ausgangsverbindung dient das Säurechlorid 3-Chlorpropionylchlorid (**71**), das mit dem Hydrochlorid **24** von dem Liganden prPNHP (**7**) umgesetzt wird. Die Synthese des prPNHP-Liganden (**7**) wurde in Kapitel 3 vorgestellt. Das entstandene Amid **72** reagiert mit Lithiumdiphenylphosphid zu *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (**73**). Für eine Koordination muss das Amid **73** mit LiAlH₄ zum Amin **65** reduziert werden. Die Mo(III)-Komplexe werden durch die Reaktion des Liganden prNP₃ (**65**) mit den entsprechenden [MoX₃(thf)₃]-Präkursoren (X = Cl, I) erhalten. Die Mo(III)-Komplexe werden unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium-Amalgam zum Molybdän(0)-Bis(distickstoff)-Komplex **74** reduziert.

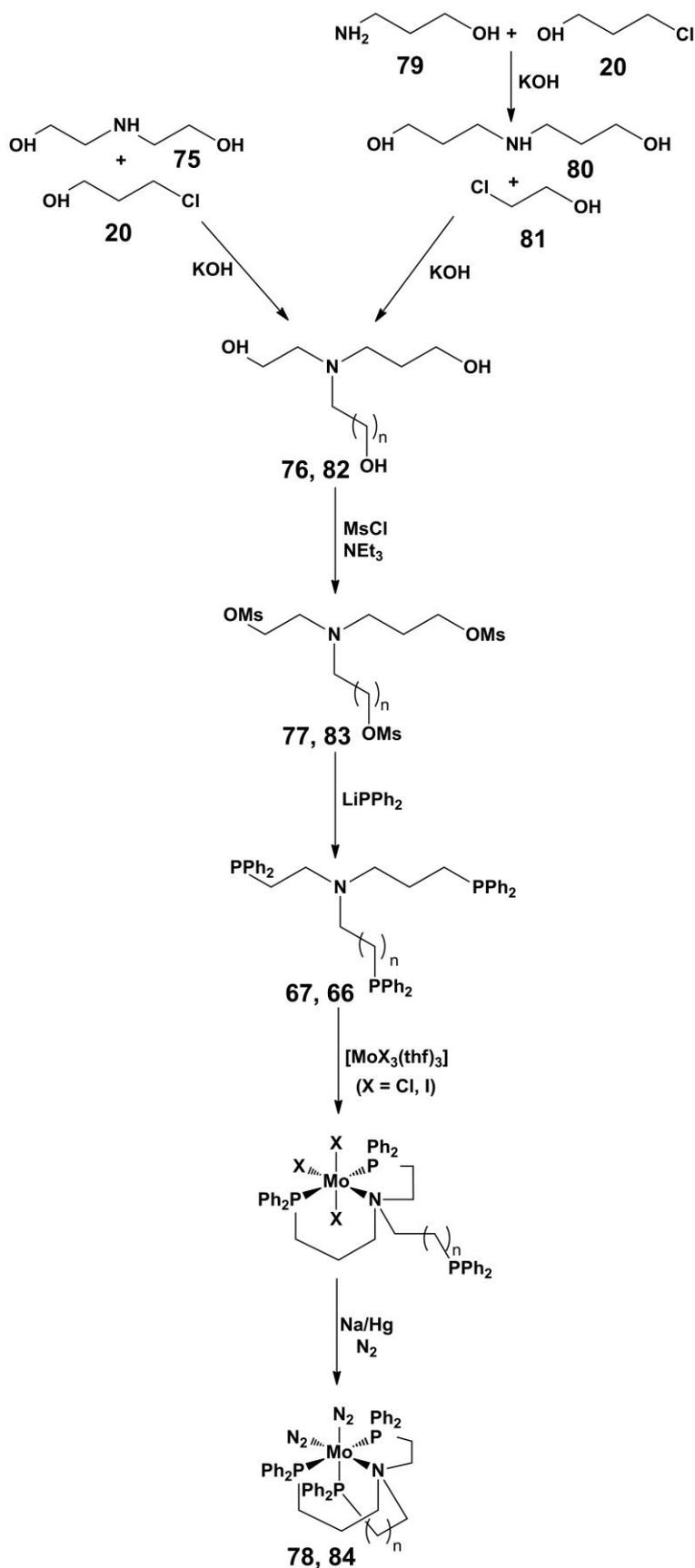


Abb. 4.5: Syntheschema II von den Liganden prP₂NetP (**66**) und prPNetP₂ (**67**) und den entsprechenden Mo(0)bis(distickstoff)-Komplexen **78** und **84**.

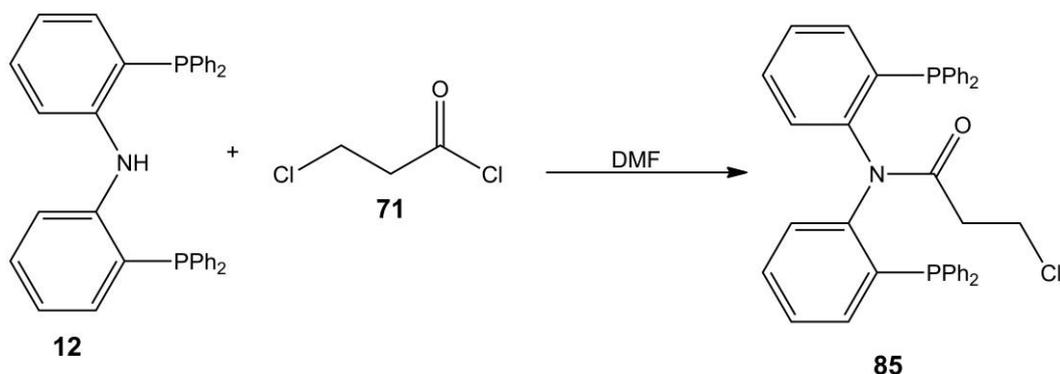
In Abb. 4.5 sind die Synthesen von Molybdän-Bis(distickstoff)-Komplexen mit verschiedenen unsymmetrischen NP₃-Liganden gezeigt.

Der Syntheseweg für den Liganden **67** mit zwei Ethyl-verbrückten Phosphinen und einem Propyl-verbrückten Phosphin beginnt mit der Umsetzung von Diethanolamin (**75**) mit 3-Chloro-1-propanol (**20**) und KOH zu Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-*N*-propylamin (**76**). Da die OH-Gruppen nicht reaktiv genug für die direkte Umsetzung mit LiPPh₂ sind, wird der Ligand **76** mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin zu Di(2-methansulfonylethyl)-3-methansulfonyl-*N*-propylamin (**77**) umgesetzt. Danach wird eine Salzmetathese mit LiPPh₂ durchgeführt. Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (**67**) konnte rein hergestellt werden. Dieser Ligand **67** wurde mit verschiedenen Molybdänpräkursoren zu den entsprechenden Mo(III)-Komplexen umgesetzt. Durch anschließende Natrium-Amalgam-Reduktion unter Stickstoffatmosphäre konnte der Molybdän-Bis(distickstoff)-Komplex **78** erhalten werden.

Um den Liganden **66** mit zwei Propyl-verbrückten Phosphinen und einem Ethyl-verbrückten Phosphin zu erhalten, muss von 3-Amino-1-propanol (**79**) mit 3-Chloro-1-propanol (**20**) und KOH ausgegangen werden. Das Dipropanolamin (**80**) wird dann wiederum mit 2-Chloroethanol (**81**) und KOH versetzt und es wird der Ligand Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy-*N*-ethylamin (**82**) erhalten. Dieser Ligand **82** wird mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin zu Di(3-methansulfonylpropyl)-2-methansulfonyl-*N*-ethylamin (**83**) umgesetzt. Die nachfolgende Salzmetathese mit LiPPh₂ führte nicht zu dem phosphinsubstituierten Produkt **66**.

4.2 Synthesen

4.2.1. Versuchte Darstellung von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amido-3-chloropropan-1-on (**85**)



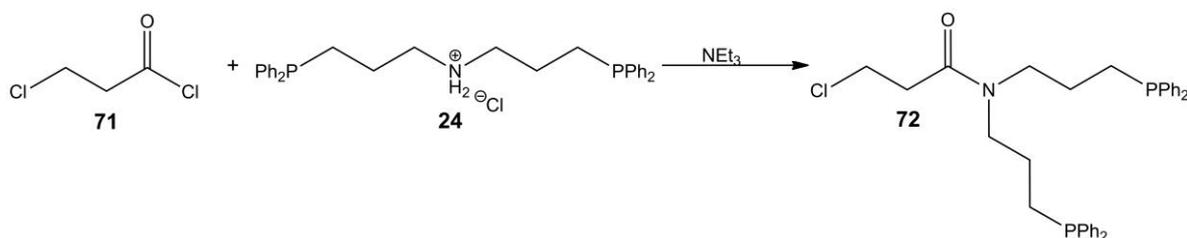
Zu einer Lösung aus 50.0 mg (93.0 μmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) und 15.0 mg (0.118 mmol) 3-Chloropropionsäurechlorid (**71**) wurden 0.1 ml DMF gegeben und für 2 h bei 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O versetzt und für 18 h in den Gefrierschrank gestellt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit H₂O gewaschen.

Ausb.: 20.0 mg.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	74.58	5.14	2.23
gefunden:	64.57	5.94	2.86

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3064, 3055 (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2925 (m) (C-H-Valenz), 1665 (s) (C=O-Valenz), 1585, 1564 (m) (Ringschw.), 1498, 1434 (m) (P-C-Valenz), 738, 692 (s) (=C-H-Deform.).

4.2.2. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**)

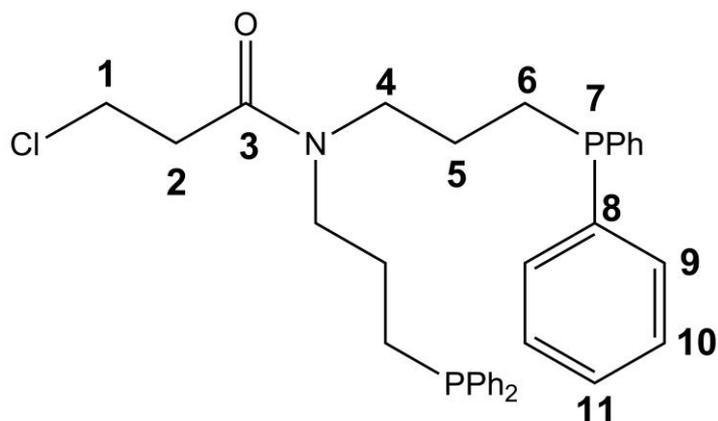


Es wurden 2.86 g (22.5 mmol) 3-Chloropropionsäurechlorid (**71**) in 80 ml CH₂Cl₂ gelöst und innerhalb von 30 min zu einer 0 °C kalten Mischung aus 10.4 g (20.5 mmol) prPNHP·HCl (**24**), 16.2 ml (116 mmol) Triethylamin und 60 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz mit 2 x 400 ml 2 M HCl und mit 2 x 400 ml 0.1 M NaOH gewaschen. Die wässr. Phasen wurden jeweils mit 3 x 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE und THF, 3:2, R_f = 0.55) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 4.68 g (8.36 mmol, 41 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	70.77	6.48	2.50
gefunden:	70.45	6.60	2.53

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2999, 2930, 2862 (m) (C-H-Valenz), 1960, 1883, 1813 (m) (Ar-Valenz), 1639 (s) (C=O-Valenz), 1584 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1370 (m) (CH₂-Deform.), 739, 695 (s) (=C-H-Deform.).

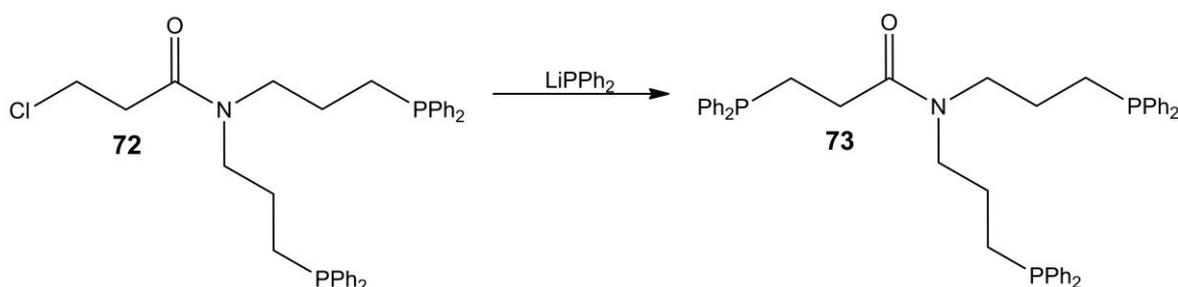


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.54-1.68 [m, 4H, *H*₅], 1.99 [m, 4H, *H*₆], 2.67 [t, 2H, ³*J* = 6.8 Hz, *H*₂], 3.26, 3.35 [t, 4H, ³*J* = 7.4, 7.7 Hz, *H*₄], 3.76 [t, 2H, ³*J* = 6.8 Hz, *H*₁], 7.32-7.37 [m, 8H, *H*₉], 7.38-7.44 [m, 12H, *H*₁₀, 11] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 24.24, 25.35 [2C, *C*₅], 24.88, 25.11 [2C, *C*₆], 36.12 [1C, *C*₂], 40.55 [1C, *C*₁], 46.64, 48.40 [2C, *C*₄], 128.49-128.88 [12C, *C*₁₀, 11], 132.73 [8C, *C*₉], 138.46-138.91 [4C, *C*₈], 169.09 [1C, *C*₃] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.83, -16.64 [s, 2P, *P*₇] ppm.

4.2.3. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (**73**)

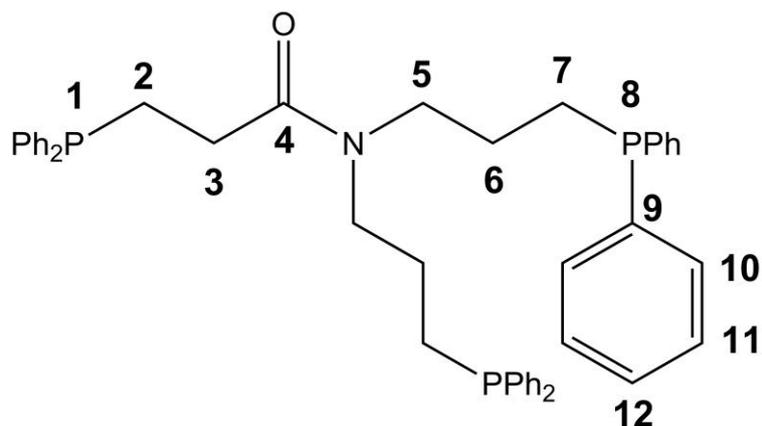


Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.36 g (7.31 mmol) Diphenylphosphin in 30 ml THF wurden tropfenweise 2.92 ml (7.33 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die rote Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 3.90 g (6.96 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**) in 40 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 10 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.58) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 3.40 g (4.79 mmol, 69 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	76.15	6.53	1.97
gefunden:	75.00	6.57	1.71

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3067, 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2998, 2929, 2868 (m) (C-H-Valenz), 1960, 1883, 1813 (m) (Ar-Valenz), 1639 (s) (C=O-Valenz), 1584 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1370 (m) (CH₂-Deform.), 738, 695 (s) (=C-H-Deform.).

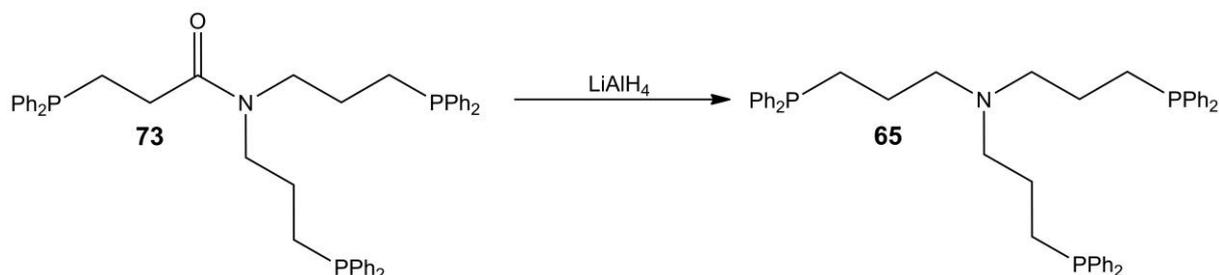


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.47-1.59 [m, 4H, H6], 1.84, 1.97 [t, 4H, ³J = 7.7, 8.1 Hz, H7], 2.27-2.34 [m, 4H, H2, 3], 3.10, 3.30 [t, 4H, ³J = 7.5 Hz, H5], 7.31-7.43 [m, 30H, H9-12] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 24.25 [1C, C2], 24.92, 26.08 [2C, C6], 25.53, 25.84 [2C, C7], 30.32 [1C, C3], 47.30, 49.13 [2C, C5], 129.16-129.50 [18C, C11, 12], 133.28-133.56 [12C, C10], 139.17-139.74 [6C, C9], 172.38 [1C, C4] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.10 [s, 1P, P1], -15.98, -16.65 [s, 2P, P8] ppm.

4.2.4. Tris(3-diphenylphosphinopropyl)amin (prNP₃) (65)

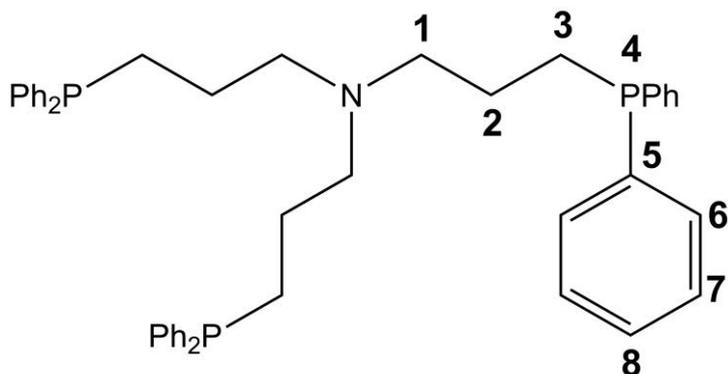


Es wurden 3.40 g (4.79 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (**73**) in 55 ml THF vorgelegt. Zur Mischung wurden 1.42 g (37.4 mmol) LiAlH₄ in 25 ml THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und die Lösung wurde mit 5 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE und THF, 3:2, R_f = 0.65) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 2.26 g (3.25 mmol, 68 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	77.68	6.95	2.01
gefunden:	77.23	7.34	2.46

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3069, 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2998, 2936, 2799 (m) (C-H-Valenz), 1954, 1882, 1811 (m) (Ar-Valenz), 1584 (m) (Ringschw.), 1480, 1432 (m) (P-C-Valenz), 736, 693 (s) (=C-H-Deform.).

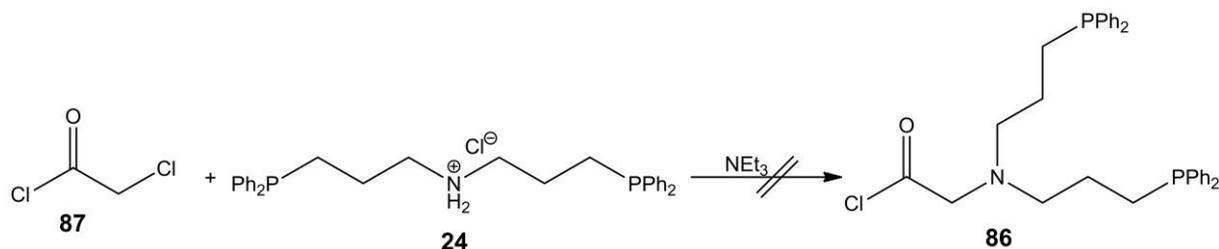


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.51 [m, 6H, H₂], 2.03 [m, 6H, H₃], 2.41 [t, 6H, ³J = 6.9 Hz, H₁], 7.28-7.32 [m, 18H, H₆], 7.38-7.42 [m, 12H, H₇, 8] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 24.49 [3C, C₂], 26.37 [3C, C₃], 55.55 [3C, C₁], 129.14 [12C, C₇], 129.18 [6C, C₈], 133.41 [12C, C₆], 140.07 [6C, C₅] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.80 [s, 3P, P₄] ppm.

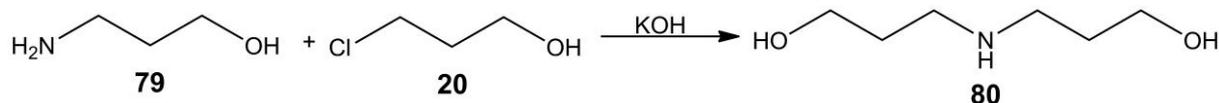
4.2.5. Versuchte Darstellung von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloroessigsäureamid (**86**)



Es wurden 2.54 g (22.5 mmol) Chloroacetylchlorid (**87**) in 80 ml CH₂Cl₂ gelöst und innerhalb von 30 min zu einer eisgekühlten Mischung aus 10.4 g (20.5 mmol) prPNHP·HCl (**24**), 16.2 ml (117 mmol) Triethylamin und 40 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz mit 2 x 400 ml 2 M HCl und mit 2 x 400 ml 0.1 M NaOH gewaschen. Die wässr. Phasen wurden jeweils mit 3 x 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	70.39	6.28	2.57
gefunden:	63.89	6.76	1.55

4.2.6. Dipropanolamin (80)

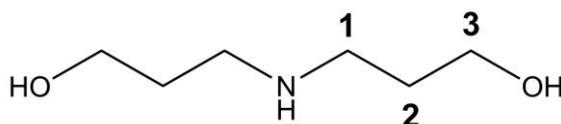


Eine Mischung aus 49.1 g (654 mmol) 3-Amino-1-propanol (**79**), 31.2 g (330 mmol) 3-Chloro-1-propanol (**20**) und 155 ml H₂O wurden für 24 h unter Rückfluss gerührt. Es wurden in der Wärme 26.0 g KOH dazugegeben. Nachdem alles gelöst war, wurde das H₂O i. Vak. entfernt. Das Gemisch aus Öl und KCl wurde filtriert und mit Aceton gewaschen. Die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das orange Öl wurde i. Vak. destilliert und es wurde eine orange Flüssigkeit erhalten.^[97]

Ausb.: 10.7 g (80.4 mmol, 24 %).

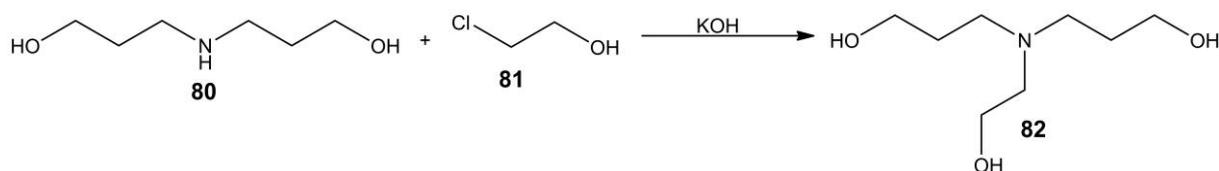
Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	54.11	11.35	10.52
gefunden:	55.07	12.63	9.57

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3350 (m) (N-H-Valenz), 3234 (br, s) (O-H-Valenz), 2930, 2863 (m) (C-H-Valenz), 1662 (m) N-H-Deform.), 1433 (m) (CH₂-Deform.), 1372 (m) (C-N-Valenz), 1053 (s) (C-O-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 1.66 [qui., 4H, ³J = 5.9, 6.2 Hz, H₂], 2.75 [t, 4H, ³J = 6.3 Hz, H₁], 3.68 [t, 4H, ³J = 5.8 Hz, H₃] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 31.39 [2C, C₂], 48.16 [2C, C₁], 62.12 [2C, C₃] ppm.

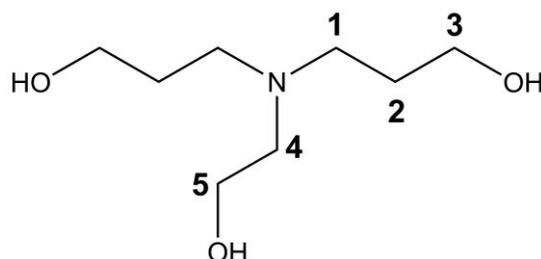
4.2.7. Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy-*N*-ethylamin (82)

Es wurden 7.10 g (53.3 mmol) Dipropanolamin (**80**) und 2.15 g (26.7 mmol) 2-Chloroethanol (**81**) in 15 ml H₂O gelöst. Das Gemisch wurde für 17 h bei 100 °C gekocht. In der Wärme wurden 4.00 g KOH dazugegeben. Das H₂O wurde i. Vak. entfernt. Das Gemisch aus Öl und KCl wurde filtriert und mit Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Ausb.: 3.50 g (19.7 mmol, 74 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	54.21	10.80	7.90
gefunden:	45.35	10.64	7.16

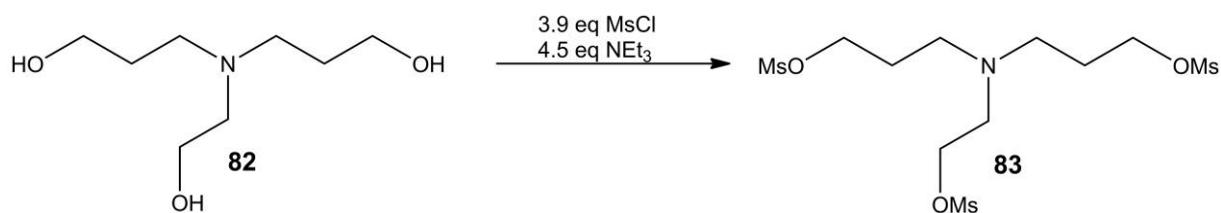
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3279 (br, s) (O-H-Valenz), 2934, 2833 (m) (C-H-Valenz), 1463 (m) (CH₂-Deform.), 1367 (m) (C-N-Valenz), 1052 (s) (C-O-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 300 K, TMS): δ = 1.71 [qui., 4H, ³*J* = 7.1, 6.2 Hz, *H*₂], 2.61 [t, 2H, ³*J* = 6.2 Hz, *H*₄], 2.62 [t, 4H, ³*J* = 7.2 Hz, *H*₁], 3.62 [t, 6H, ³*J* = 6.2 Hz, *H*₃, 5] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD, 300 K, TMS): δ = 30.48 [2C, C₂], 53.08 [2C, C₁], 57.16 [1C, C₄], 60.64 [1C, C₅], 61.90 [2C, C₃] ppm.

4.2.8. Di(3-methansulfonylpropyl)-2-methansulfonyl-*N*-ethylamin (**83**)



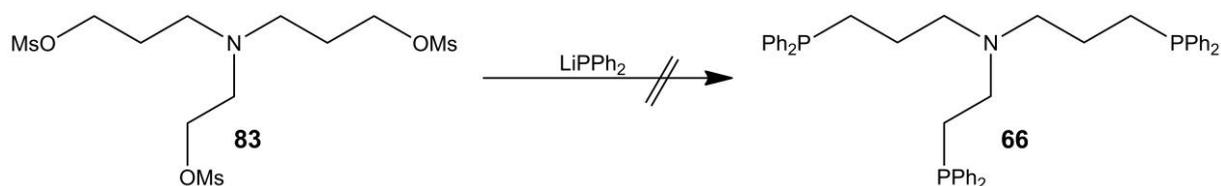
Es wurden 3.00 g (16.9 mmol) Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy-*N*-ethylamin (**82**) in 140 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 7.68 g (75.9 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0 °C wurden 7.58 g (66.2 mmol) Methansulfonylchlorid dazugetropft und für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es wurde dann für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 60 ml H₂O hydrolysiert und jeweils mit 3 x 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

Ausb.: 2.11 g (5.13 mmol, 30 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	32.11	6.12	3.40	23.38
gefunden:	28.76	5.49	2.43	24.31

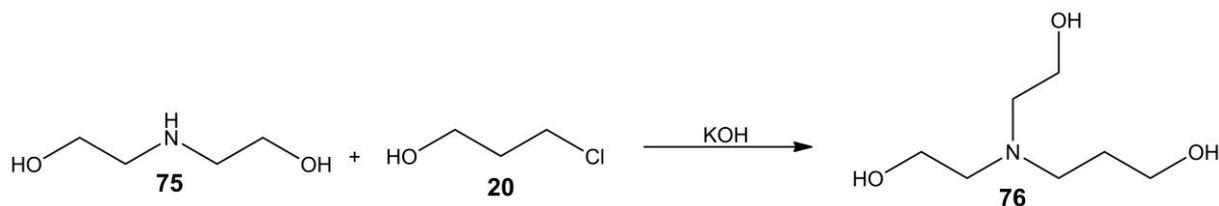
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2961, 2939, 2830 (m) (C-H-Valenz), 1461 (m) (CH₃- u. CH₂-Deform.), 1329, 1169 (s) (SO₂-Valenz), 796, 732 (m) (C-S-Valenz).

4.2.9. Versuchte Darstellung von Di(3-diphenylphosphino-propyl)-2-diphenylphosphino-*N*-ethylamin (prP₂NetP) (**66**)



Zu einer eisgekühlten Lösung von 3.06 g (16.4 mmol) Diphenylphosphin in 45 ml THF wurden tropfenweise 6.57 ml (16.5 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die rote Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 2.11 g (5.13 mmol) Di(3-methansulfonylpropyl)-2-methansulfonyl-*N*-ethylamin (**83**) in 45 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 15 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	77.52	6.80	2.05
gefunden:	67.83	6.29	0.66

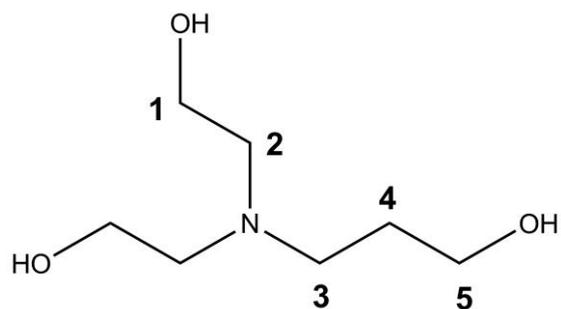
4.2.10. Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-N-propylamin (76)

Es wurden 31.5 g (300 mmol) Diethanolamin (**75**) und 14.3 g (151 mmol) 3-Chloro-1-propanol (**20**) in 50 ml H₂O gelöst. Das Gemisch wurde für 17 h bei 100 °C gekocht. In der Wärme wurden 13.0 g KOH dazugegeben. Es wurde dann Ethanol hinzugegeben und es fiel ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.^[98]

Ausb.: 10.0 g (61.2 mmol, 41 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	51.51	10.50	8.58
gefunden:	44.08	9.88	8.92

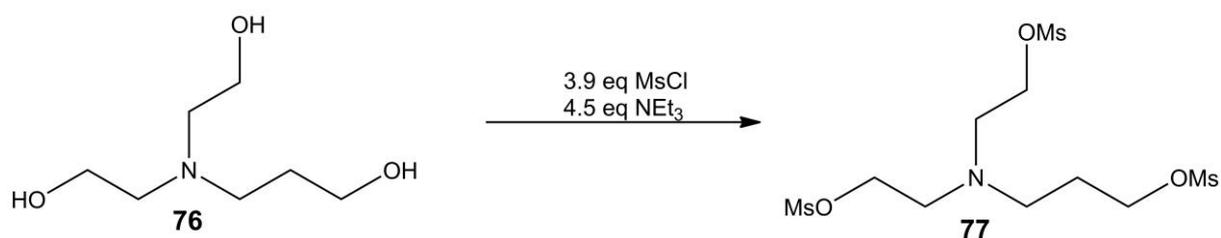
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3297 (br, s) (O-H-Valenz), 2941, 2873 (m) (C-H-Valenz), 1459 (m) (CH₂-Deform.), 1366 (m) (C-N-Valenz), 1035 (s) (C-O-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.68 [qui., 2H, ³J = 5.9, 6.3 Hz, H₄], 2.60 [t, 4H, ³J = 5.2 Hz, H₂], 2.66 [t, 2H, ³J = 6.1 Hz, H₃], 3.61 [t, 4H, ³J = 5.2 Hz, H₁], 3.72 [t, 2H, ³J = 5.5 Hz, H₅], 3.92 [s, 3H, OH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 29.93 [1C, C₄], 52.01 [1C, C₃], 57.30 [2C, C₂], 60.39 [2C, C₁], 61.67 [1C, C₅] ppm.

4.2.11. Di(2-methansulfonylethyl)-3-methansulfonyl-*N*-propylamin (77)

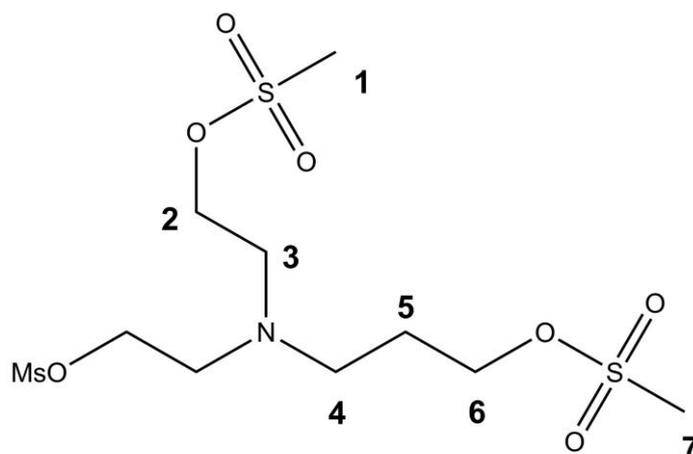


Es wurden 1.50 g (9.19 mmol) Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-*N*-propylamin (**76**) in 125 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 4.18 g (41.3 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0 °C wurden 4.12 g (35.9 mmol) Methansulfonylchlorid dazugetropft und für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es wurde dann für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 50 ml H₂O hydrolysiert und jeweils mit 3 x 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Ausb.: 2.74 g (6.89 mmol, 75 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	30.22	5.83	3.58	24.20
gefunden:	29.85	5.75	4.59	20.03

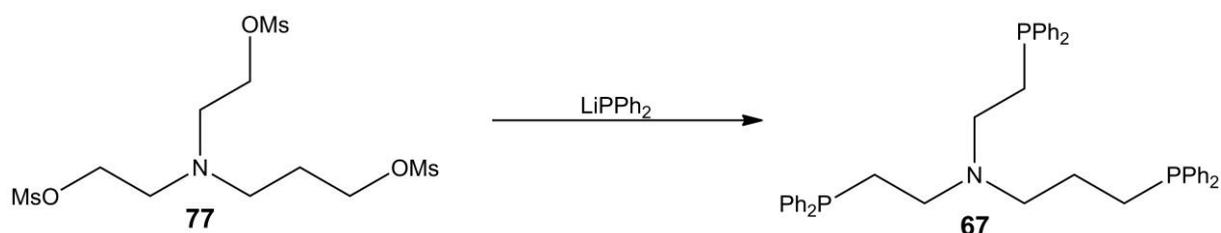
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2961, 2938, 2831 (m) (C-H-Valenz), 1460 (m) (CH₃- u. CH₂-Deform.), 1331, 1168 (s) (SO₂-Valenz), 797, 731 (m) (C-S-Valenz).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.86 [m, 2H, *H*5], 2.68 [t, 2H, ³*J* = 6.6 Hz, *H*4], 2.86 [t, 4H, ³*J* = 6.8 Hz, *H*3], 2.99 [s, 3H, *H*7], 3.06 [s, 6H, *H*1], 3.61 [t, 4H, ³*J* = 6.8 Hz, *H*2], 4.31 [t, 2H, ³*J* = 6.2 Hz, *H*6] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 28.34 [1C, *C*5], 38.11 [2C, *C*1], 39.31 [1C, *C*7], 56.98 [2C, *C*3], 57.15 [1C, *C*4], 68.75 [2C, *C*2], 68.97 [1C, *C*6] ppm.

4.2.12. Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (prPNetP₂) (**67**)

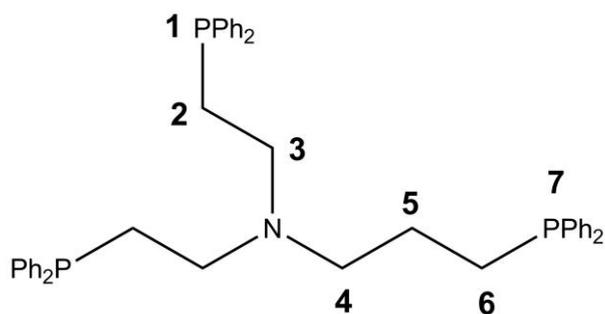


Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.78 g (9.58 mmol) Diphenylphosphin in 35 ml THF wurden tropfenweise 3.85 ml (9.60 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die rote Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 1.19 g (2.99 mmol) Di(2-methansulfonylethyl)-3-methansulfonyl-*N*-propylamin (**77**) in 35 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 8 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.71) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 690 mg (1.30 mmol, 35 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	77.34	6.64	2.10
gefunden:	77.08	6.55	2.31

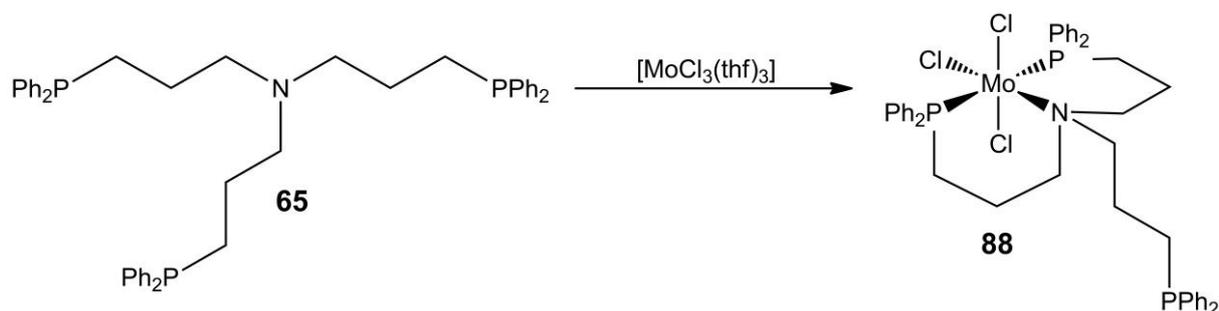
IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3065, 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2936, 2814 (m) (C-H-Valenz), 1960, 1885, 1815 (m) (Ar-Valenz), 1590 (m) (Ringschw.), 1480, 1431 (m) (P-C-Valenz), 1457, 1369 (m) (CH₂-Deform.), 735, 690 (s) (=C-H-Deform.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.38 [m, 2H, H₅], 2.01 [m, 6H, H₂, 6], 2.46 [m, 6H, H₃, 4], 7.25 [m, 20H, CH], 7.32 [m, 10H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 24.54 [1C, C₅], 26.30 [2C, C₂], 30.93 [1C, C₆], 50.47 [2C, C₃], 55.05 [1C, C₄], 129.15-139.75 [36C, CH] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -16.04 [s, 1P, P₇], -19.47 [s, 2P, P₁] ppm.

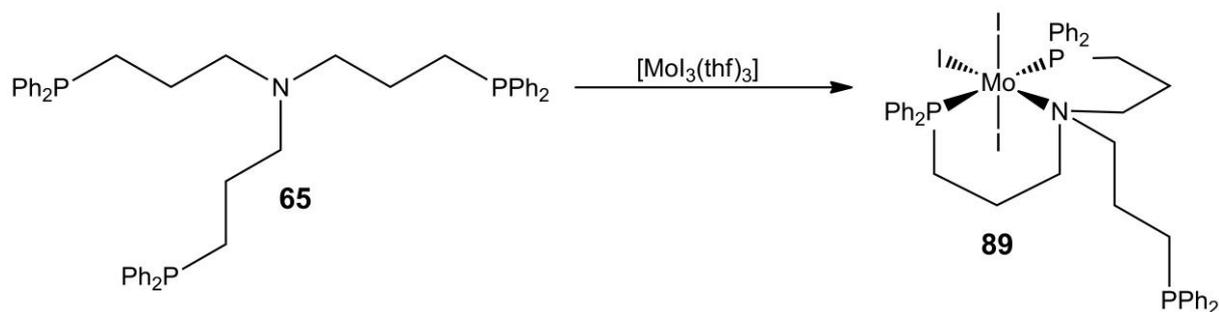
4.2.13. [MoCl₃(prNP₃)] (**88**)

Es wurden 850 mg (1.22 mmol) prNP₃ (**65**) in 2.50 ml THF und 2.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 511 mg (1.22 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (**43**) in 1.50 ml THF und 1.50 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Ein grüner Feststoff wurde durch die Zugabe von 15 ml *n*-Hexan ausgefällt, dieser wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml THF, 2 x 5 ml *n*-Hexan und 2 x 5 ml OEt₂ gewaschen.

Ausb.: 661 mg (0.736 mmol, 60 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	60.18	5.39	1.56	11.84
gefunden:	59.77	5.30	1.56	12.30

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3054 (m) (=C-H-Valenz), 2951, 2871 (m) (C-H-Valenz), 1586 (m) (Ringschw.), 1483, 1434 (m) (P-C-Valenz), 740, 692 (s) (=C-H-Deform.).

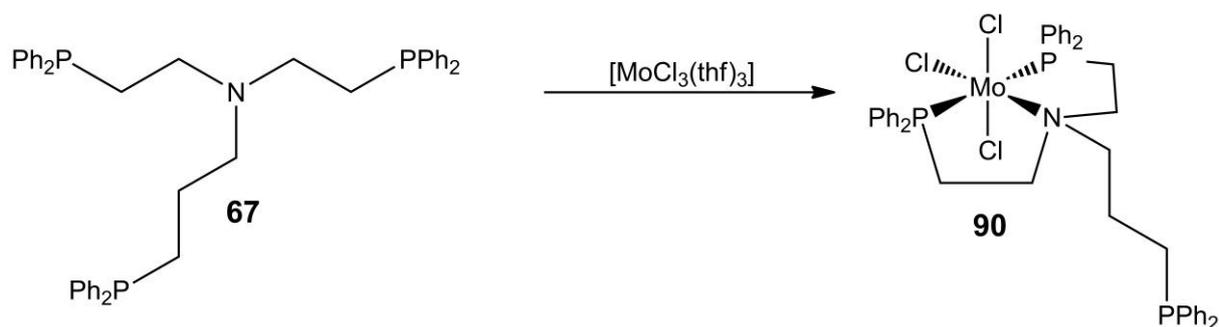
4.2.14. [MoI₃(prNP₃)] (89)

Es wurden 500 mg (0.719 mmol) prNP₃ (**65**) in 1.50 ml THF und 1.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 498 mg (0.719 mmol) [MoI₃(thf)₃] (**41**) in 1.50 ml THF und 1.50 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Ein oranger Feststoff wurde durch die Zugabe von 10 ml *n*-Hexan und 10 ml OEt₂ ausgefällt, dieser wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml THF, 2 x 5 ml *n*-Hexan und 2 x 5 ml OEt₂ gewaschen.

Ausb.: 777 mg (0.663 mmol, 92 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	I(%)
berechnet:	46.10	4.13	1.19	32.47
gefunden:	44.05	4.55	1.11	30.80

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2967, 2926, 2865 (m) (C-H-Valenz), 1586 (m) (Ringschw.), 1484, 1434 (m) (P-C-Valenz), 739, 688 (s) (=C-H-Deform.), 509, 480 (m-w) (Mo-I-Valenz).

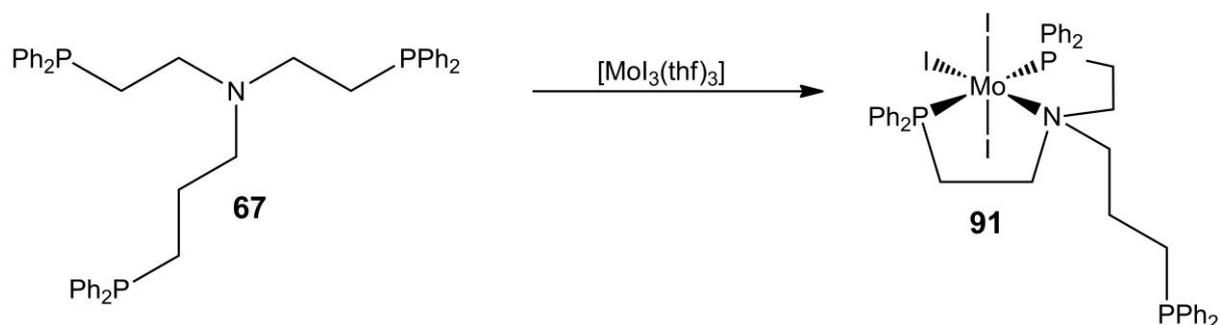
4.2.15. [MoCl₃(prPNetP₂)] (**90**)

Es wurden 500 mg (0.749 mmol) Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (**67**) in 1.50 ml THF und 1.00 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 314 mg (0.749 mmol) [MoCl₃(thf)₃] (**43**) in 1.00 ml THF und 1.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 3 ml THF gewaschen. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausb.: 296 mg (0.340 mmol, 45 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
berechnet:	59.36	5.10	1.61	12.22
gefunden:	56.36	4.98	1.82	11.63

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3054 (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2916 (m) (C-H-Valenz), 1588 (m) (Ringschw.), 1485, 1435 (m) (P-C-Valenz), 741, 691 (s) (=C-H-Deform.).

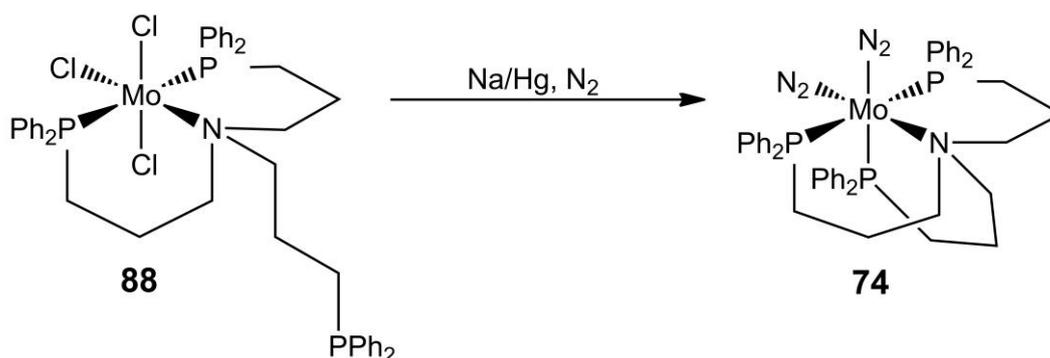
4.2.16. [MoI₃(prPNetP₂)] (91)

Es wurden 1.59 g (2.39 mmol) Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (**67**) in 3.00 ml THF und 2.50 ml CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Mischung aus 1.65 g (2.39 mmol) [MoI₃(thf)₃] (**41**) in 5.00 ml THF und 5.00 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 2 x 5 ml THF gewaschen. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausb.: 860 mg (0.751 mmol, 31 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	I(%)
berechnet:	45.13	3.88	1.22	33.27
gefunden:	44.72	4.03	1.18	32.67

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3049 (m) (=C-H-Valenz), 2953, 2923, 2898, 2868 (m) (C-H-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1482, 1434 (m) (P-C-Valenz), 736, 688 (s) (=C-H-Deform.), 507, 483 (m) (Mo-I-Valenz).

4.2.17. [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (74)

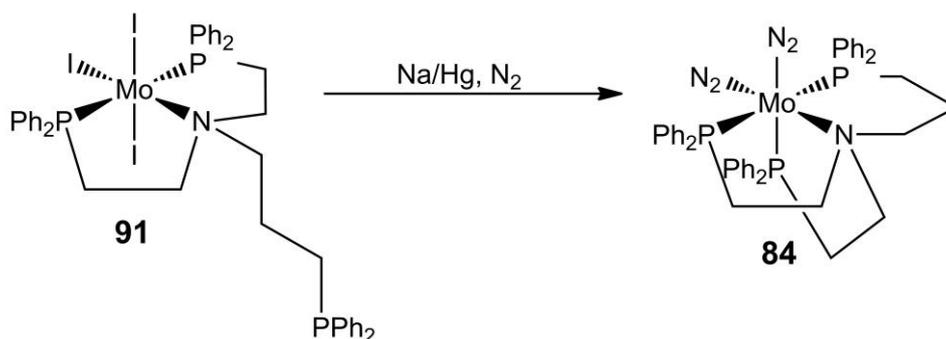
Es wurden 390 mg Natrium portionsweise zu 4.70 ml Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 677 mg (0.754 mmol) [MoCl₃(prNP₃)] (**88**) in 80 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand wurde in 15 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und dann mit 60 ml OEt₂ zum Ausfällen versetzt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausb.: 112 mg (0.132 mmol, 18 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	63.75	5.71	8.26
gefunden:	64.28	6.04	1.92

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2925, 2853, 2803 (m) (C-H-Valenz), 1953 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1904 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1581 (m) (Ringschw.), 1479, 1433 (m) (P-C-Valenz), 739, 693 (s) (=C-H-Deform.).

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 80.44 (dd, 1P, M), 78.25 (t, 1P, A), 37.76 (dd, 1P, X, ²J_{AM} = 10.2 Hz, ²J_{AX} = 10.1 Hz, ²J_{MX} = 87.7 Hz) ppm.

4.2.18. [Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (78)

Es wurden 306 mg Natrium portionsweise zu 3.60 ml Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 700 mg (0.612 mmol) [MoI₃(prPNetP₂)] (**91**) in 60 ml THF dazugegeben. Es wurde für 3 d unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam und feinem Rückstand abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand wurde in 12 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und dann mit 60 ml OEt₂ zum Ausfällen versetzt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausb.: 80.0 mg (98.0 μmol, 16 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	63.00	5.41	8.54
gefunden:	62.57	5.48	2.64

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2914, 2854 (m) (C-H-Valenz), 1991 (m) (sym. N-N-Streckschw.), 1925 (m) (asym. N-N-Streckschw.), 1588 (m) (Ringschw.), 1479, 1433 (m) (P-C-Valenz), 738, 693 (s) (=C-H-Deform.).

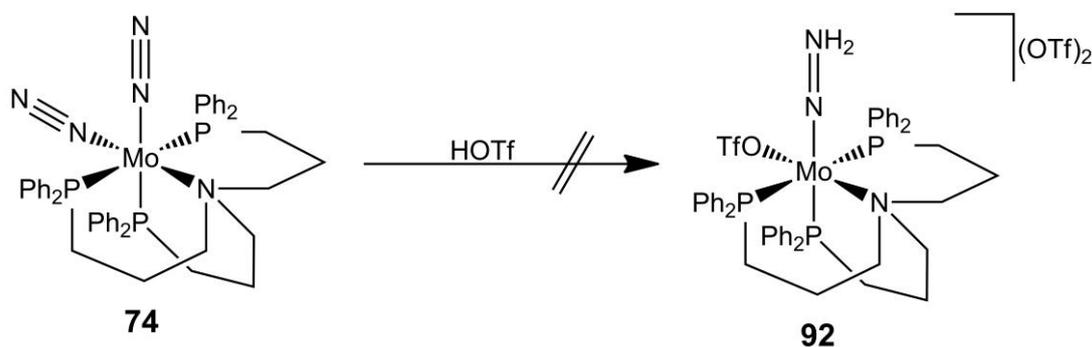
4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 56.11 (t, 1P, A), 42.94 (dd, 1P, M), 33.39 (dd, 1P, X, $^2J_{AM}$ = 10.2 Hz, $^2J_{AX}$ = 11.3 Hz, $^2J_{MX}$ = 171.4 Hz) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 55.32 (t, 1P, A), 41.35 (dd, 1P, M), 32.82 (dd, 1P, X, $^2J_{AM}$ = 9.9 Hz, $^2J_{AX}$ = 11.7 Hz, $^2J_{MX}$ = 171.2 Hz) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, Benzol-d₆, 300 K, TMS): δ = 54.87 (t, 1P, A), 41.88 (dd, 1P, M), 33.58 (dd, 1P, X, $^2J_{AM}$ = 10.2 Hz, $^2J_{AX}$ = 11.7 Hz, $^2J_{MX}$ = 171.1 Hz) ppm.

4.2.19. Versuchte Protonierung von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (74) zu [Mo(OTf)(NNH₂)(prNP₃)](OTf)₂ (92)

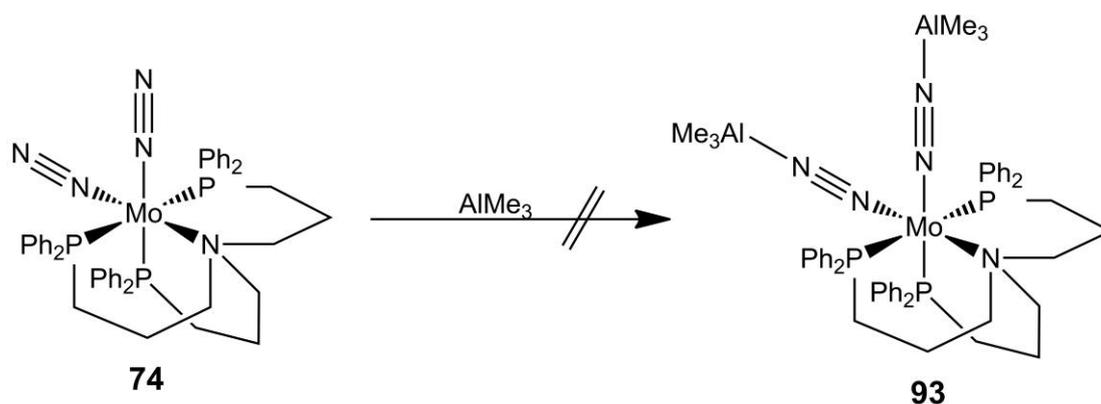


Zu einer Lösung aus 30.0 mg (35.4 μmol) [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) in 0.6 ml THF wurden bei -20 °C 2 äquiv. TfOH dazugegeben. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Lösung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie untersucht. Es wurde eine Zersetzung des N₂-Komplexes festgestellt.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	45.43	3.97	3.31	7.58
gefunden:	34.60	3.77	1.09	9.56

4.2.20. Versuchte Darstellung von [Mo(NNAIMe₃)₂(prNP₃)]

(93)



Zu einer Lösung aus 30.0 mg (35.4 μmol) [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) in 0.6 ml Benzol wurde eine 2.0 M Lösung von AlMe₃ in Heptan tropfenweise bis zur Farbveränderung dazugegeben. Ohne weitere Aufreinigung wurde die Lösung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie untersucht. Es wurde eine Zersetzung des N₂-Komplexes festgestellt.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	61.75	6.71	7.06
gefunden:	51.65	7.97	1.25

4.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die verschiedenen NP₃-Liganden und deren Komplexe vorgestellt und diskutiert.

Die erste NP₃-Verbindung sollte ausgehend von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) hergestellt werden. Die Synthese dieser Ausgangsverbindung **12** wurde bereits in Kapitel 3 vorgestellt. Die Darstellung von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) erwies sich als schwierig, wobei das Produkt nur mit schlechten Ausbeuten erhalten werden konnte. Die Umsetzung mit 3-Chloropropionylchlorid (**71**) wurde nach einer Vorschrift von Shindikar *et al.*, in der Diphenylamin mit Chloroacetylchlorid umgesetzt wurde, durchgeführt.^[99] Aufgrund der geringen Ausbeuten an Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) konnte die Reaktion nur in sehr kleinen Ansätzen durchgeführt werden. Das IR-Spektrum von **85** (Abb. 4.6) zeigt bei 1660 cm⁻¹ eine Bande, die der Amid-Schwingung zugeordnet wurde. Es handelt sich um eine neue Schwingung, die im IR-Spektrum von Ph₂NHP₂ (**12**) (Abb. 4.6) nicht beobachtet wird. Die Schwingung bei 1722 cm⁻¹ gehört zum Edukt **71**. Auch im ¹³C-NMR (Abb. 4.7) ist zu erkennen, dass ein Amid entstanden ist, so gehört ein Signal bei 173-174 ppm zum Amid **85**, aber auch hier ist zu sehen, dass das Edukt **71** enthalten ist. Die Verbindung **85** konnte nicht von den Verunreinigungen der Edukte aufgereinigt werden, da kein geeignetes Laufmittel gefunden wurde. Das Produkt **85** konnte dem zu Folge nicht sauber erhalten werden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Reaktionen durchgeführt.

4. Molybdänkomplexe mit NP_3 -Liganden

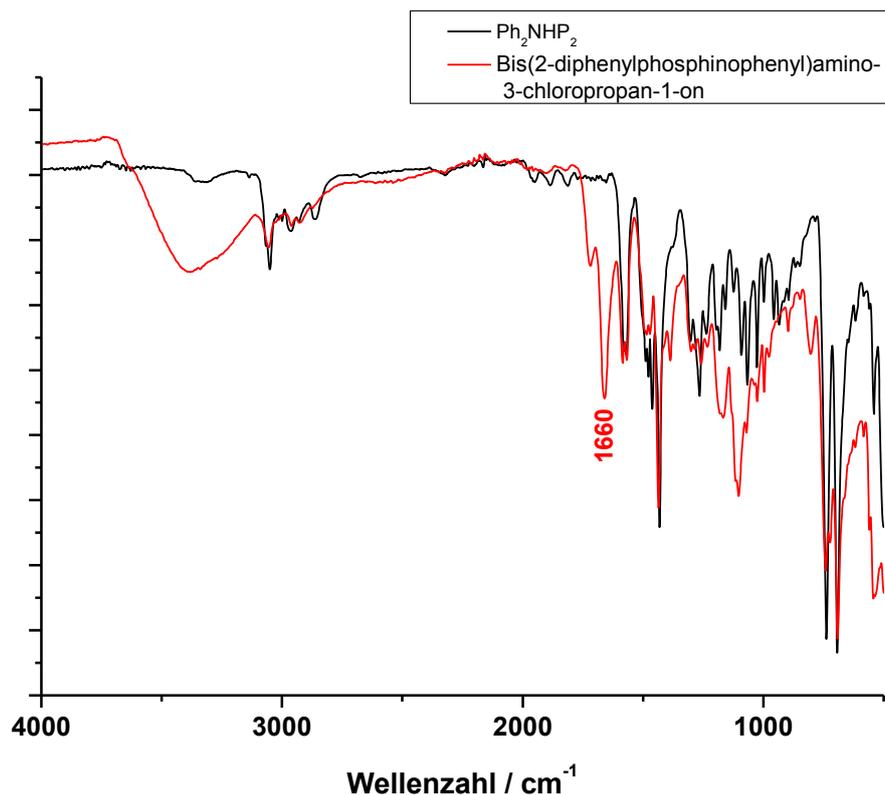


Abb. 4.6: IR-Spektren von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amido-3-chloropropan-1-on (**85**) und Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) im Vergleich.

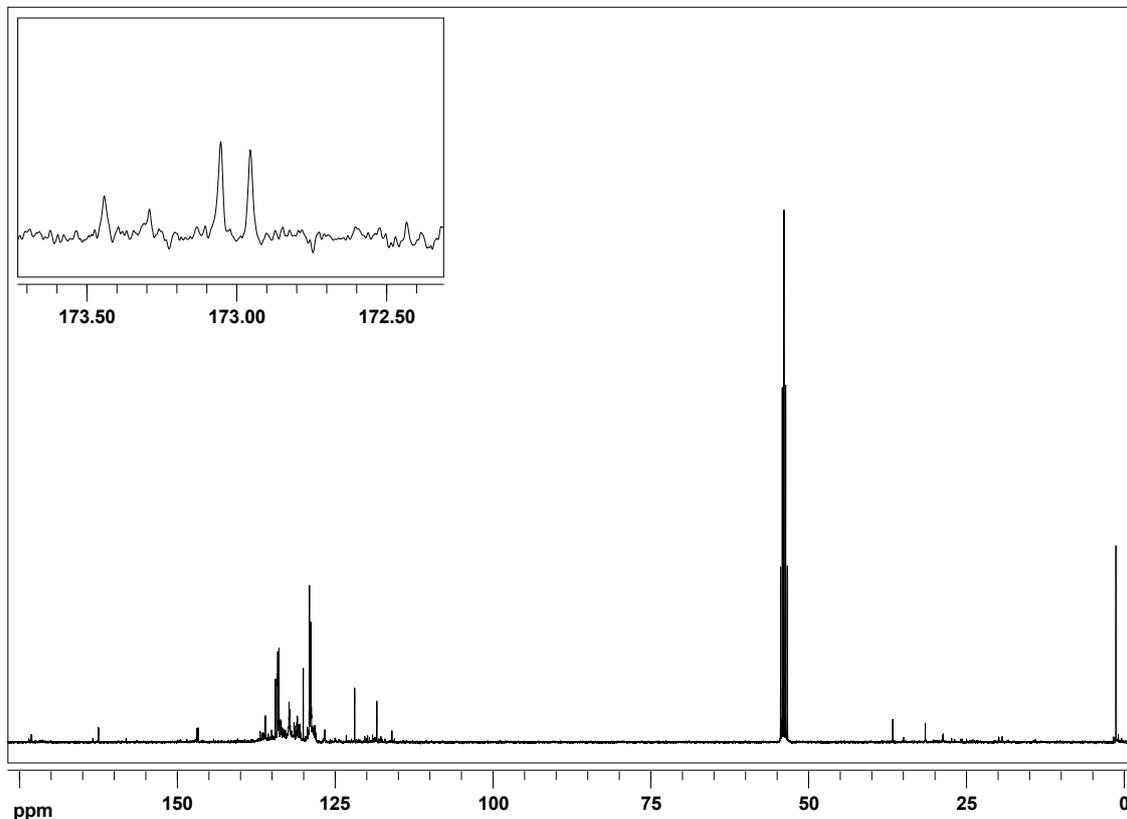


Abb. 4.7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amido-3-chloropropan-1-on (**85**).

Für die anderen NP₃-Liganden in diesem Kapitel diene der N(CH₂CH₂PPh₂)₃-Ligand (**68**) als Modellsystem.^[84-86] Dieses Liganden-Design wurde gewählt, um Rückschlüsse bzgl. der Koordination der vierzähligen Liganden zu ziehen, die dann auf die mögliche Koordination von fünfzähligen Liganden übertragen werden könnten.

4.3.1. Syntheschema I

4.3.1.1. Synthese von Tris(3-diphenylphosphinopropyl)amin (prNP₃) (**65**) und dem Komplex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**)^[96]

Um bei einem ähnlichen Aufbau des N(CH₂CH₂PPh₂)₃-Liganden (**68**) zu bleiben, wurden die Arme jeweils um eine CH₂-Gruppe erweitert, um ebenfalls ein symmetrisches Ligandensystem zu erhalten. Die Syntheseroute für den prNP₃-Liganden (**65**) (Abb. 4.4) startet mit dem prPNHP Liganden (**7**), dessen Synthese bereits in Kapitel 3 vorgestellt wurde. Auch hier wurde der Ligand **7** nach der Vorschrift von Nuzzo *et al.* zum Hydrochlorid **24** umgesetzt^[78] und kann so mit 3-Chloropropionylchlorid (**71**) zum Amid **72** reagieren. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 4.8) ist bei 169.09 ppm die Amidfunktion zu sehen, außerdem kann im IR-Spektrum die Schwingung bei 1639 cm⁻¹ ebenfalls der C=O-Gruppe zugeordnet werden.

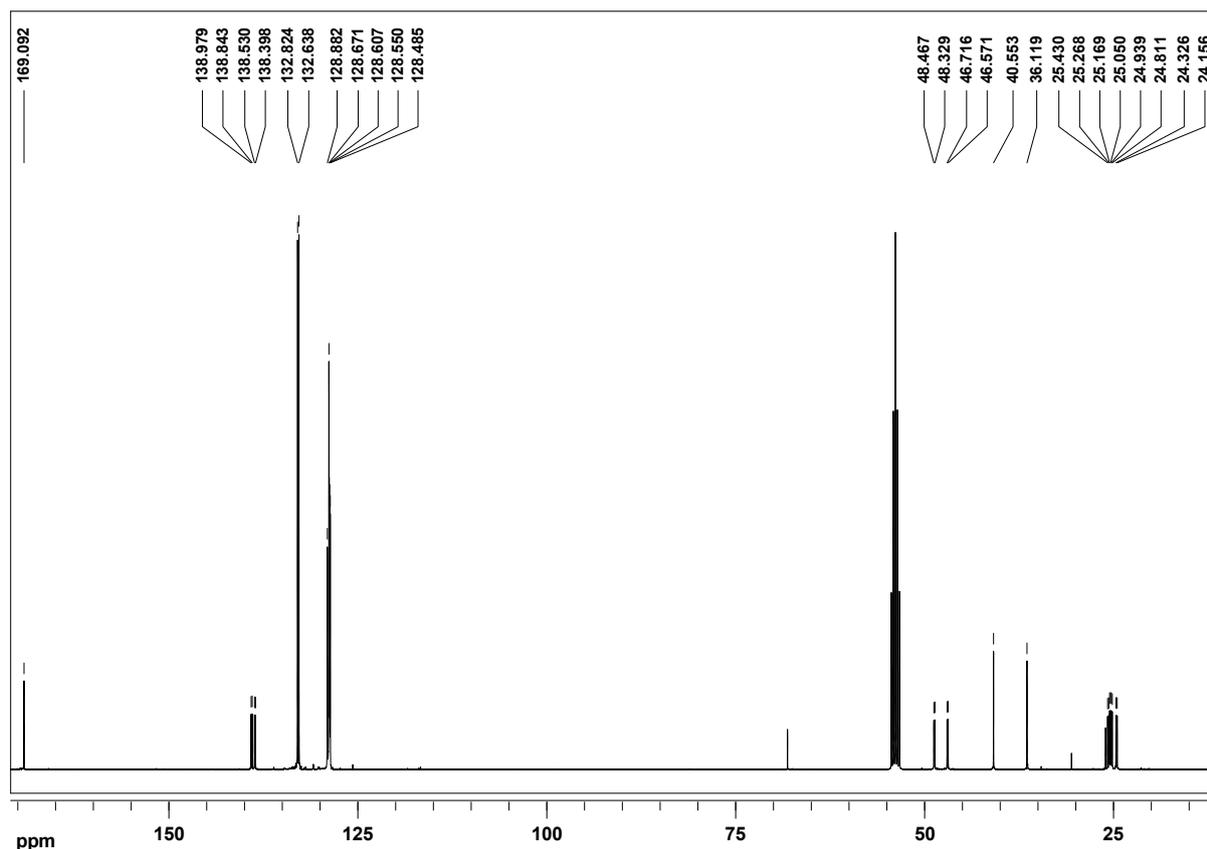
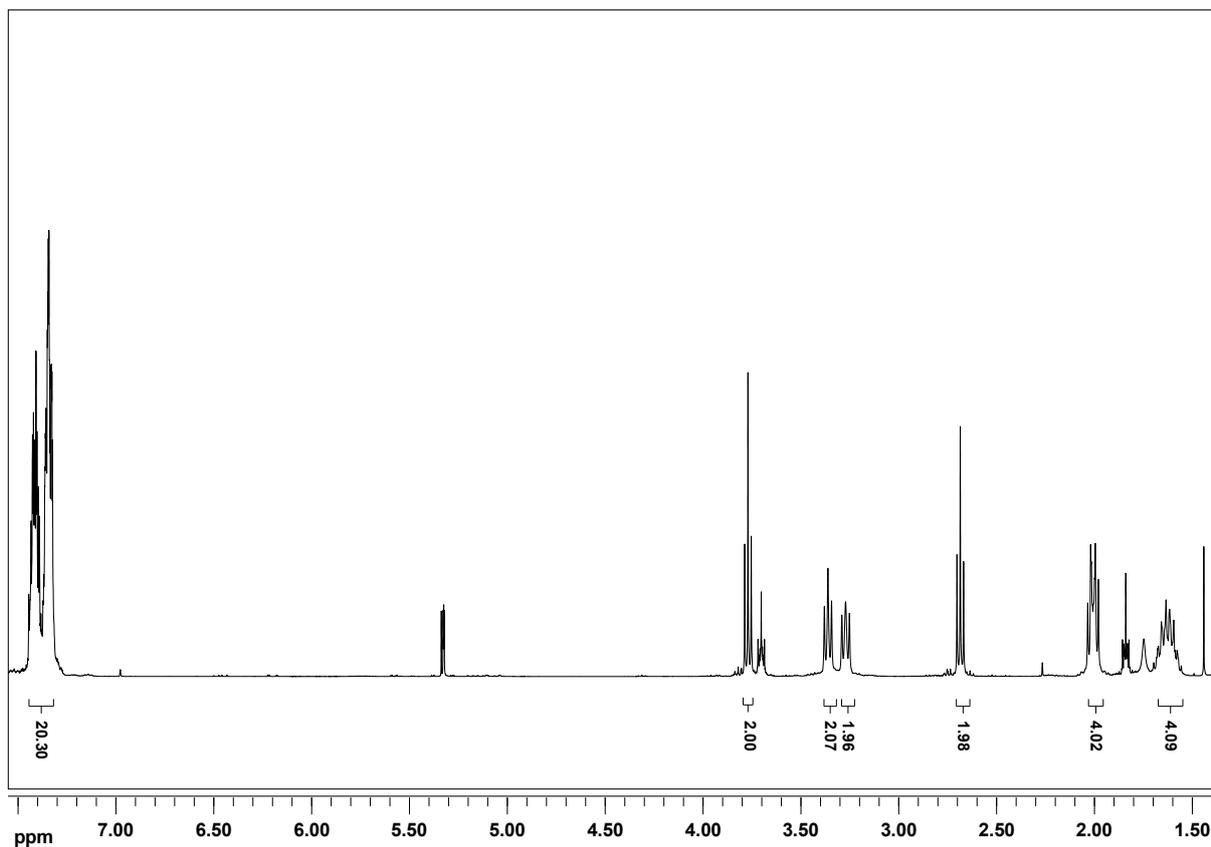
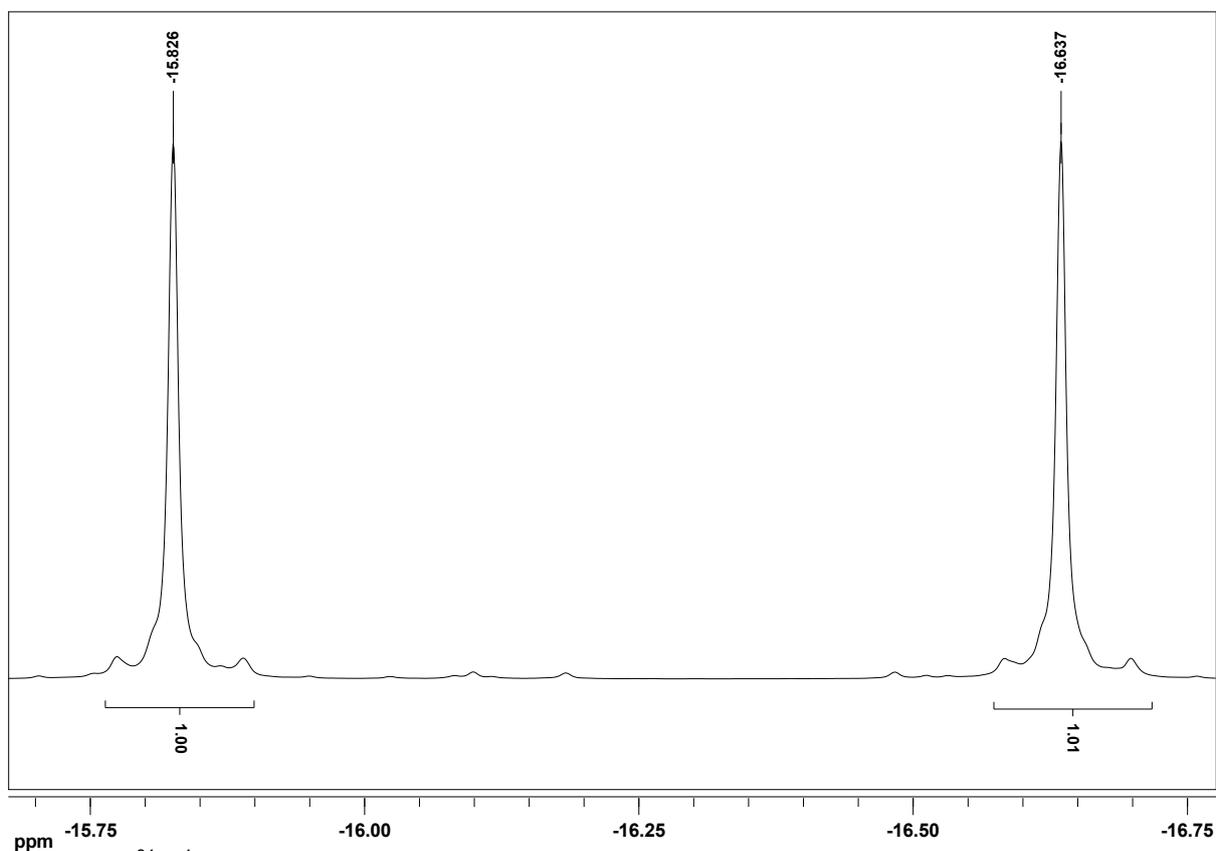


Abb. 4.8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**).

Abb. 4.9 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**) in dem alle Signale unter Zuhilfenahme des $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrums zugeordnet werden konnten. Als Verunreinigung treten lediglich Lösungsmittelrückstände (THF und PE) auf. Das ^{31}P -NMR (Abb. 4.10) weist zwei Singuletts bei -15.83 ppm und -16.64 ppm auf, da die Amidfunktion nicht frei drehbar ist und die Phosphine nicht äquivalent sind. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (**73**) wurde durch die Zugabe von Lithiumdiphenylphosphid erhalten. Im IR-Spektrum (Abb. 4.11) ist bei 1639 cm^{-1} die Amidbande zu beobachten, sowie bei 1479 und 1432 cm^{-1} die P-C-Schwingungen. Dem $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektrum (Abb. 4.12) kann die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden Kohlenstoffen entnommen werden. Aufgrund der fehlenden Drehbarkeit der Amidbindung sind drei Singuletts im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 4.13) bei -15.10, -15.98 und -16.65 ppm zu finden.

Abb. 4.9: ¹H-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**).Abb. 4.10: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloropropionsäureamid (**72**).

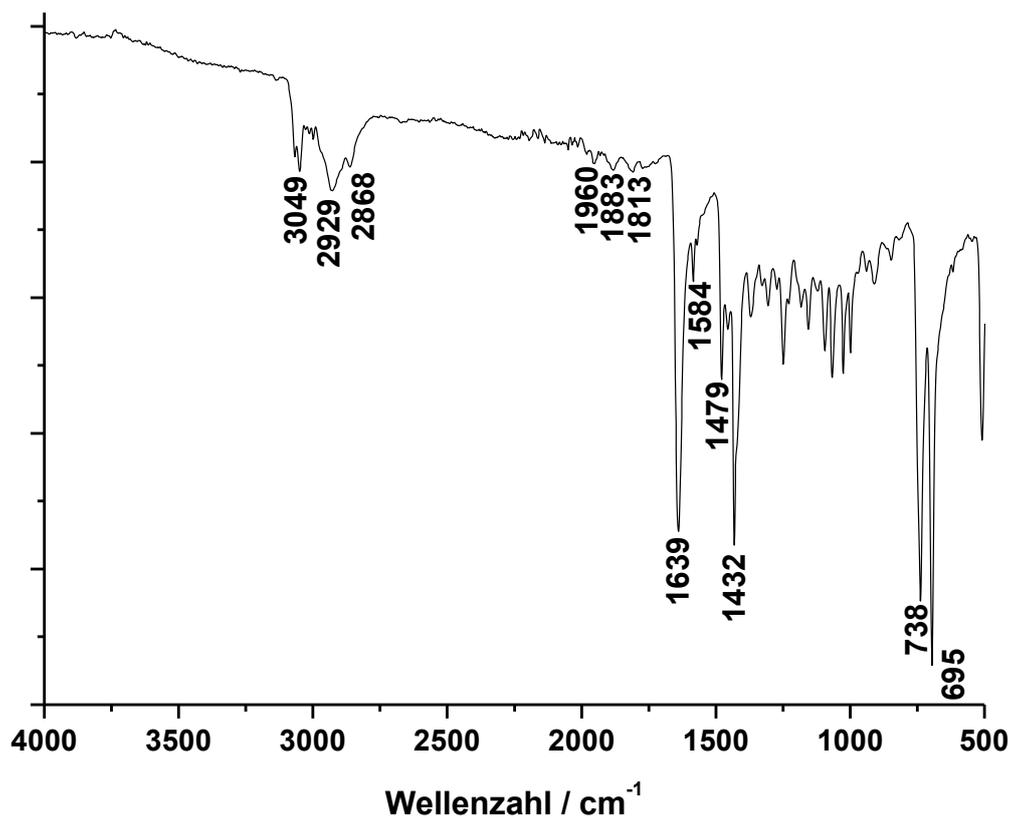


Abb. 4.11: IR-Spektrum von N,N -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (73).

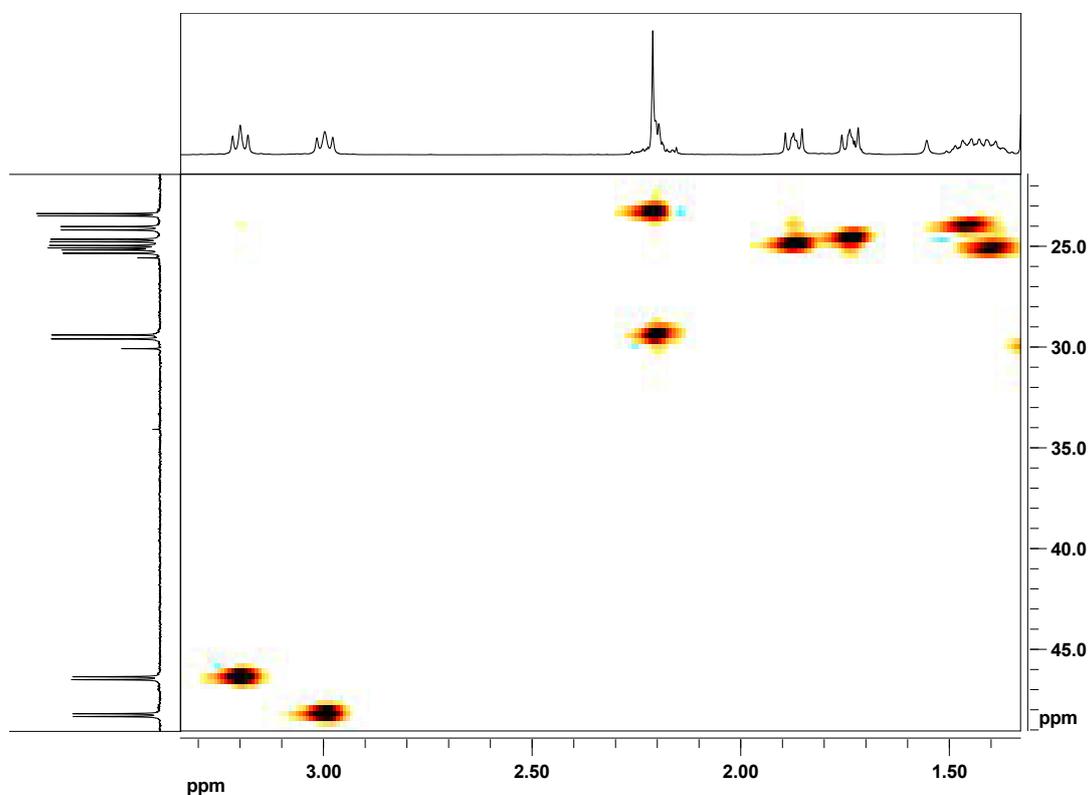


Abb. 4.12: $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR Spektrum von N,N -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (73).

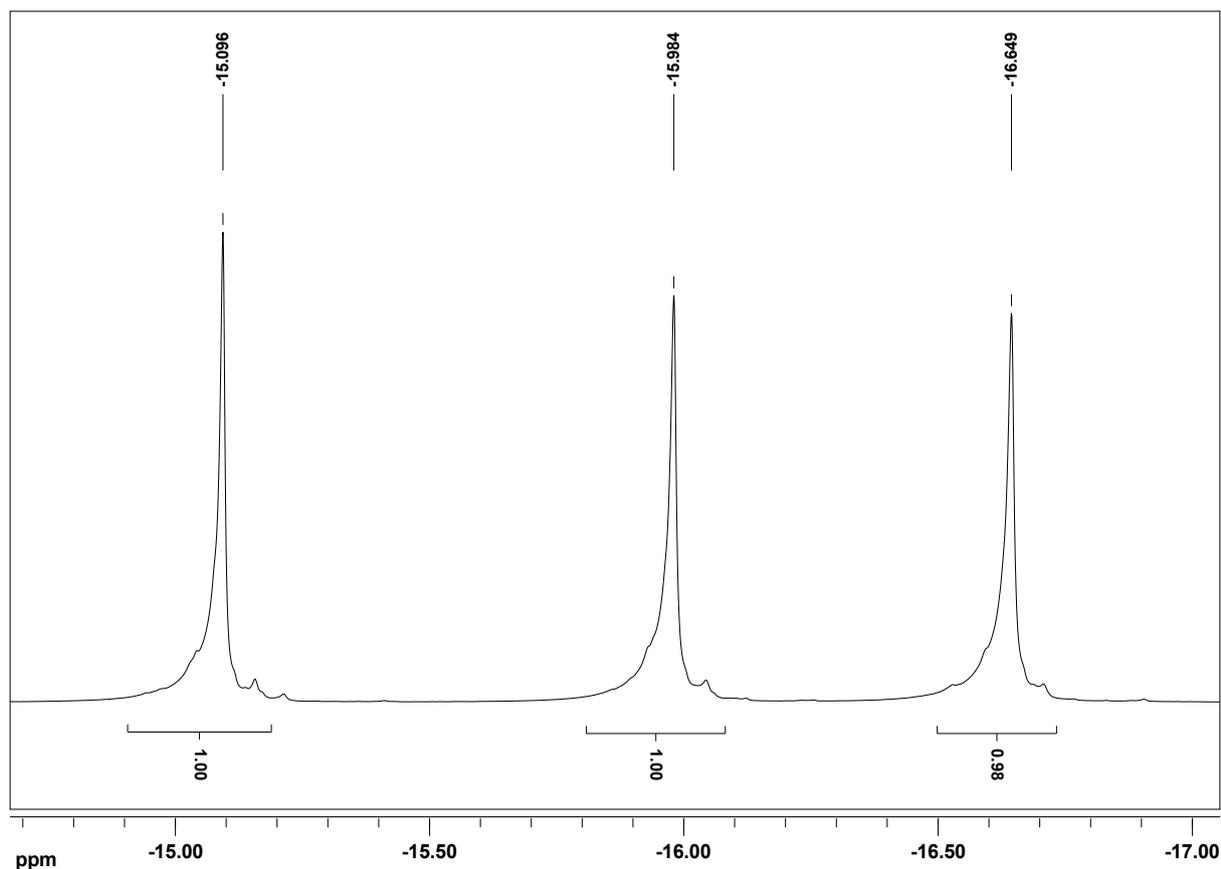


Abb. 4.13: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-diphenylphosphinopropionsäureamid (**73**).

Für eine spätere Koordination musste das Amid **73** mit LiAlH₄ zum Amin **65** reduziert werden, da die Carbonylgruppe zum einen zu instabil für eine Natrium-Amalgam-Reduktion sein könnte und zum anderen eine Koordination über den Sauerstoff stattfinden könnte. Im IR-Spektrum (Abb. 4.14) ist zu erkennen, dass die Amidfunktion bei 1639 cm⁻¹ nicht mehr vorhanden ist und somit der Ligand **65** vollständig reduziert wurde. Im ¹H-NMR (Abb. 4.15) sind die dazugekommenen Protonen bei 2.41 ppm zu sehen und auch im ³¹P-NMR ist nur noch ein Singulett bei -15.80 ppm für alle drei Phosphine zu beobachten. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 4.16) lassen sich alle Signale mit Hilfe eines ¹H,¹³C-HMQC-Spektrums, dem die ¹H-¹³C-Korrelationen über eine Bindung entnommen werden können, zuordnen.

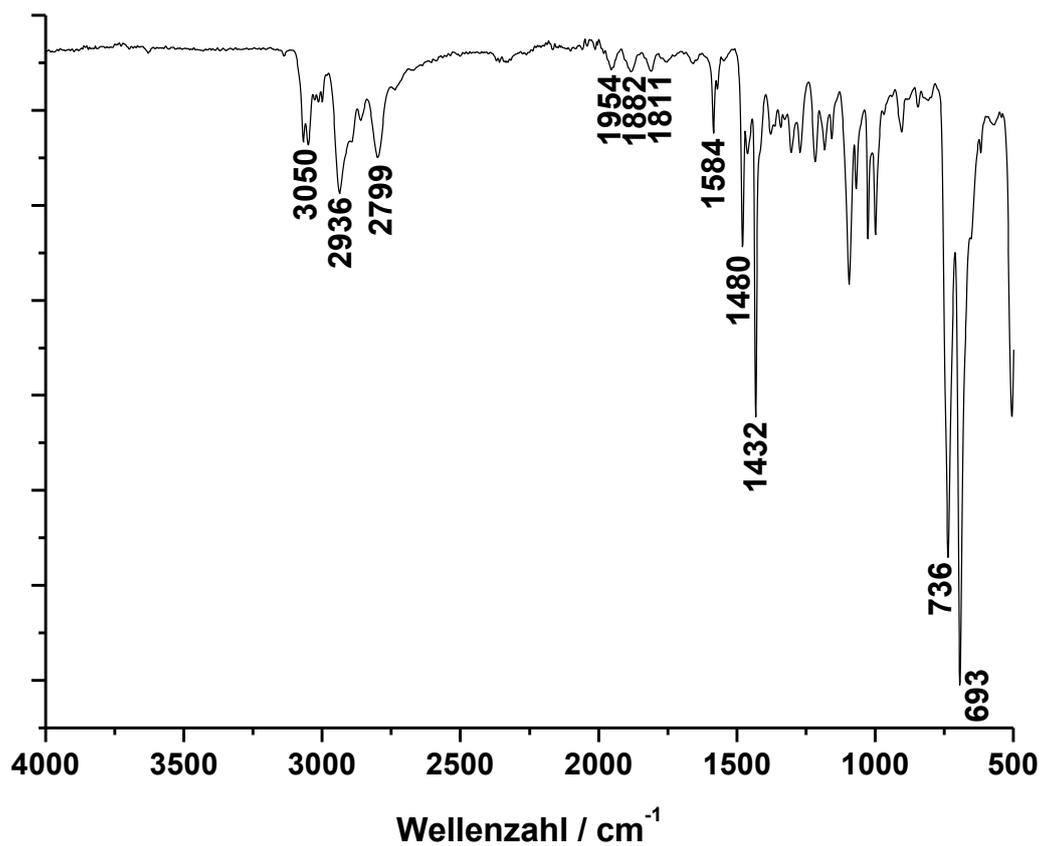


Abb. 4.14: IR-Spektrum von prNP_3 (**65**).

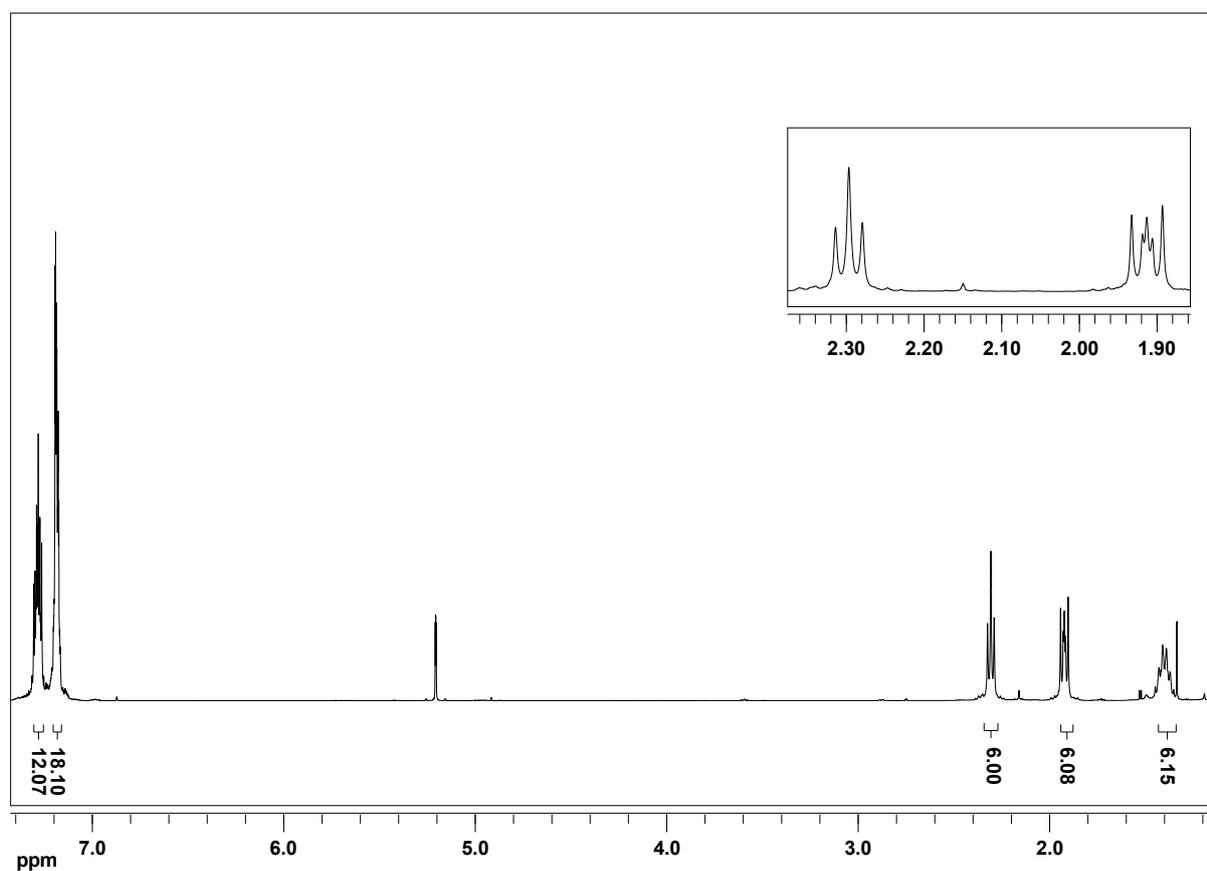


Abb. 4.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von prNP_3 (**65**).

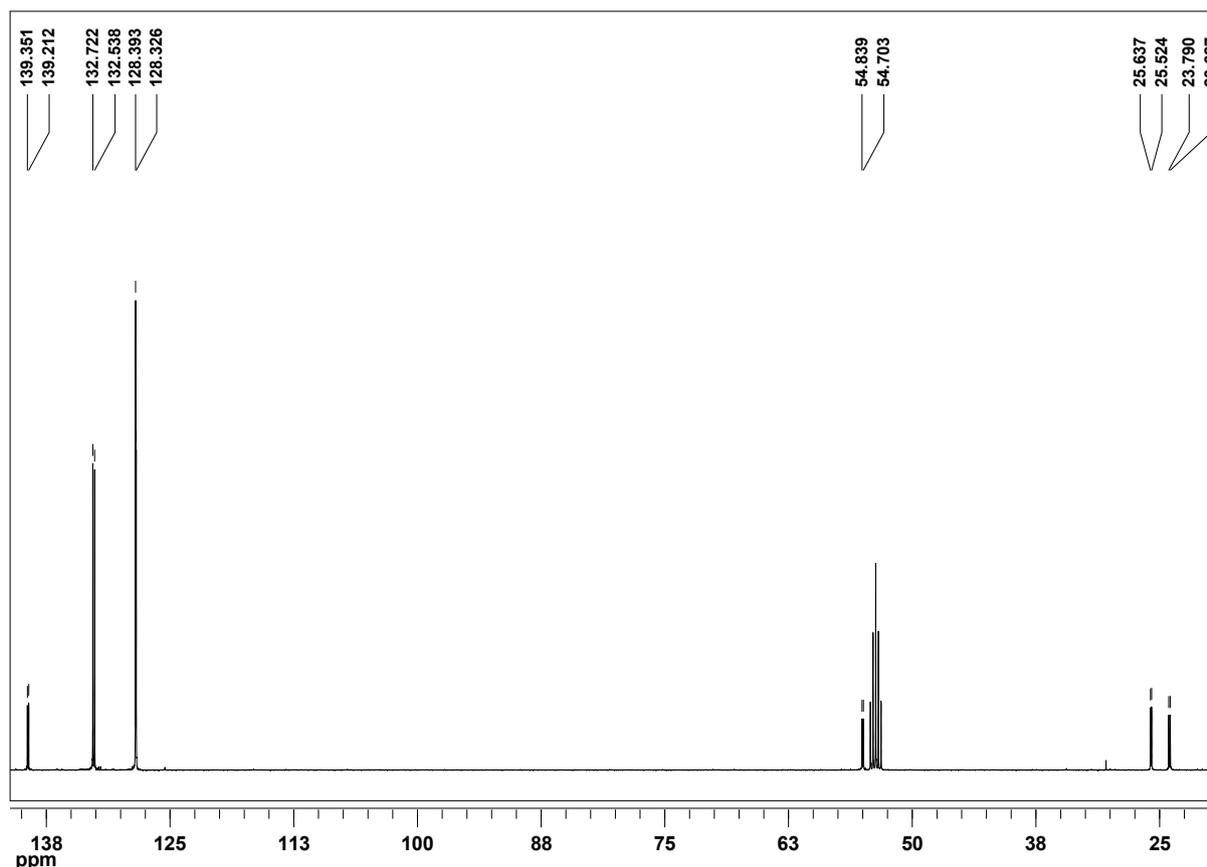


Abb. 4.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von prNP₃ (**65**).

Der Ligand prNP₃ (**65**) wurde anschließend mit verschiedenen Mo(III)-Präkursoren umgesetzt. Dazu wurde der Ligand **65** in CH₂Cl₂ und THF gelöst und zu einer Suspension aus [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, I) in CH₂Cl₂ und THF dazugegeben, das Gemisch wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert und mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen, um möglichst reine Verbindungen mit guten EA zu erhalten. Die EA für die Mo(III)-Komplexe weichen im C-Wert um 0.4 – 2 % ab. Von paramagnetischen Verbindungen lassen sich keine NMR-Spektren aufnehmen, aber aufgrund der Erfahrungen die Fernández-Trujillo *et al.* mit dem Komplex [MoCl₃{N(CH₂CH₂PPh₂)₃}]thf gemacht haben, ist davon auszugehen,^[93] dass der prNP₃-Ligand (**65**) *meridional* koordiniert. Die Mo(0)-Komplexe wurden durch die Reduktion der Mo(III)-Verbindungen mit Natrium-Amalgam unter Stickstoffatmosphäre erhalten. Um eine Dekoordination von N₂ zu verhindern, wurde das Lösungsmittel nicht i. Vak. entfernt, sondern im Stickstoffstrom.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.17) von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) zeigt zwei N-N-Streckschwingungen, eine ν_s bei 1950 cm⁻¹ und eine ν_{as} bei 1904 cm⁻¹. Dies spricht

für eine Koordination von zwei N₂-Liganden. Für ν_s und ν_{as} werden ähnliche Intensitäten beobachtet, das spricht für einen *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex. Zur Unterstützung dieser Annahme wurde das berechnete IR-Spektrum mit dem gemessenen verglichen. Obwohl das Spektrum der Verbindung **74** für die Gasphase berechnet und das gemessene für einen Feststoff aufgenommen wurde, stimmen die N₂-Banden in der Lage relativ gut überein.

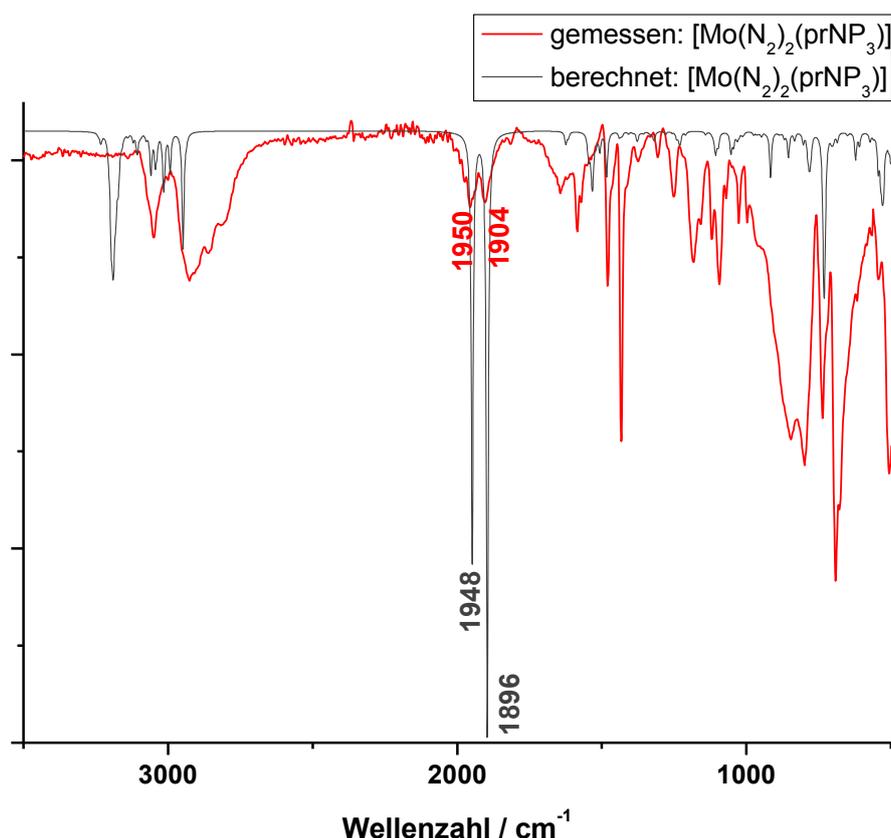


Abb. 4.17: IR-Spektren von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) (gemessen: rot; berechnet: grau).

Für diesen Komplex **74** wurde ein A₂M-Spinsystem im ³¹P-NMR-Spektrum erwartet, wie es auch Fernández-Trujillo *et al.* für den Komplex [Mo(N₂)₂(NP₃)] (**69**) beobachtet haben.^[94] Tatsächlich wurde aber ein AMX-Spinmuster für [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) beobachtet. Um die verschiedenen Aufspaltungsmuster der Komplexe **69** und **74** zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Der NP₃-Ligand **68** weist Ethyl-verbrückte Phosphine auf, während der prNP₃-Ligand (**65**) Propyl-verbrückte Phosphine besitzt, d. h. die Liganden unterscheiden sich nur in einer CH₂-Gruppe pro Arm. In Abb. 4.18 (links) ist die optimierte Struktur von Komplex **69** abgebildet. Es zeigt sich, dass die Phosphine *trans* zueinander stehen und in Bezug auf die Ebene der N₂-Liganden nahezu symmetrisch angeordnet sind und somit die Phosphine als magnetisch äquivalent anzusehen sind. Die optimierte Struktur von **74** (Abb. 4.18,

rechts) hingegen zeigt, dass die Phosphine *trans* zueinander nicht länger äquivalent sind, da die zusätzliche CH₂-Gruppe pro Arm, dazu führt, dass die Phosphine um die N-Mo-N₂-Achse gegeneinander verdreht sind. Dies lässt den Schluss zu, dass eigentlich eine Propyl- bzw. drei Propyl-Gruppen am Komplex, im Vergleich zu Ethyl-Gruppen, zu groß sind.

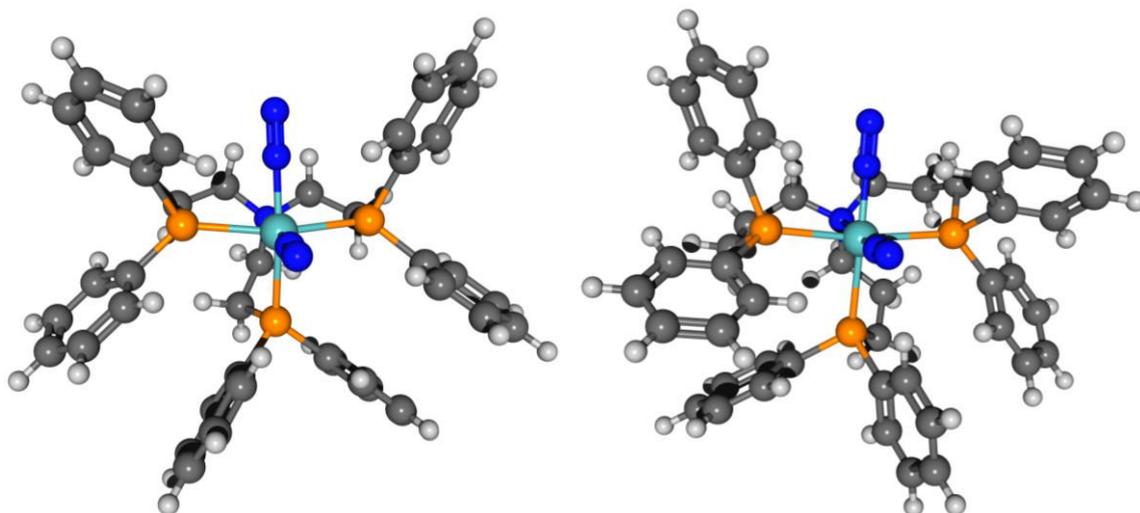


Abb. 4.18: Geometrieoptimierung von [Mo(N₂)₂(NP₃)] (**69**) and [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**).

In Abb. 4.19 ist das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) dargestellt. Es ist ein AMX-Kopplungsmuster zu erkennen, mit einem Triplett bei 78.25 ppm (P_A) und zwei doppelten Dubletts bei 80.44 ppm (P_M) und bei 37.76 ppm (P_X). Dies weist auf ein Produkt und eine *cis*-Geometrie des Komplexes hin. Außerdem zeigt das ³¹P, ³¹P-COSY in Abb. 4.20, dass diese Signale miteinander koppeln, also zu einer Verbindung gehören.

4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

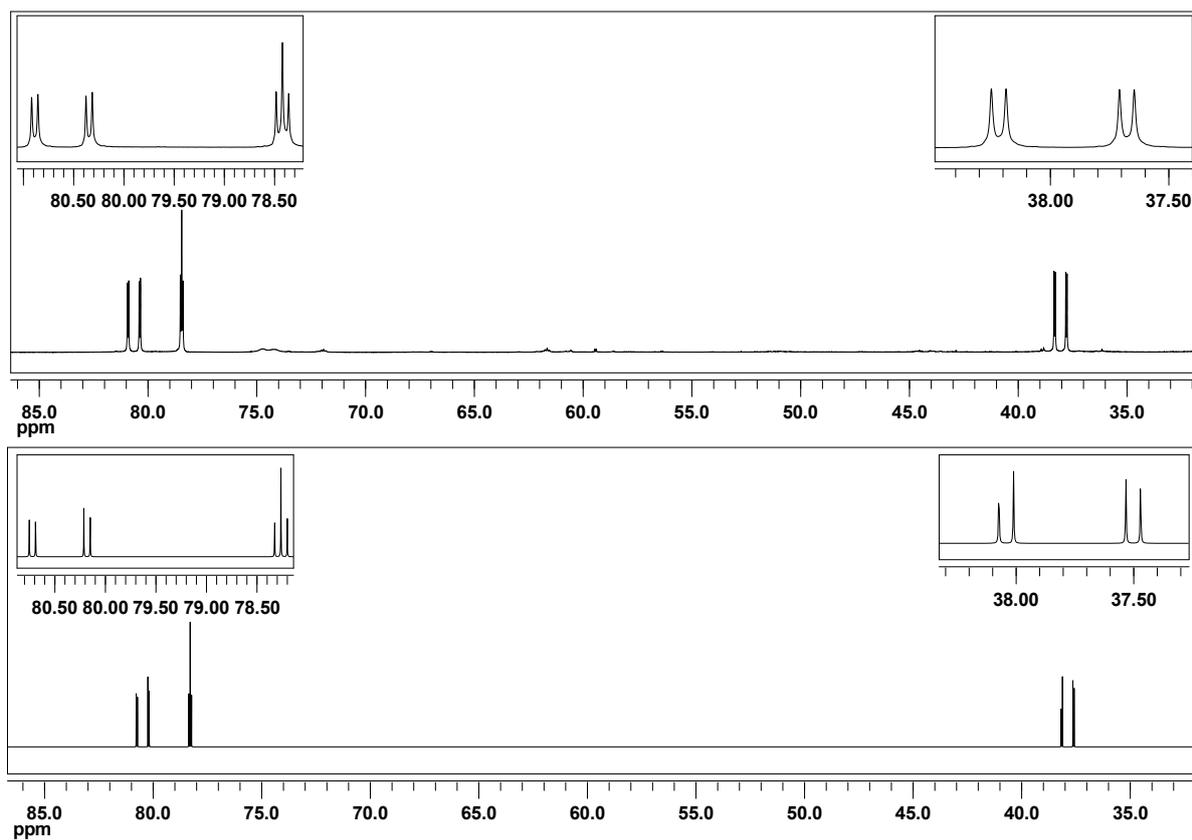


Abb. 4.19: ³¹P{¹H}-NMR von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (74) (oben: gemessen, unten: simuliert).

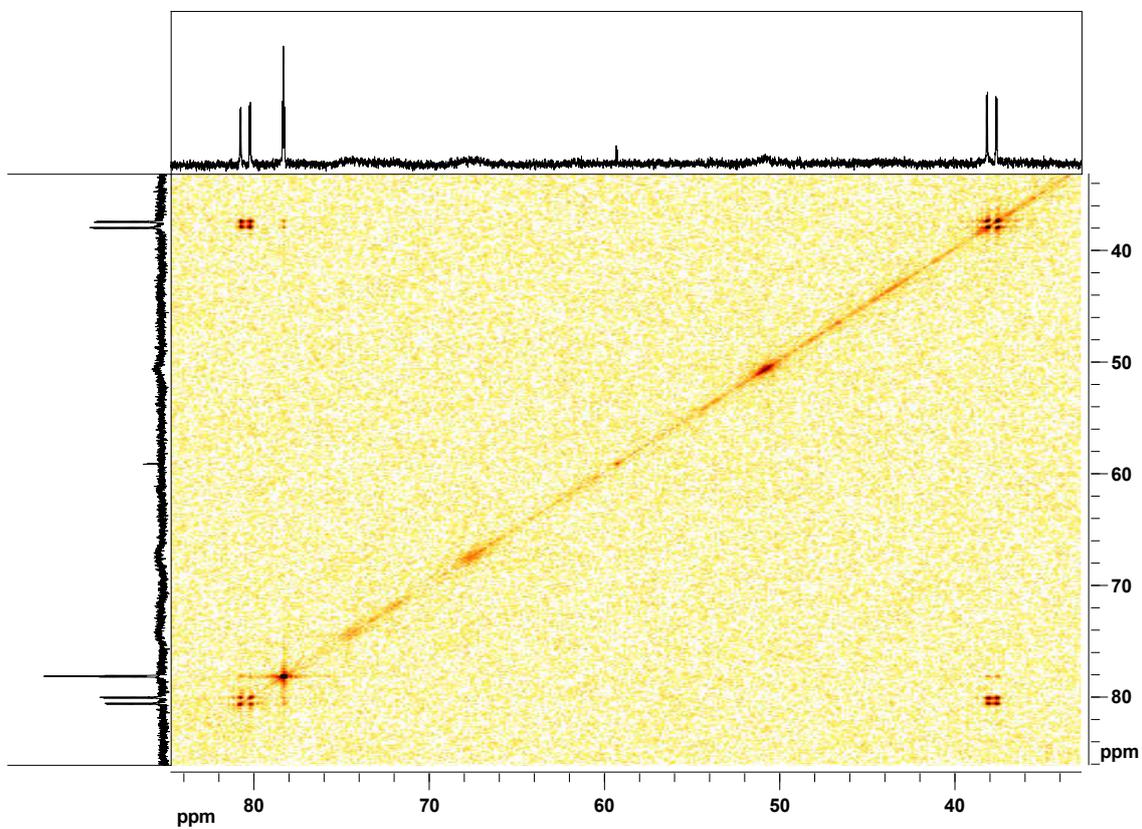


Abb. 4.20: ³¹P, ³¹P-COSY Spektrum von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (74).

Das ³¹P-NMR Spektrum kann vollständig analysiert werden mit folgenden Parametern: $J_{AM}(cis) = 10.2$ Hz, $J_{AX}(cis) = 10.1$ Hz und $J_{MX}(trans) = 87.7$ Hz. Außerdem wird ein Singulett bei -15.80 ppm für den freien Liganden **65** beobachtet, d. h., dass der Ligand entweder bei der Aufarbeitung ebenfalls ausgefällt wird oder der Komplex nicht stabil ist und sich somit zersetzt. Eine solche Zersetzung konnten sowohl Fernández-Trujillo *et al.*^[94] als auch George *et al.*^[91] für den NP₃-Liganden (**68**) beobachten.

Die schematische Darstellung in Abb. 4.21 soll die Zuordnung der Kopplungskonstanten wiedergeben.

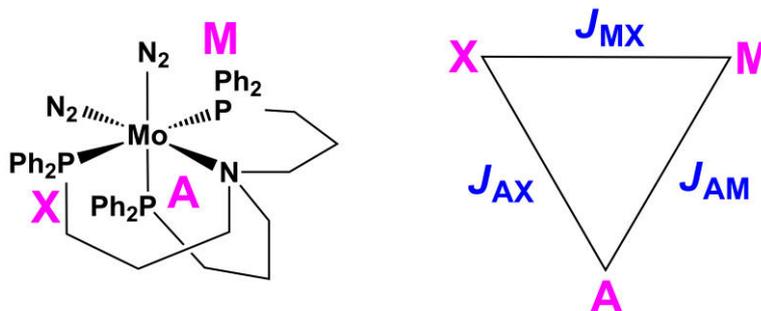
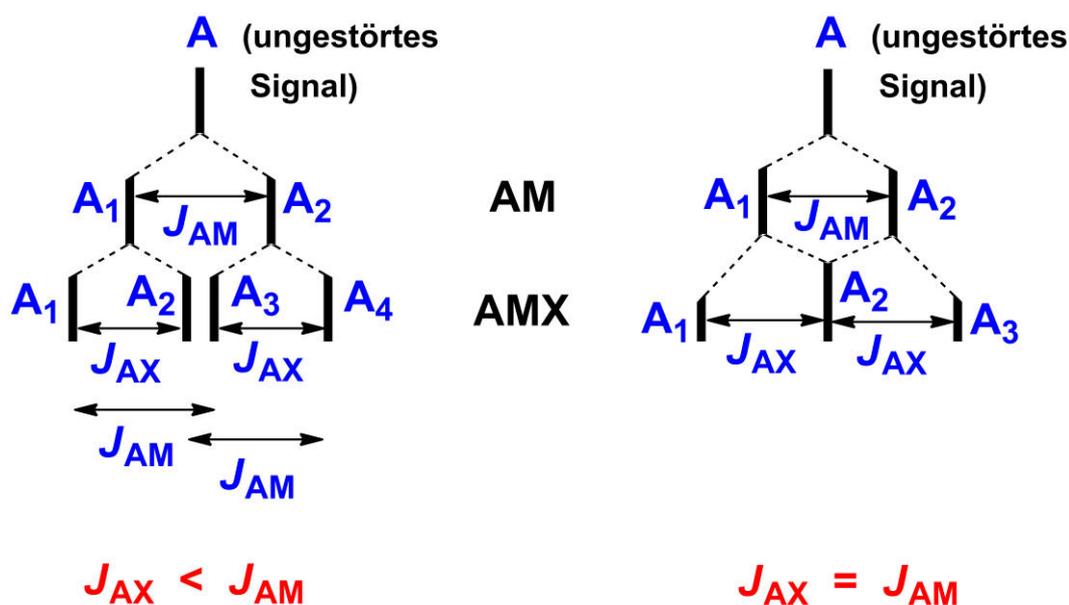


Abb. 4.21: Zuordnung des AMX-Systems und der entsprechenden Kopplungskonstanten, am Beispiel des [Mo(N₂)₂(prNP₃)]-Komplexes (**74**).

Ein AMX-Spektrum mit drei verschiedenen Kopplungskonstanten besteht im Idealfall aus je vier Linien für A, M und X. Allgemein wird aus einem Dublett im A-Teil eines AM-Spektrums, z. B. durch eine zusätzliche AX-Kopplung, ein Dublett vom Dublett. Bei dem [Mo(N₂)₂(prNP₃)]-Komplex (**74**) betrifft das den M- und den X-Teil des Spektrums. Für den A-Teil tritt ein Triplet auf, das dadurch zustande kommt, dass $J_{AM} \cong J_{AX}$ ist und somit zwei der vier intensitätsgleichen Linien zusammenfallen. So wird ein 1 : 2 : 1-Triplett erhalten (Abb. 4.22).^[100] Die Kopplungskonstanten lassen sich aus den Frequenzen der einzelnen Linien ermitteln.

Abb. 4.22: Kopplungsmuster eines AMX-Spektrums (A-Teil).^[100]

Besonderheiten in diesem ^{31}P -NMR Spektrum sind zum einen der große Shift von P_A und P_M und zum anderen der große Abstand (Shift) zwischen P_M und P_X , da für diese beiden Phosphine eigentlich eher ein Abstand von ca. 10-20 ppm erwartet wird. Für diesen Komplex wird P_M aber sogar noch weiter ins Tieffeld verschoben als P_A . DFT-Rechnungen des ^{31}P -NMR Spektrums geben ebenfalls eine starke Tieffeld-Verschiebung für P_A wieder (Abb. 4.23), dies unterstützt die experimentelle Lage von P_A , aber erklärt nicht die Position von P_M . Für diesen sehr starken Tieffeld-Shift lassen sich nur Vermutungen anstellen, da auch die DFT-Rechnungen keine Erklärungen liefern. Somit wird hier eine Grenze der DFT-Rechnungen aufgezeigt. Ein mögliches Szenario wäre, dass P_M an das Mo-Zentrum herangezogen wird, während P_X herausgedrängt und P_M dadurch soweit entschirmt wird, dass es stark Tieffeld verschoben ist.

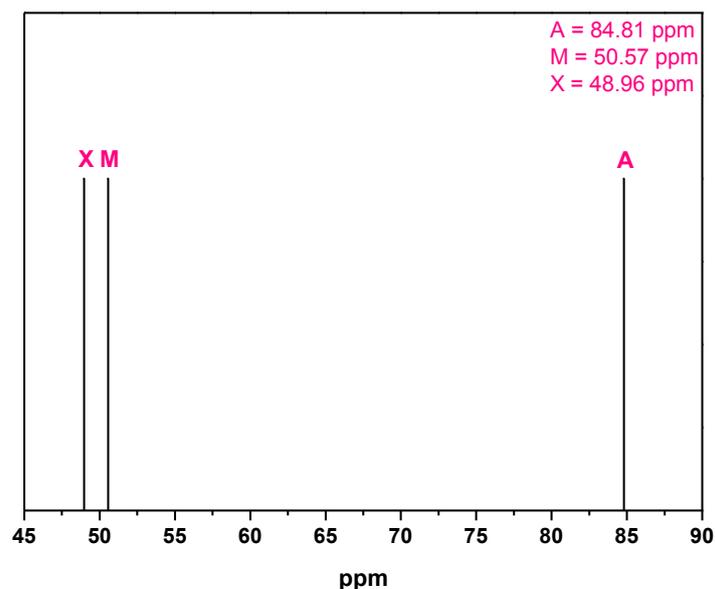


Abb. 4.23: Darstellung des berechneten ³¹P-NMR Spektrums von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**).

Für den Komplex **74** wurden Reaktivitätsuntersuchungen mit HOTf und AlMe₃ durchgeführt. [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) wurde mit 2 äquiv. TfOH umgesetzt und ohne weitere Aufarbeitung mittels ³¹P-NMR Spektroskopie und IR-Spektroskopie untersucht. Sowohl das ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 4.24) als auch das IR-Spektrum (Abb. 4.25) zeigen die Zersetzung des N₂-Komplexes. Die Adduktbildung mit AlMe₃ zeigt ebenfalls im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 4.26) die Zersetzung des Komplexes, das gleichermaßen durch die Untersuchung mittels flüssig IR bestätigt wird, da die N₂-Banden verschwunden sind, statt sich zu verschieben. Dies war aber für einen instabilen *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex auch nicht anders zu erwarten. Außerdem gibt es bisher in der Literatur keinen *cis*-Molybdän-Bis(distickstoff)-Komplex, der z. B. einen NNH₂-Komplex bildet.

4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

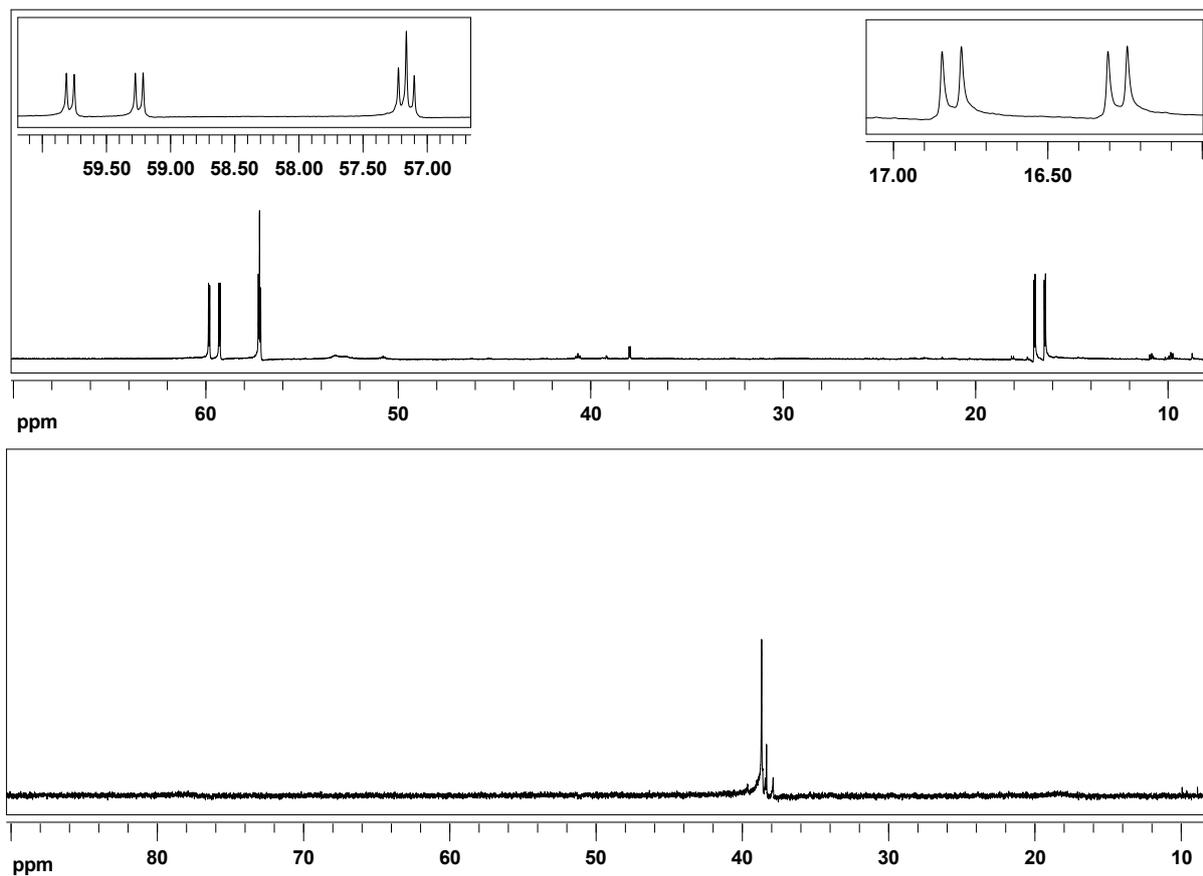


Abb. 4.24: ³¹P{¹H}-NMR Spektren von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) (oben) und [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) mit HOTf (unten).

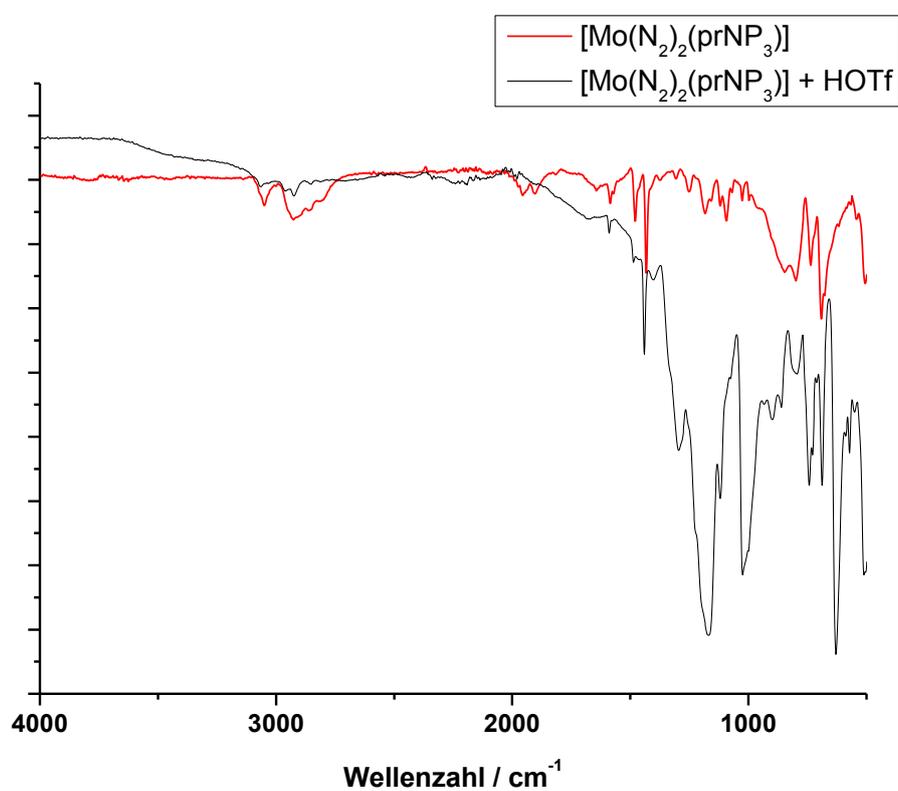


Abb. 4.25: IR-Spektren von [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) (rot) und [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**) mit HOTf (schwarz).

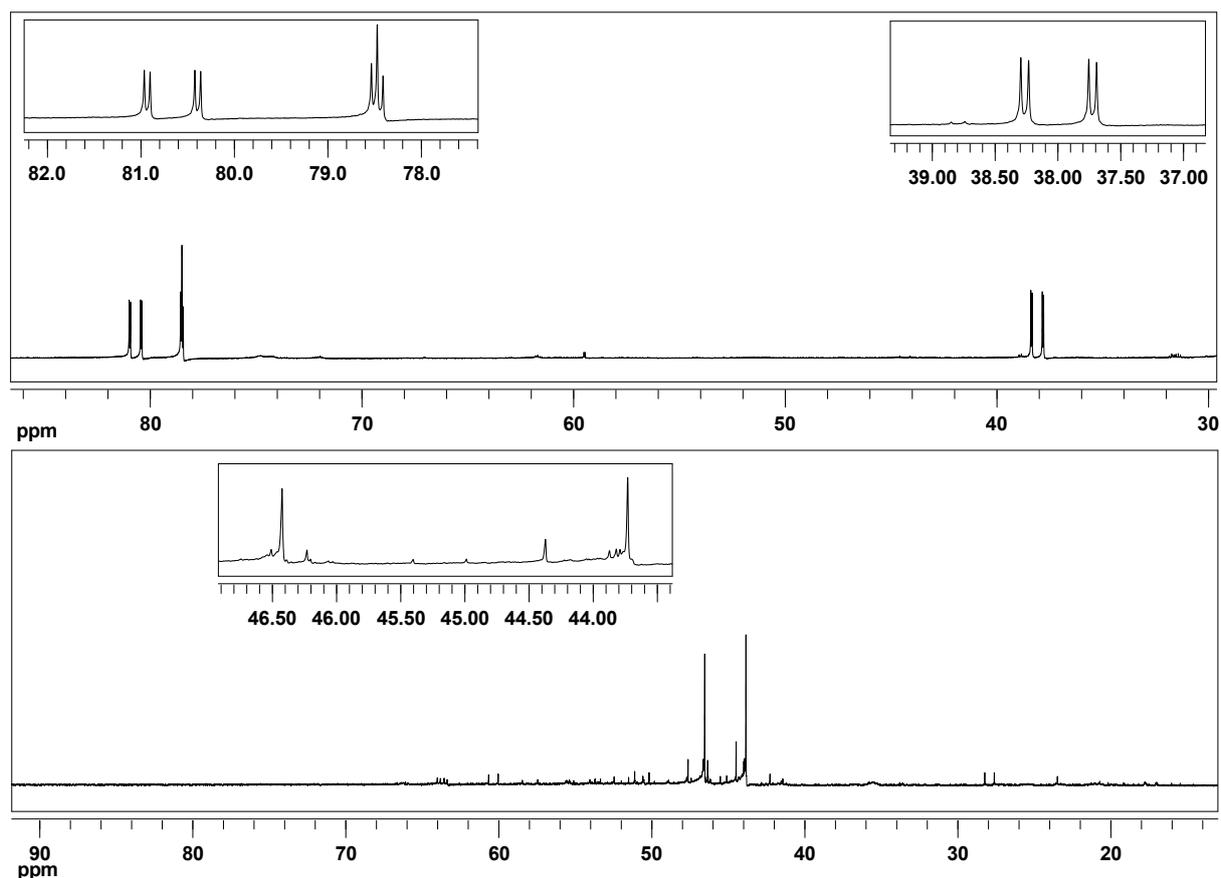


Abb. 4.26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prNP}_3)]$ (**74**) (oben) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prNP}_3)]$ (**74**) mit AlMe_3 (unten).

Aufgrund dieser interessanten Ergebnissen sollte auch ein unsymmetrischer Ligand hergestellt werden, d. h., dass eine Propyl-Gruppe durch eine Ethyl-Gruppe ersetzt werden sollte. Dies wurde auch in Hinblick auf die Synthese eines Pentapodliganden durchgeführt, da dieser ebenfalls aus unterschiedlichen Kettenlängen besteht. Auch hier sollte der Ligand prP_2NetP (**66**) ausgehend von dem Liganden prPNHP (**7**) aufgebaut werden, wobei genauso vorgegangen werden sollte, wie bei dem Liganden prNP_3 (**65**). Das Hydrochlorid **24** vom prPNHP -Liganden (**7**) wurde im ersten Reaktionsschritt mit Chloroacetylchlorid (**87**) umgesetzt. Das ^{31}P -NMR (Abb. 4.27) von der Umsetzung zu *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloressigsäureamid (**86**) zeigte aber, dass eine Vielzahl von Verbindungen entstanden ist. Außerdem sind viele Signale im positiven Bereich zu finden, was dafür spricht, dass es zu Quarternisierungen kommt. Da sich keine Möglichkeit zur Aufreinigung gefunden hat, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

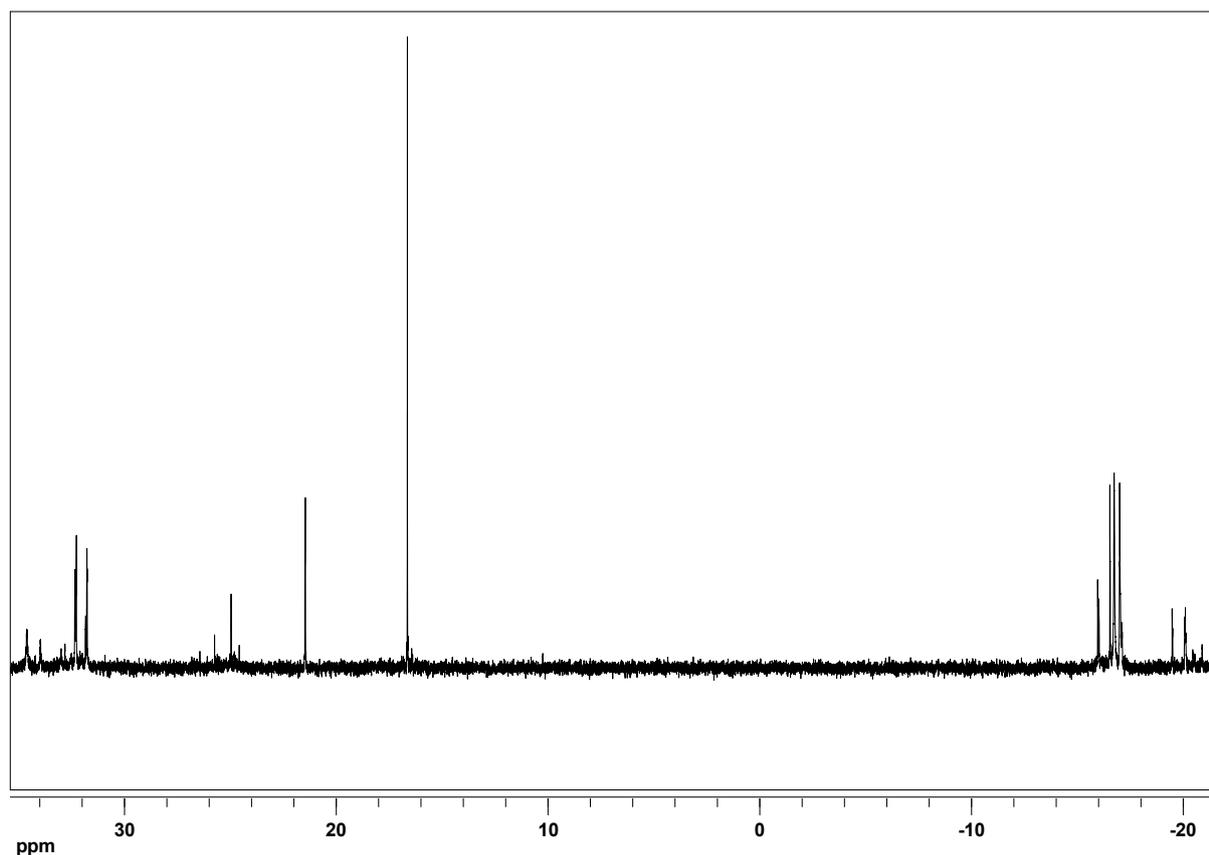


Abb. 4.27: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3-chloroessigsäureamid (**86**).

4.3.2. Syntheschema II

4.3.2.1. Versuchte Darstellung von Di(3-diphenylphosphinopropyl)-2-diphenylphosphino-*N*-ethylamin (prP₂NetP) (**66**)

Es wurde ein weiterer Versuch unternommen den Liganden **66** über einen anderen Syntheseweg herzustellen. Als erstes wurde das Grundgerüst hergestellt, aber mit OH-Gruppen statt Phosphinen. Dafür wurde Dipropanolamin (**80**) aus 3-Amino-1-propanol (**79**) und Chloro-1-propanol (**20**) nach einer Vorschrift von Granier *et al.* hergestellt. ^[97] Der Ligand **80** konnte aber nur mit Verunreinigungen vom Edukt erhalten werden, wie im ^1H -NMR (Abb. 4.28) zu sehen. Der Ligand wurde trotzdem mit 2-Chloroethanol (**81**) weiter zu Di(3-hydroxypropyl-2-hydroxy-*N*-ethylamin (**82**) umgesetzt. Im ^{13}C -NMR (Abb. 4.29) von **82** ist aber zu erkennen, dass nach wie vor Verunreinigungen von den Edukten vorhanden sind. Es wurde keine weitere Aufreinigung vorgenommen. Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy-*N*-ethylamin (**82**) wurde

mit Methansulfonylchlorid weiter zum Trimesylat **83** umgesetzt. In Abb. 4.30 ist das ¹H-NMR Spektrum von **83** abgebildet. Der Ligand **83** ist stark verunreinigt und scheint verschiedene Produkte zu bilden. Eine Aufreinigung war nicht möglich, da kein geeignetes Laufmittel für die Säulenchromatographie gefunden wurde.

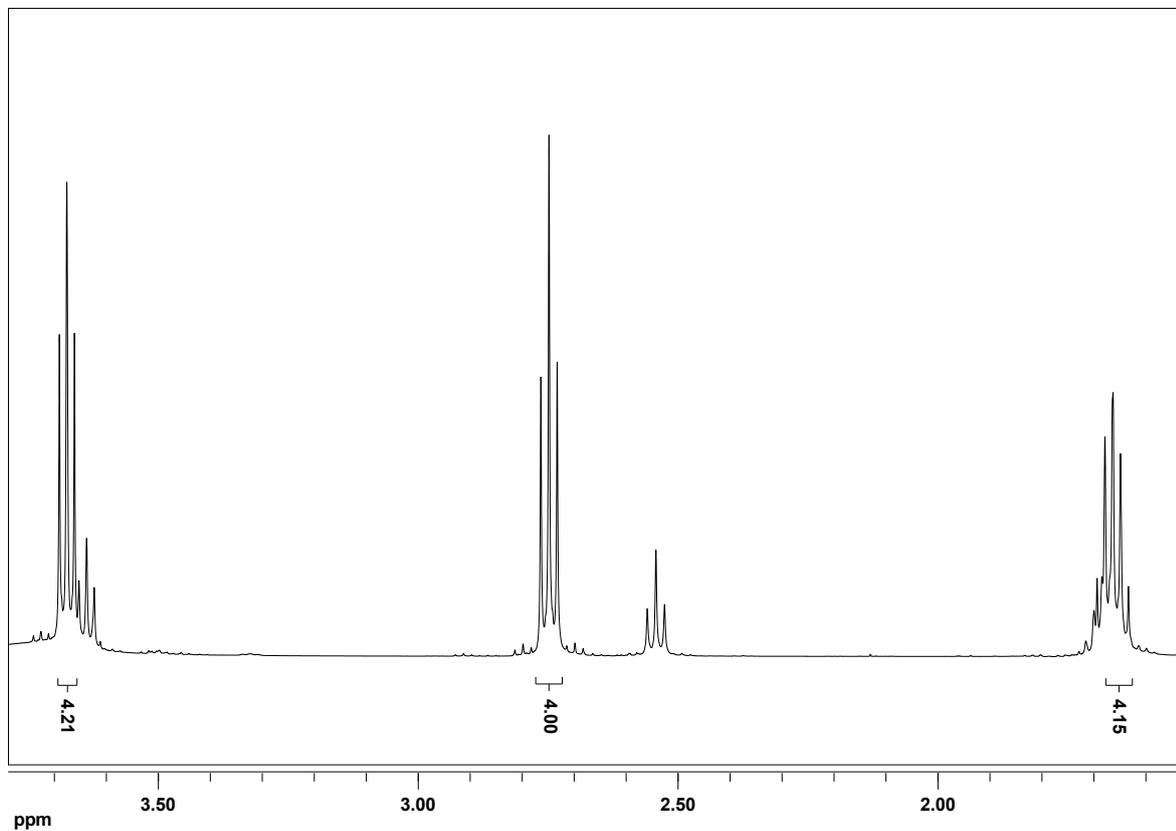


Abb. 4.28: ¹H-NMR Spektrum von Dipropanolamin (**80**).

4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

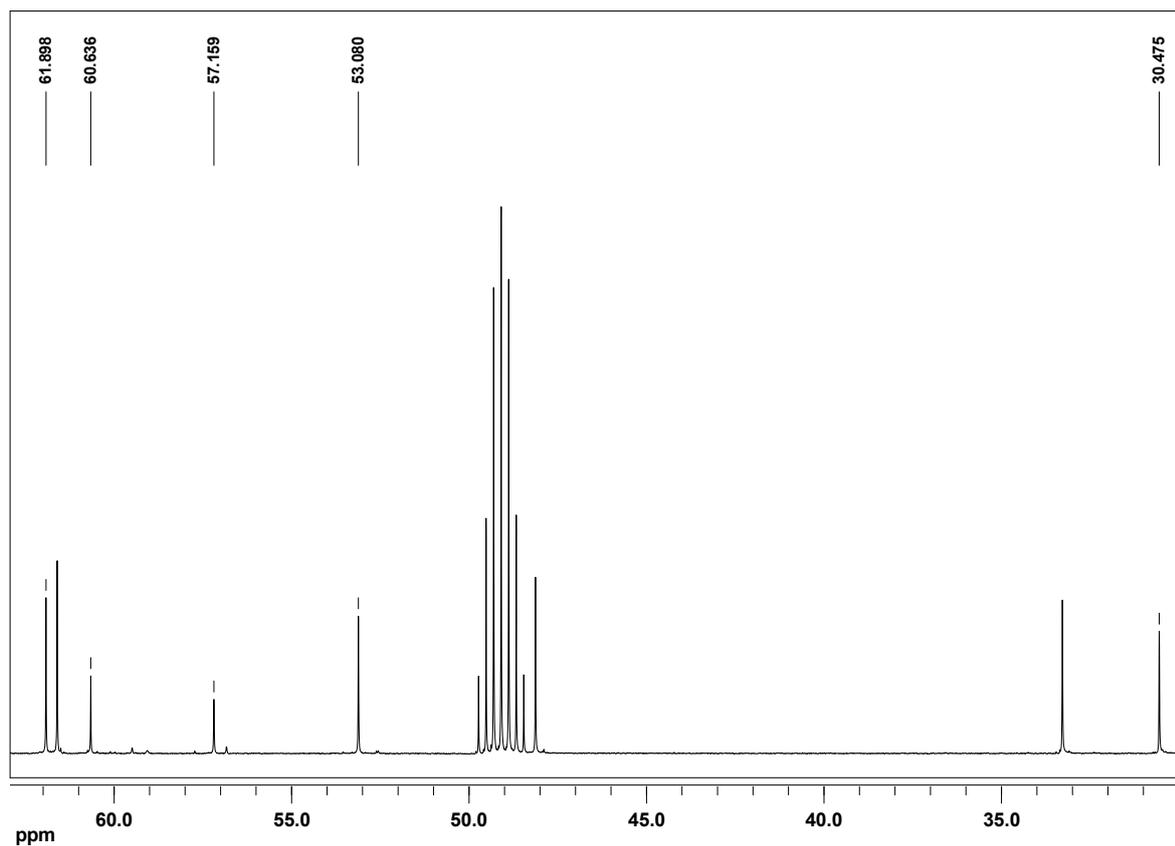


Abb. 4.29: ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von Di(3-hydroxypropyl)-2-hydroxy-*N*-ethylamin (**82**).

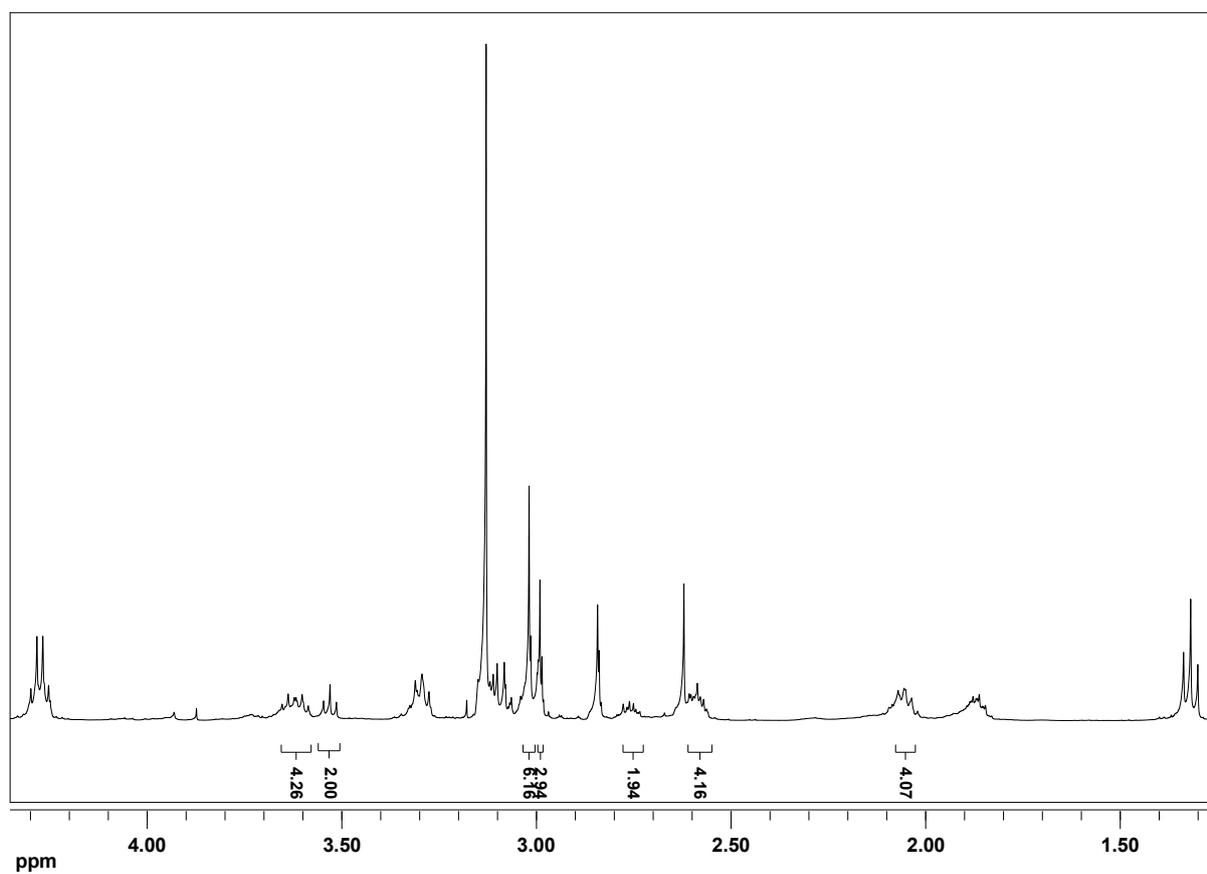


Abb. 4.30: ¹H-NMR Spektrum von Di(3-methansulfonylpropyl)-2-methansulfonyl-*N*-ethylamin (**83**).

Nichtsdestotrotz wurde Verbindung **83** einer Salzmetathese mit LiPPh₂ unterzogen, dies führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt **66**. Im ³¹P-NMR (Abb. 4.31) sind eine Vielzahl von Signalen zu sehen, wobei das Signal bei -39 ppm zu freiem Diphenylphosphin gehört. Der Ligand **66** könnte entstanden sein, da die Signale im negativen Bereich zum Teil zum Liganden **66** passen würden, aber eine Aufreinigung war nicht möglich. Die Signale im positiven Bereich kommen wahrscheinlich von quarternisierten Phosphinen, d. h. ein NP₃-Ligand mit zwei Propyl-verbrückten Phosphinen und einem Ethyl-verbrückten Phosphin lässt sich auch über diese Route nicht herstellen. Diese Kombination der Kettenlängen scheint zu Quarternisierungen der Phosphine zu führen, dies war auch schon bei der Route über das Säureamid **86** zu beobachten. Also lässt sich der Ligand prP₂NetP (**66**) über keine der zwei Routen darstellen.

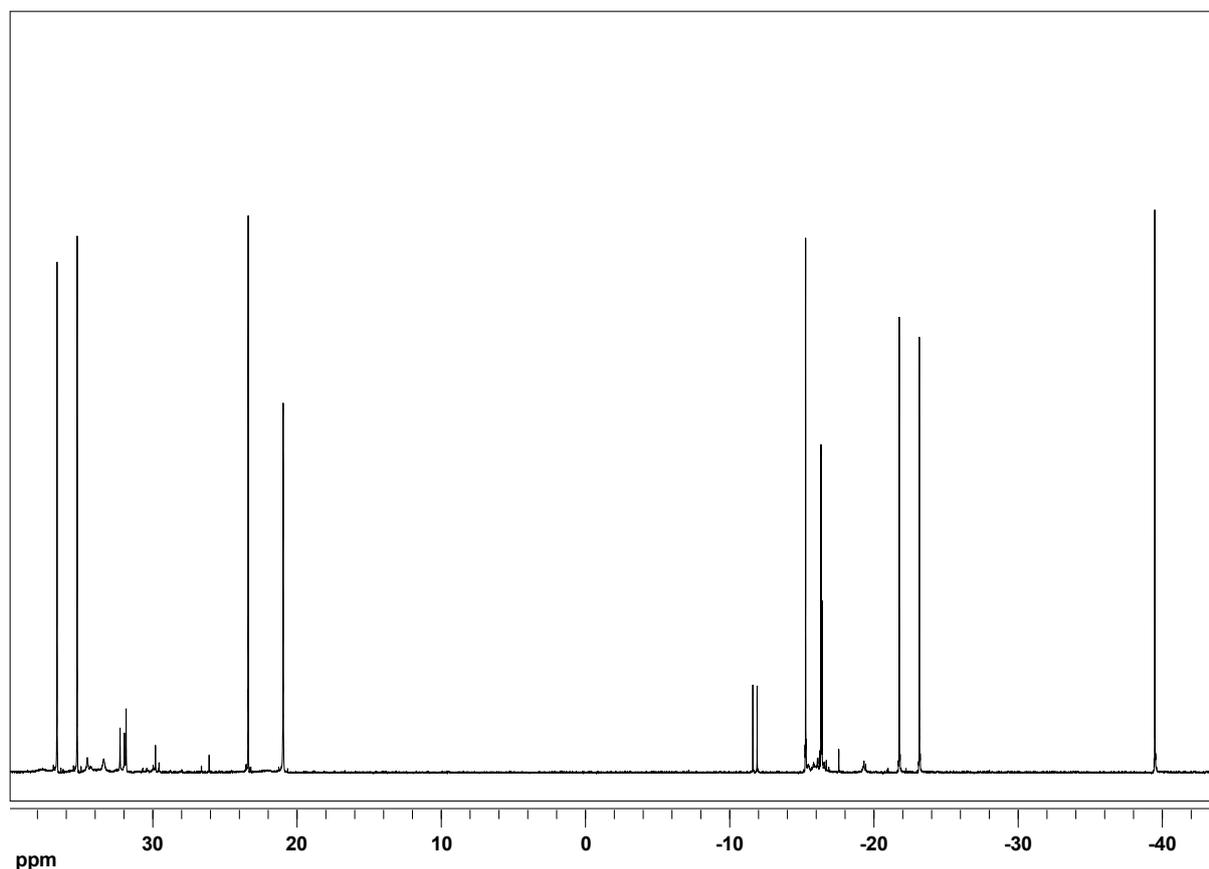


Abb. 4.31: ³¹P{¹H}-NMR von Di(3-diphenylphosphinopropyl)-2-diphenylphosphino-*N*-ethylamin (prP₂NetP) (**66**).

4.3.2.2. Synthese von Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (prPNetP₂) (67) und [Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (78)^[96]

Für die Synthese eines anderen unsymmetrischen Liganden prPNetP₂ (67), also zwei Ethyl-verbrückte Phosphine und ein Propyl-verbrücktes Phosphin, wurde von einer literaturbekannten Synthese ausgegangen. Dabei reagiert Diethanolamin (75) mit 3-Chloro-1-propanol (20) zu Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-*N*-propylamin (76).^[98] Im ¹H-NMR und im ¹³C-NMR Spektrum (Abb. 4.32) ist zu erkennen, dass eine Verunreinigung enthalten ist. Da eine weitere Aufreinigung nicht möglich war, wurde mit der Verbindung weiter gearbeitet.

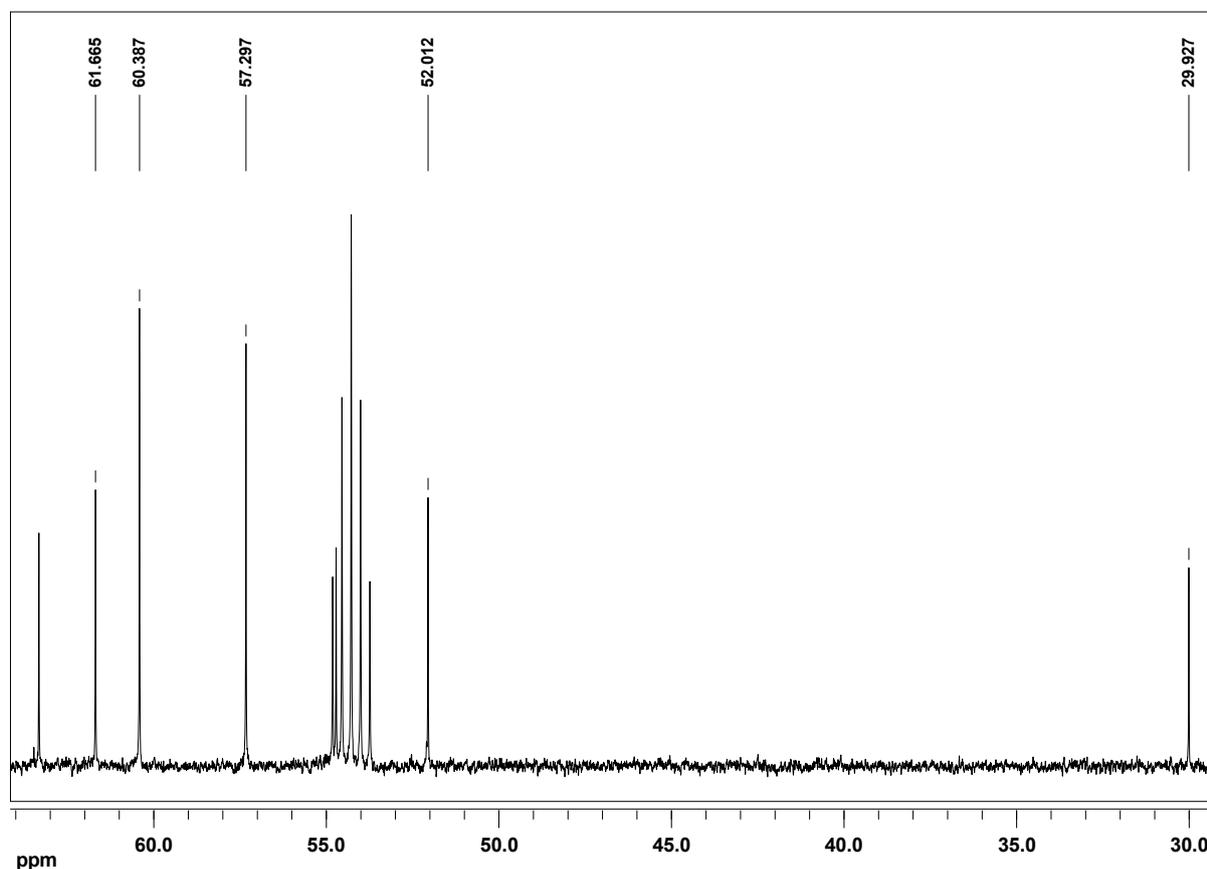


Abb. 4.32: ¹³C{¹H}-NMR von Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-*N*-propylamin (76).

Da die OH-Gruppen für eine weitere Umsetzung nicht reaktiv genug sind, wurde eine geeignete Abgangsgruppe benötigt. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung zum Trichlorido-Intermediat, dieses ist jedoch nicht ganz ungefährlich, da z. B. das Intermediat N(CH₂CH₂Cl)₃ ein Senfgasderivat und so eine Handhabung sehr schwierig ist. Daher wurde eine Route mit Methansulfonylchlorid gewählt, da das

Produkt **77** an der Luft gehandhabt werden kann. Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 4.33) ist eine vollständige Umsetzung zu sehen, aber auch die Verunreinigung ist noch vorhanden. Auch hier wurde das Gemisch weiter verwendet.

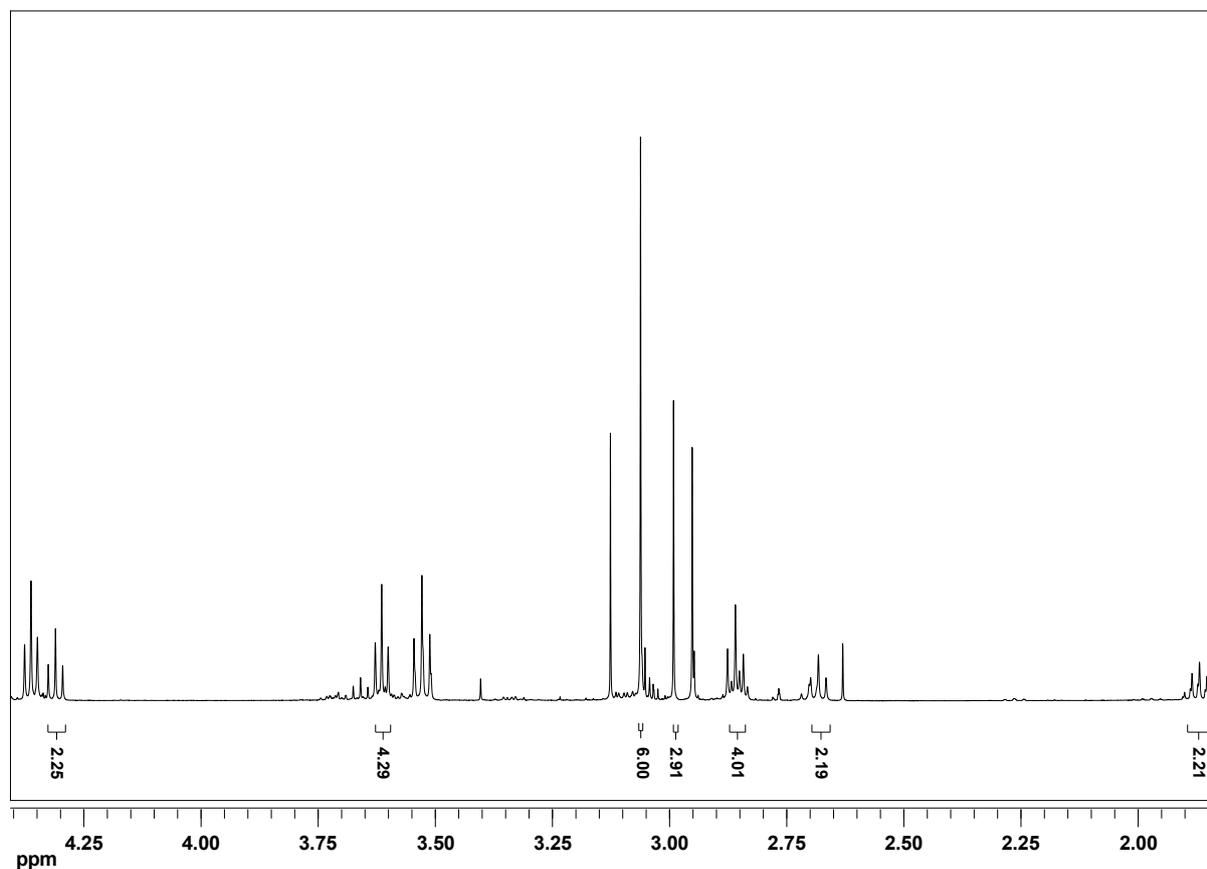


Abb. 4.33: ¹H-NMR von Di(2-methansulfonylethyl)-3-methansulfonyl-*N*-propylamin (**77**).

Nach der Umsetzung mit Lithiumdiphenylphosphid konnte das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Im ¹H-NMR (Abb. 4.34) sind keine Verunreinigungen zu erkennen und auch im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 4.35) sind nur zwei Signale bei -16.15 und -19.61 ppm für die zwei unterschiedlichen Phosphine zu sehen.

4. Molybdänkomplexe mit NP_3 -Liganden

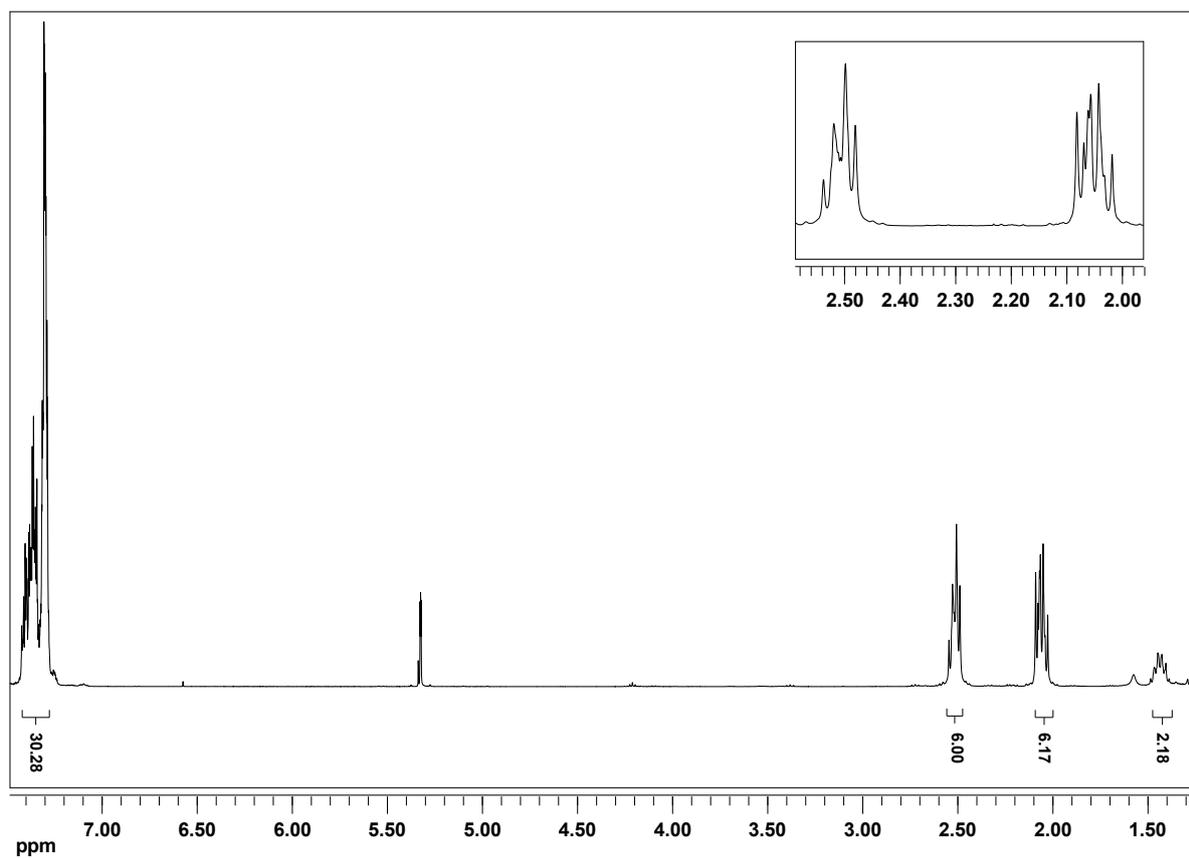


Abb. 4.34: ^1H -NMR von Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (**67**).

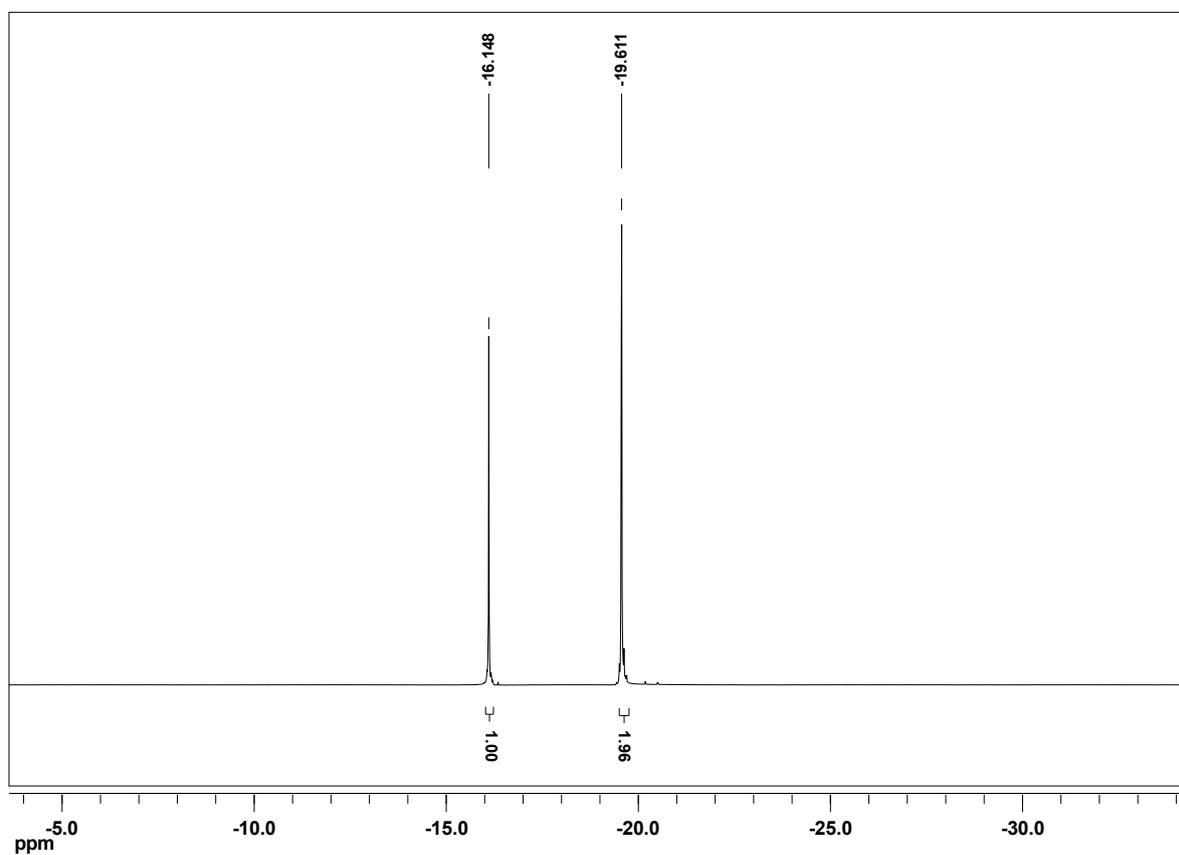


Abb. 4.35: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino-*N*-propylamin (**67**).

Der Ligand prPNetP₂ (**67**) wurde dann mit Mo(III)-Präkursoren [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, I) in einem Lösungsmittelgemisch von THF und CH₂Cl₂ und einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemp. umgesetzt. Für die Komplexe [MoX₃(prPNetP₂)] (X = Cl, I) sind zwei Isomere möglich, da zum einen zwei Ethyl-verbrückte Phosphine (*sym* Isomer) und zum anderen ein Propyl- und ein Ethyl-verbrücktes Phosphin (*asym* Isomer) koordinieren können. Für die Isomere der beiden Mo(III)-Komplexe wurden DFT-Rechnungen durchgeführt; die ergaben, dass es für beide Komplexe eine Bevorzugung zugunsten der *asym* Koordination gibt. Für den [MoCl₃(prPNetP₂)]-Komplex (**90**) ergibt sich eine Bevorzugung um 17 kcal/mol, während es bei dem [MoI₃(prPNetP₂)]-Komplex (**91**) (Abb. 4.36) eine von 8 kcal/mol ist.

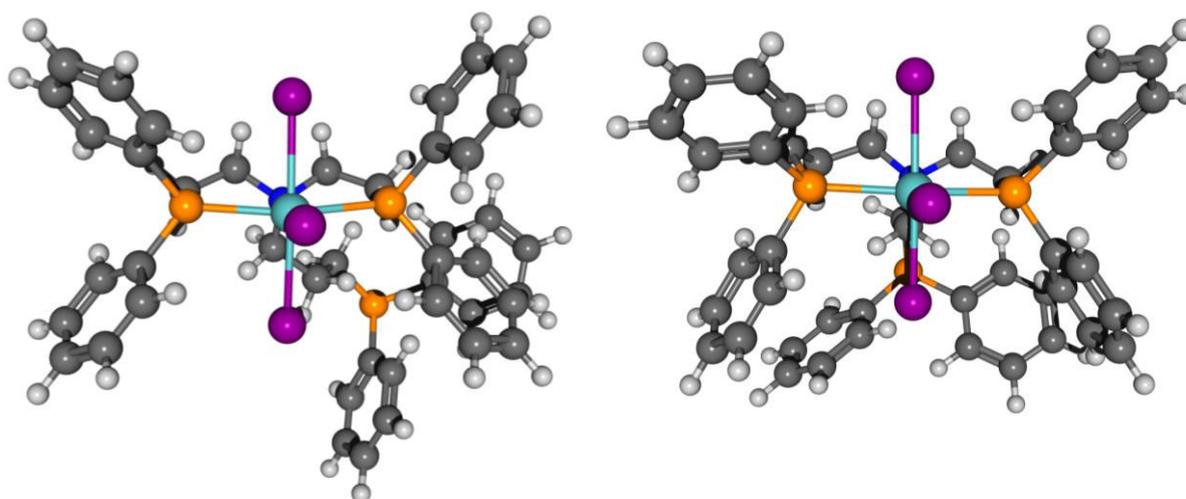


Abb. 4.36: Optimierte Strukturen der Isomere von [MoI₃(prPNetP₂)] (**91**) (links: **91a** (*sym*); rechts: **91b** (*asym*)).

Der Komplex [MoCl₃(prPNetP₂)] (**90**) wurde mittels EPR-Spektroskopie untersucht (Abb. 4.37), dabei wurde ein Muster erhalten, das möglicherweise für eine *sym.* und eine *asym.* Koordination sprechen könnte. Das EPR-Spektrum (Abb. 4.37) wurde ausgehend von einem Zweikomponentensystem mit einem Verhältnis von 1 : 1 simuliert. Es wurde für die Annahme, dass beide Isomere entstehen simuliert, da mindestens zwei Verbindungen enthalten sind. Die Simulation gibt teilweise die Struktur wieder, weicht aber zu stark ab, um eine konkrete Aussage bzgl. der Entstehung beider Isomere treffen zu können.

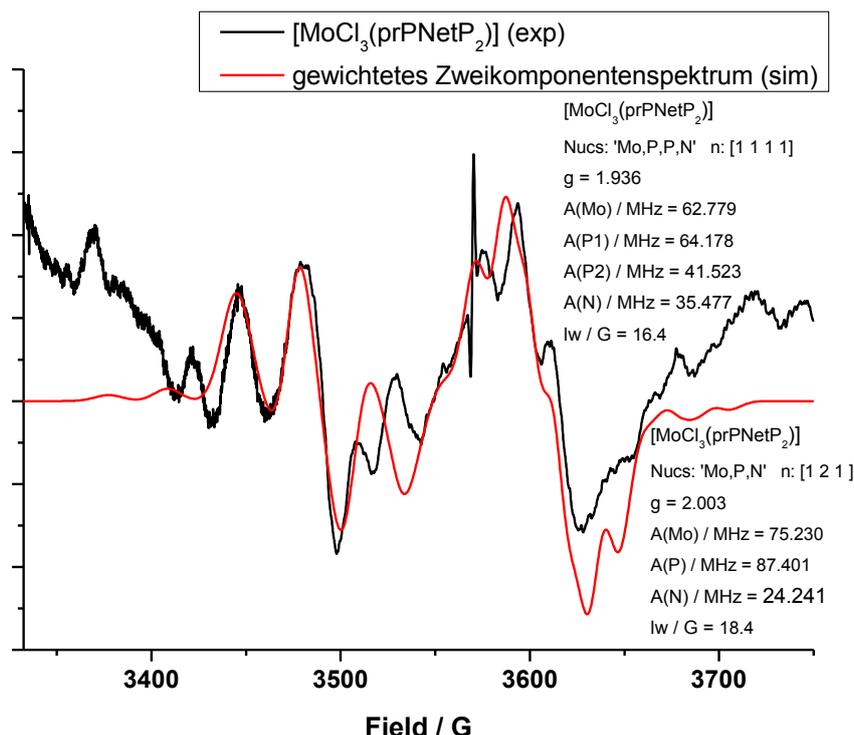


Abb. 4.37: EPR-Spektrum von [MoCl₃(prPNetP₂)] (**90**) (gemessen: schwarz; simuliert: rot; mit g-Werten, Hyperfeinkopplungskonstanten (A) und Linienbreite (lw) aus der Simulation).

Der Mo(0)-Komplex wurde durch die Reduktion der Mo(III)-Komplexe mit Natrium-Amalgam in THF unter Stickstoffatmosphäre erhalten. Das Lösungsmittel wurde nach 3 d im Stickstoffstrom entfernt, der Rückstand wurde dann in Benzol aufgenommen und filtriert. Der braune Bis(distickstoff)-Komplex **78** wurde durch die Zugabe von OEt₂ ausgefällt. Bis(distickstoff)-Komplexe mit NP₃-Liganden sollen laut Literatur sehr instabil sein und sich nach wenigen Stunden bei Raumtemp. zersetzen.^[94] Diese Beobachtung konnte auch bei dem hier hergestellten Komplex [Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (**78**) festgestellt werden, da im ³¹P-NMR Spektrum zwei Singulets bei -16.04 ppm und -19.47 ppm zu sehen sind, die freien Liganden **67** aufzeigen.

Im IR-Spektrum (Abb. 4.38) sind zwei N-N-Streckschwingungen zu beobachten, für die asym. bei 1991 cm⁻¹ und für die sym. bei 1925 cm⁻¹, dies spricht für die Bildung eines Bis(distickstoff)-Komplexes. Zur Unterstützung der Lage und zum Verständnis der unterschiedlichen Intensitäten der Banden wurden IR-Spektren (Abb. 4.38) berechnet. Die berechneten Spektren stimmen nicht so gut überein wie bei [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**), aber zeigen die Tendenz, dass die Banden zu höheren

Wellenzahlen verschoben sind, zudem zeigen sie ebenfalls unterschiedliche Intensitäten für die asym. und sym. Schwingung.

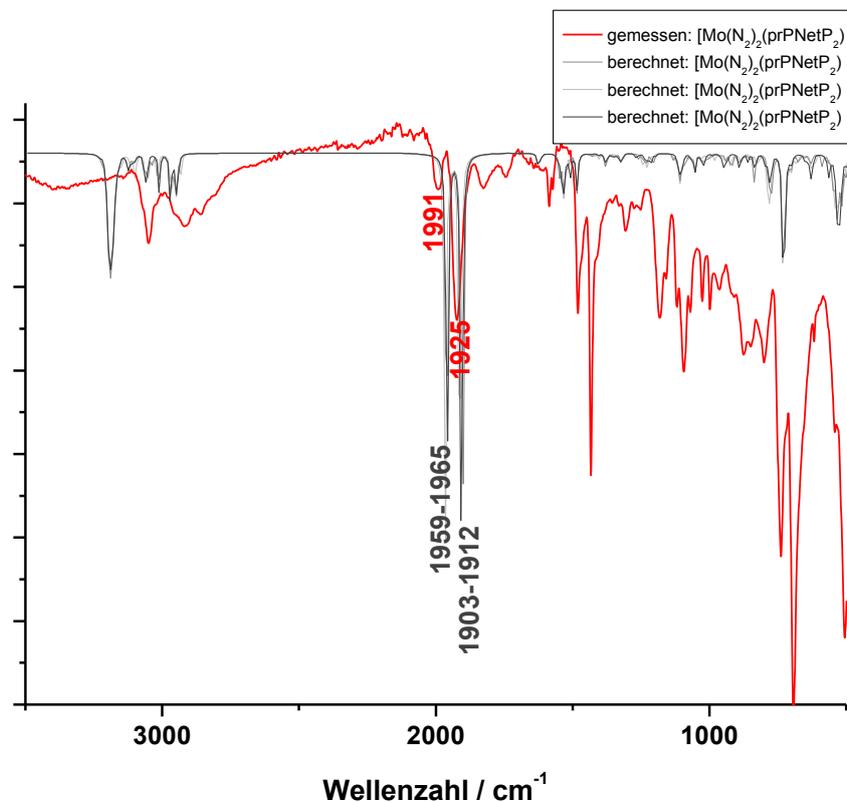


Abb. 4.38: IR-Spektrum (gemessen) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNetP}_2)]$ (**78**) (rot) und berechnete IR-Spektren von **78b**, **78c** und **78e** (grau).

Das ^{31}P -NMR Spektrum (Abb. 4.39) zeigt ebenfalls eine AMX-Signalstruktur wie für den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prNP}_3)]$ (**74**), aber es sind drei AMX-Muster zu finden: drei Triplets bei 56.11 bis 54.87 ppm (P_A) und jeweils drei doppelte Dubletts bei 42.94 bis 41.88 ppm (P_M) und bei 33.39 bis 33.58 ppm (P_X). Die Analyse der drei Teilspektren führte zu folgenden Kopplungskonstanten von $J_{AM}(\text{cis}) \cong 10$ Hz, $J_{AX}(\text{cis}) \cong 12$ Hz und $J_{MX}(\text{trans}) \cong 171$ Hz. Aus dem ^{31}P , ^{31}P -COSY (Abb 4.40) kann eine Zuordnung getroffen werden, welche Signale miteinander koppeln und somit zusammen gehören. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt zwei Isomere, die im gleichen Verhältnis vorliegen, während ein drittes Isomer nur zu 1/3 im Verhältnis zu den anderen beiden vorliegt. Die Kopplungskonstanten sind von allen drei Isomeren fast gleich. Aufgrund der großen *trans*-Kopplung im Vergleich zu **74** wird davon ausgegangen, dass eine Kombination von Ethyl- und Propyl-Verbrückung in der PNP-Ebene vorliegt, außerdem müsste eine Kombination von zwei Ethyl-verbrückten Phosphinen zu einer stark veränderten *trans*-Kopplung im Vergleich zu den anderen Isomeren führen.

4. Molybdänkomplexe mit NP₃-Liganden

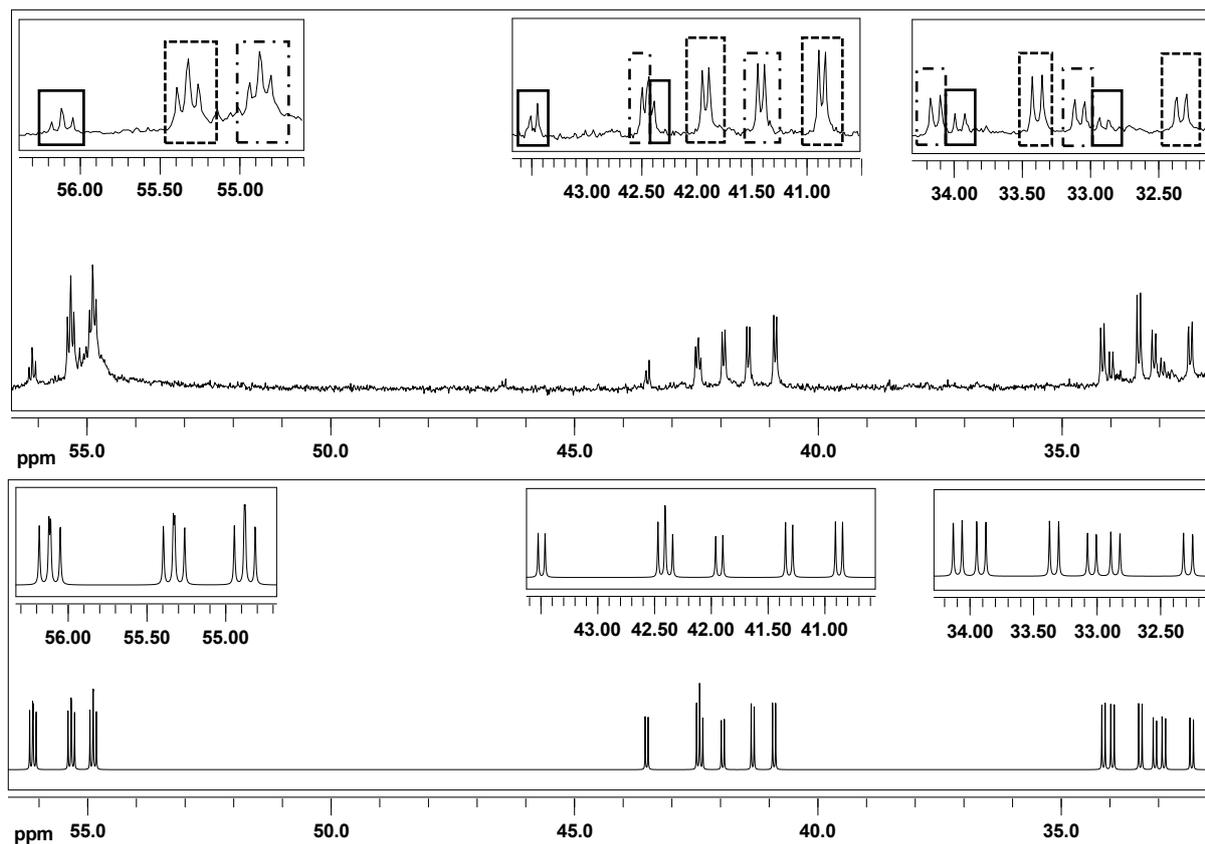


Abb. 4.39: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNetP}_2)]$ (**78**) (gemessen: oben, simuliert: unten) Die drei verschiedenen Rahmen (durchgezogen, gestrichelt und gestrichelt-gepunktet) zeigen die zusammengehörenden AMX-Teilspektren von den drei Isomeren.

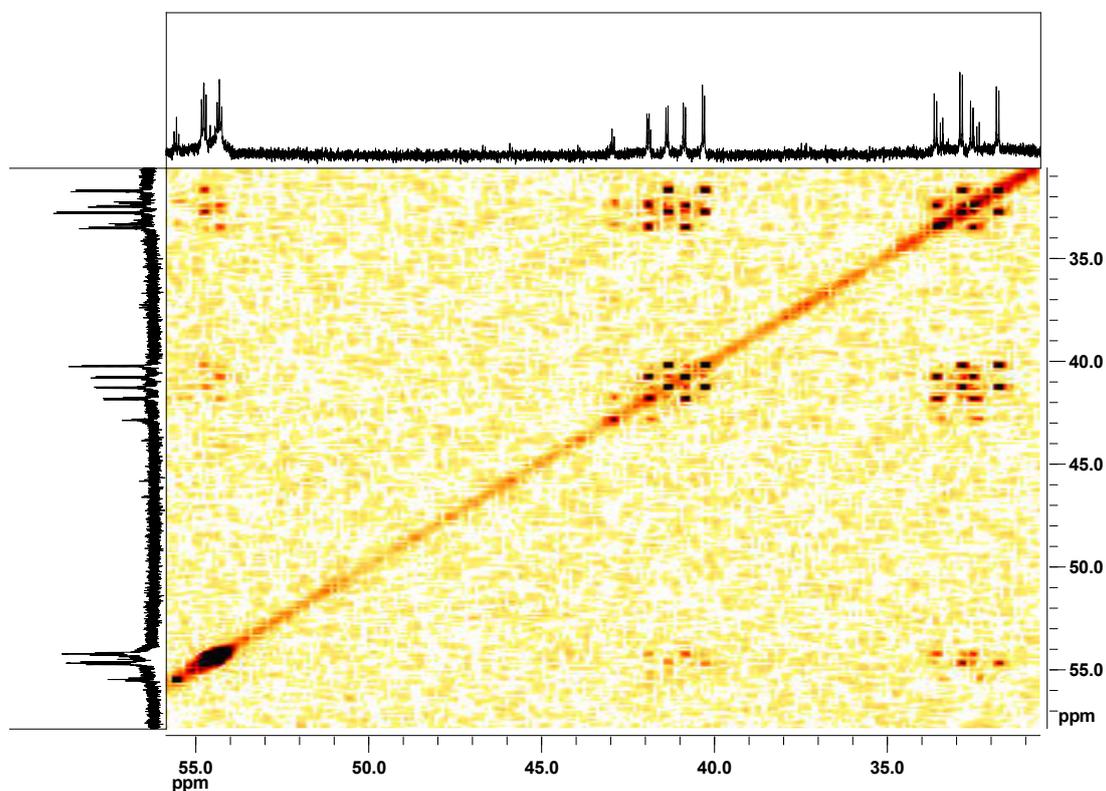


Abb. 4.40: ^{31}P , ^{31}P -COSY-NMR Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNetP}_2)]$ (**78**).

In Abb. 4.41 ist die optimierte Struktur von **78a**, mit den Ethyl-verbrückten Phosphinen *trans* zueinander in der PNP-Ebene, dargestellt, das *sym*-Isomer. Das *sym*-Isomer wird wahrscheinlich nicht entstehen, weil es schon auf der Mo(III)-Stufe (**91a**, *sym*) nicht gebildet wird, aufgrund dessen das **91a** um 8 kcal/mol energetisch benachteiligt ist. Das könnte auf einen kinetischen Einfluss der Mo(III)-Präkursoren auf die Produktverteilung bei den Mo(0)-Komplexen schließen lassen. Außerdem ist **78a** im Vergleich zu **78e**, um 2.53 kcal/mol schlechter, was ebenfalls dafür spricht das **78a** nicht entsteht.

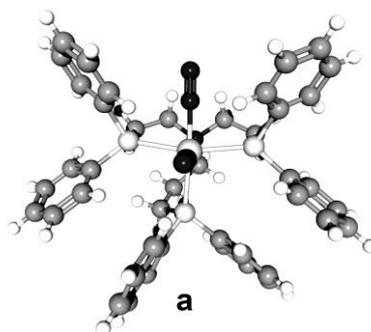


Abb. 4.41: Optimierte Struktur von dem Isomer *sym*-[Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (**78a**).

In Abb. 4.42 sind alle 8 Isomere dargestellt, die gebildet werden könnten, davon können aber nur **b-e** entstehen. Die Bildung der Isomere **f-i** ist sterisch nicht möglich, da die Ethylenbrücke aus der äquatorialen Ebene herausragt, so dass keine Mo-P-Bindung zustande kommt.

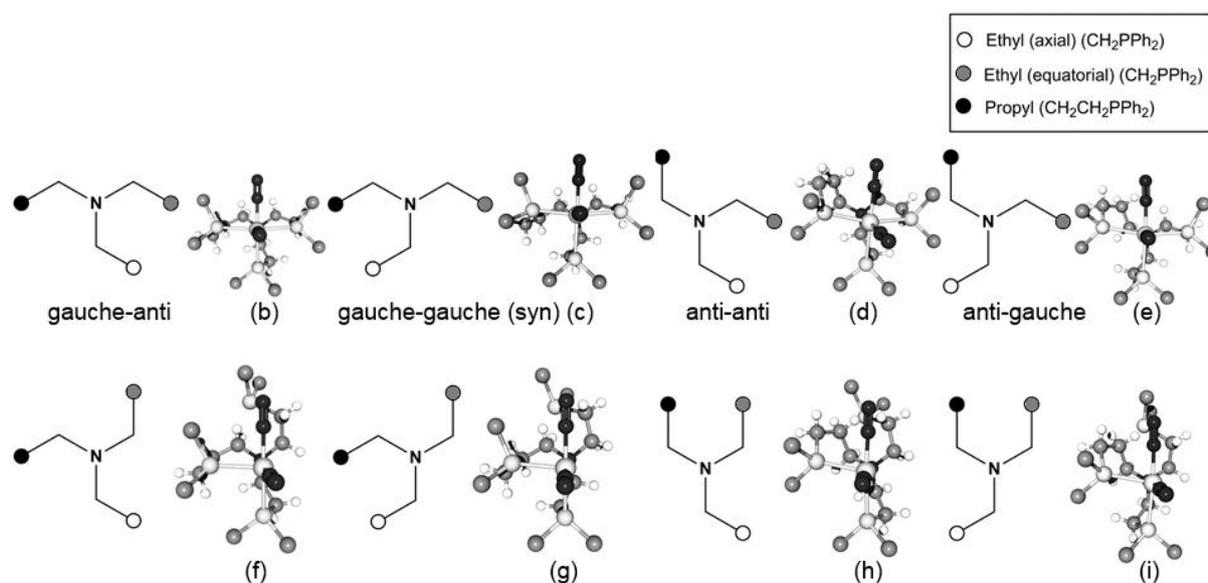


Abb. 4.42: Schematische Darstellung der vier möglichen Isomeren von [Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (**78b-e**) und der vier unmöglichen Isomeren (**f-i**).

In Abb. 4.43 sind die optimierten Strukturen der möglichen Isomere von *asym*-**78** abgebildet, **78b-e** sind außerdem mit den entsprechenden Konformationen, *gauche-anti*, *gauche-gauche (syn)*, *anti-anti* und *anti-gauche*, dargestellt. Die Konfigurationen wurden von *n*-Pentan abgeleitet.^[100] Um herauszufinden welche drei Isomere tatsächlich entstehen, wurden die relativen Energien von **78b-e** verglichen. Dabei ist das Isomer **78e** (0 kcal/mol) energetisch am günstigsten, für **78b** wird eine Energie von +0.28 kcal/mol, für **78c** eine von +2.22 kcal/mol und für **78d** eine von +3.94 kcal/mol erhalten. Somit wird davon ausgegangen das **78d** nicht gebildet wird, aber eine definitive Aussage kann aufgrund dieser Ergebnisse nicht getroffen werden.

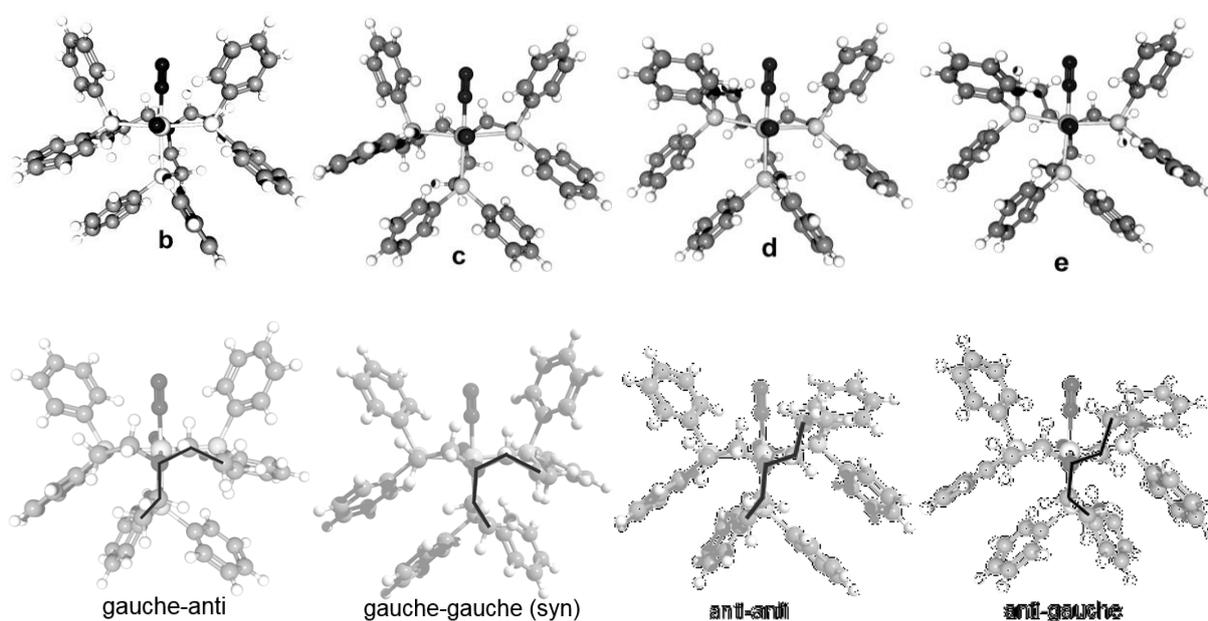


Abb. 4.43: Optimierte Strukturen von vier möglichen Isomeren von *asym*-[Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (*asym*-**78**) (oben: Vorderansicht von **78b-e**; unten: Rückansicht mit Kennzeichnung der Konformation).

In Tab. 4.1 sind noch einmal alle gemessenen und berechneten N-N-Streckschwingungen für die in diesem Kapitel hergestellten Bis(distickstoff)-Komplexe und für den literaturbekannten [Mo(N₂)₂(NP₃)]-Komplex (**69**)^[91, 94] zusammengefasst. Für die neuen Komplexe **74** und **78** kann eine moderate Aktivierung von N₂ beobachtet werden. Dabei ist festzustellen, dass die Rechnung für **74** gut mit dem gemessenen übereinstimmt, während für **78**, die berechneten Schwingungen kleinere Wellenzahlen voraussagen, aber von der Tendenz höhere

als für **74**. Die N-N-Streckschwingungen für **74** und **78** unterscheiden sich bei den gemessenen Werten, um $\sim 20 - 40 \text{ cm}^{-1}$, bei den berechneten aber nur um $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$.

Für **78a-e** werden aber ähnliche Wellenzahlen berechnet wie für **69**. Die berechneten Werte für [Mo(N₂)₂(NP₃)] (**69**) stimmen aber auch nicht besonders gut mit den gemessenen von Fernández-Trujillo *et al.*^[94] und George *et al.*^[91] überein, wobei schon erstaunlich ist das beide unterschiedliche Wellenzahlen für denselben Komplex erhalten.

Tab. 4.1: Gemessene und berechnete N-N-Streckschwingungen für mehrere Bis(distickstoff)-Komplexe mit NP₃ Liganden.

Komplex	ν_s / cm^{-1} gemessen	$\nu_{as} / \text{cm}^{-1}$ gemessen	ν_s / cm^{-1} berechnet	$\nu_{as} / \text{cm}^{-1}$ berechnet
74	1950	1904	1948	1896
78a	1991	1925	1962	1907
78b			1960	1903
78c			1965	1912
78d			1957	1908
78e			1959	1906
69 ^[94]	1970	1898	1963	1917
69 ^[91]	1990	1900		

4.4. Zusammenfassung

Die Synthese eines NP₃-Liganden ausgehend von Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin (**12**) führte anscheinend zum Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amido-3-chloropropan-1-on Liganden (**85**), wie an der C=O-Schwingung im IR-Spektrum zu erkennen ist. Im ¹³C-NMR ist das Amid-Signal zwischen 173-174 ppm zu sehen. Das Spektrum zeigt aber starke Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten und eine genaue Auswertung unmöglich machten. Die Reaktionsbedingungen müssen noch verbessert und eine geeignete Aufreinigung gefunden werden.

Ausgehend von dem literaturbekannten Liganden N(CH₂CH₂PPh₂)₃ (NP₃) (**68**) sollten die Ketten um je eine CH₂-Gruppe erweitert werden. Dieses Projekt wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von Mareike Schleupner bearbeitet, aber im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelt, verbessert und zu Ende geführt. Der prNP₃-Ligand (**65**) wurde ausgehend von dem Liganden prPNHP (**7**) aufgebaut und mit dem Säurechlorid 3-Chloropropionylchlorid (**71**) zum Amid **72** umgesetzt. Es konnte eine sehr hohe Reinheit erzielt werden, wie der EA zu entnehmen ist. Auch die Salzmetathese mit LiPPh₂ führte zum gewünschten Produkt **73**. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie nach der Reduktion mit LiAlH₄ führte zu einer sehr hohen Reinheit des Zielliganden prNP₃ (**65**), was an der EA zu erkennen ist. Der prNP₃-Ligand (**65**) wurde mit den Molybdänpräkursoren [MoX₃(thf)₃] (X = Cl, I) umgesetzt, die EA zeigen im C-Wert eine Abweichung von 0.4-2 %. Es wurde auch kein auswertbares EPR-Spektrum erhalten, so dass keine Aussage über die Struktur der Mo(III)-Komplexe getroffen werden kann. Die Natrium-Amalgam-Reduktion führte zu einem Bis(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)₂(prNP₃)] (**74**), der im ³¹P-NMR eine AMX-Signalstruktur zeigt. Im Vergleich zum [Mo(N₂)₂(NP₃)]-Komplex (**69**) sind die äquatorialen Phosphine des [Mo(N₂)₂(prNP₃)]-Komplexes (**74**) inäquivalent, d. h., es scheint einen erheblichen Unterschied zwischen Ethyl- und Propyl-Gruppen zu geben, so dass es zu einer unterschiedlichen Aufspaltung im ³¹P-NMR kommt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten unsymmetrische NP₃-Liganden hergestellt werden. Dazu sollte über die gleiche Route, wie beim prNP₃ (**65**), ein

Ligand mit zwei Propyl-verbrückten Phosphinen und einem Ethyl-verbrückten Phosphin hergestellt werden. Die Reaktion des Hydrochlorids **24** mit Chloracetylchlorid (**87**) führte zu einem Gemisch aus verschiedenen Verbindungen. Eine andere Route zur Herstellung des prP₂NetP-Liganden (**66**) ging von Dipropanolamin (**80**) aus und wurde mit 2-Chlorethanol (**81**) umgesetzt. Als nächstes wurde das Trimesylat **83** hergestellt. Die Salzmetathese mit LiPPh₂ führte nicht zum gewünschten Produkt **66**. Der Ligand prP₂NetP (**66**) lässt sich über keine der beiden Routen herstellen. Es scheint, dass dieses Liganden-Design immer zu Quarternisierungen der Phosphine führt.

Eine andere Variante eines unsymmetrischen NP₃-Liganden sollte aus zwei Ethyl-verbrückten Phosphinen und einem Propyl-verbrückten Phosphin bestehen. Der prPNetP₂-Ligand (**67**) wurde ausgehend von Diethanolamin (**75**) mit 3-Chloro-1-propanol (**20**) hergestellt. Die literaturbekannte Synthese von Di(2-hydroxyethyl)-3-hydroxy-*N*-propylamin (**76**) konnte erfolgreich durchgeführt werden, jedoch mit einer geringen Verunreinigung an Edukt.^[97] Der Ligand **76** wurde mit Methansulfonylchlorid zum Trimesylat **77** umgesetzt. Die Salzmetathese mit LiPPh₂ führte zum gewünschten neuen Liganden prPNetP₂ (**67**). Die Mo(III)-Komplexe [MoX₃(prPNetP₂)] (X = Cl, I) zeigen eine Abweichung von 0.4-2 % im C-Wert der EA, außerdem wurde für [MoCl₃(prPNetP₂)] ein interessantes EPR-Spektrum erhalten. Es scheinen zwei Verbindungen vorhanden zu sein, aber es kann nicht genau gesagt werden, um welche es sich handelt. Durch die Natrium-Amalgam-Reduktion ließen sich drei Bis(distickstoff)-Komplexe erhalten. Alle drei Isomere zeigen im ³¹P-NMR ein AMX-Muster. Dabei handelt es sich um drei der vier möglichen Isomere von *asym*-[Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (*asym-78*) mit der Konformation *anti-gauche* (**78e**), *gauche-anti* (**78b**) und *gauche-gauche* (*syn*) (**78c**). Das Fehlen von *sym*-[Mo(N₂)₂(prPNetP₂)] (**78a**) deutet auf einen kinetischen Einfluss der Mo(III)-Komplexe auf die Produktbildung bei der Natrium-Amalgam-Route zur Herstellung von Mo(0)-Komplexen hin.

5. Molybdänkomplexe mit NP_4 -Liganden

In diesem Kapitel soll das eigentliche Ziel dieser Arbeit vorgestellt werden, die Synthese eines NP_4 -Liganden. Ein solcher Pentapodligand könnte alle Probleme des Chatt-Zyklus gleichzeitig beseitigen, da er zum einen die *trans*-Position zum N_2 -Liganden absättigen und zum anderen für eine Stabilisierung bei höheren Oxidationsstufen sorgen könnte.

Gerald Stephan hat in seiner Doktorarbeit bereits einen NP_4 -Liganden hergestellt,^[102] dabei diente der $\text{py}(\text{PPh}_2)_4$ -Ligand (**94**) (Abb. 5.1) von Grohmann *et al.* als Vorbild. Dieser Ligand **94** wurde mit $\text{Ni}(\text{II})$ - und $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindungen umgesetzt^[103, 104, 105] und etwas später auch mit PMe_2 -Gruppen hergestellt ($\text{py}(\text{PPMe}_2)_4$) und ebenfalls mit Ni und Co ,^[104, 105] aber auch mit $\text{Fe}(\text{II})$ umgesetzt.^[106]

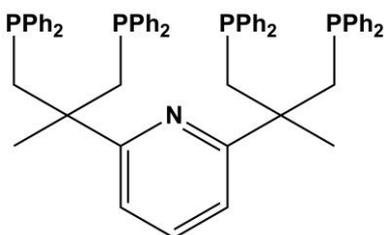


Abb. 5.1: Der $\text{py}(\text{PPh}_2)_4$ -Ligand (**94**) von Grohmann *et al.*.^[103]

Gerald Stephan hat eine diazaanaloge Verbindung zum $\text{py}(\text{PPh}_2)_4$ -Liganden synthetisiert. Von diesem pyN_2P_4 -Liganden wurde sich zum einen versprochen, dass er als fünfzähliger Ligand bindet und damit die *trans*-Position zum N_2 -Liganden absättigt.^[102] Zum anderen sollte durch die Einführung protonierbarer Gruppen (basische Gruppen) eine sekundäre Protonierung des Systems möglich sein, die das Reduktionspotential zu weniger negativen Werten verschiebt, wodurch NNH_x und NH_x -Zwischenprodukte des Chatt-Zyklus leichter zu reduzieren sein sollten.^[64] Der gewünschte Mono(distickstoff)-Komplex **95** (Abb. 5.2) konnte aber nicht erhalten werden.

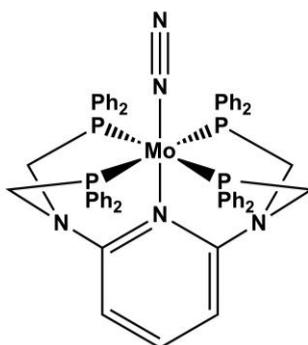
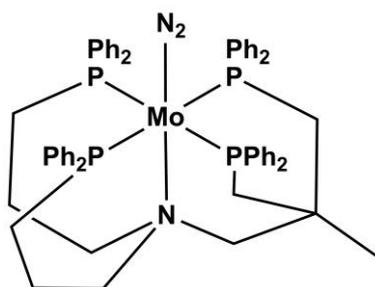


Abb. 5.2: [MoN₂(pyN₂P₄)]-Komplex (**95**).^[102]

Über die Route mit der Mo(III)-pyN₂P₄-Vorstufe konnten N₂-haltige Verbindungen isoliert werden, diese zeigten im IR und Raman aber zwei N-N-Banden, was auf Bis(distickstoff)-Komplexe hindeutet. Aber auch im ³¹P-NMR war zu sehen, dass der mehrzählige pyN₂P₄-Ligand verbrückend koordinieren muss. Es scheinen sich polymere Verbindungen zu bilden.^[102]

Ausgehend von diesen Ergebnissen hat auch Jan Kraher in seiner Doktorarbeit einen NP₄-Liganden hergestellt.^[74] Dieser P₂NP₂-Ligand besteht aus einem linearen NP₂-Teil (Trident-Teil), der aus dem prPNHP-Liganden (**7**) aufgebaut wird und einem Tripod-Teil, der ausgehend von 3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) synthetisiert wird. Auch dieser Ligand sollte fünfzählig an Molybdän koordinieren und es sollte ein Mono(distickstoff)-Komplex **97** mit vier Arylphosphinen (Abb. 5.3) erhalten werden. Von dem Tripod-Teil wurde sich erhofft, dass er auf Mo(III)-Stufe schon *facial* koordiniert und dass durch die Reduktion zum Mo(0)-Komplex nur die anderen beiden Diphenylphosphinarme binden müssen. Aber auch hier konnte der Mono(distickstoff)-Komplex **97** nicht erhalten werden, stattdessen wurden die gleichen spektroskopischen Ergebnisse wie bei Gerald Stephan beobachtet, d. h. die Schwingungsspektroskopie und das ³¹P-NMR deuteten wieder auf ein Gemisch aus mehreren verschiedenen Komplexen oder ein Koordinationspolymer hin.^[74] Es scheint also grundsätzlich problematisch zu sein polydentate Phosphinliganden unter reduktiven Bedingungen an Mo(0)-Zentren zu koordinieren.

Abb. 5.3: [MoN₂(P₂NP₂)]-Komplex (**97**).^[74]

Als Vorbild für den in dieser Arbeit herzustellen Pentapodliganden diene der P₂NP₂-Ligand von Jan Kraemer.^[74] Es werden in diesem Kapitel zwei verschiedene Syntheserouten vorgestellt, da im Laufe dieser Arbeit zwei verschiedene Ansätze für die Synthese der Pentapodliganden erarbeitet wurden. Die erste Route wurde gewählt um Boran-geschützte Phosphine an das Molybdän zu koordinieren. Es wurde aber festgestellt, dass sich Boran-geschützte Phosphine am Komplex nicht mehr entschützen lassen. Diese Route sollte aber weiter verwendet werden, um Alkylphosphine in den Liganden einzuführen, jedoch konnten die OH-Gruppen des Tripod-Teils nicht in eine geeignete Abgangsgruppe überführt werden. Deshalb wurde eine zweite von Jan Kraemer entwickelte Route verwendet, ausgehend von der 3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) und pPNHP (**7**). Bei dieser Route ist aber die Reduktion vom Amid zum Amin ein unsicherer Faktor, weshalb auch die erste Route ausprobiert wurde. Eine weitere Unsicherheit ist, wie der Ligand an die Mo(III)-Präkursoren koordiniert. Es wird davon ausgegangen, dass der Tripod-Teil mit den Alkylphosphinen auf Mo(III)-Stufe *facial* bindet. Aber es könnte auch der Trident-Teil mit den Arylphosphinen binden, da er *meridional* koordinieren und damit eher den Mo(III)-Präkursoren entsprechen würde, diese liegen nämlich bevorzugt *mer* vor, da eine *fac*-Geometrie zu Dimeren führt.^[107, 108]

Auch durchgeführte DFT-Rechnungen ergaben kein aussagekräftiges Ergebnis. Die beiden gerechneten optimierten Strukturen (Abb. 5.4) zeigten nur einen Unterschied von 7.25 kcal/mol zugunsten des Mo(III)-Komplexes mit dem koordinierten Tripod-Teil. Der Unterschied ist jedoch so gering, dass beide Verbindungen möglich sind.

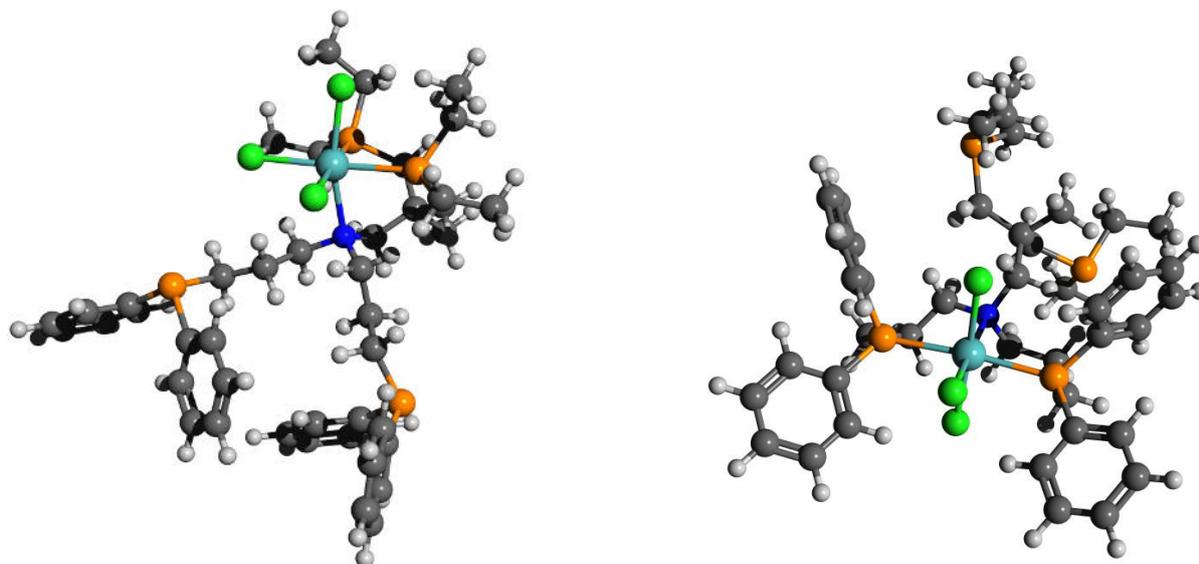
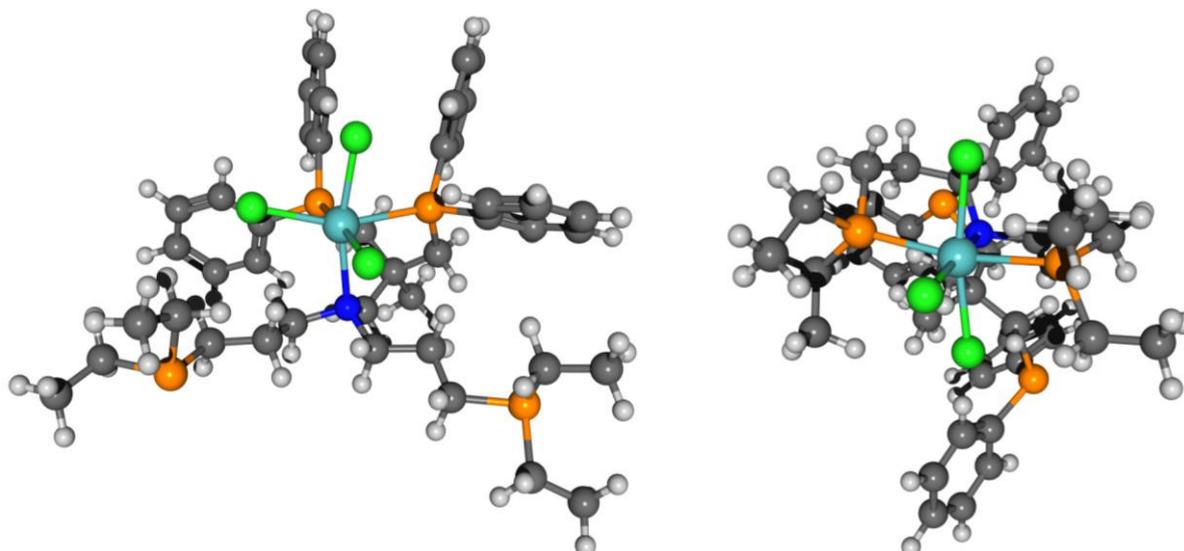


Abb. 5.4: Geometrie Optimierungen von der *fac*- und *mer*-Struktur von $[\text{MoCl}_3\{(\text{PEt}_2)_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**98**).

Die Mo(III)-Komplexe für den Pentapod mit den Alkylphosphinen am Trident-Teil wurden ebenfalls gerechnet (Abb. 5.5). In Tab 5.1 sind die Energien der vier Mo(III)-Komplexe im Vergleich aufgeführt, dabei zeigte sich, dass die *fac*-Struktur mit den Alkylphosphinen am Tripod-Teil energetisch am günstigsten ist. Aus chemischer Sicht wäre eigentlich die Vermutung, dass der *mer*-Komplex mit den PEt₂-Gruppen am Trident-Teil am günstigsten ist, dieser ist aber um 3.83 kcal/mol schlechter. Aufgrund der Bevorzugung der *mer*-Geometrie auf der Mo(III)-Stufe mit den bewährten Mo(III)-Präkursoren und der besseren Koordination der Alkylphosphine könnten die Ergebnisse der DFT-Rechnungen hier falsch sein bzw. vielleicht auch gleich gut sein. Wahrscheinlich werden die Mo(0)-Komplexe über diese Zwischenstufe gar nicht hergestellt, da diese bis jetzt immer zu Koordinationspolymeren führt.

Abb. 5.5: Geometrie Optimierungen von der *fac*- und *mer*-Struktur von [MoCl₃{(PPh₂)₂N(PEt₂)₂}] (**99**).Tab. 5.1: Vergleich der quantenchemischen Rechnungen für die *fac*- und *mer*-Komplexe von **98** und **99**.

Mo(III)-Komplex	E+ZPE	E+ZPE	ΔE
	(Hartree)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<i>fac</i> - 98	-4542.766805	-2850629.19	-
<i>mer</i> - 98	-4542.755253	-2850621.94	7.25
<i>fac</i> - 99	-4542.760705	-2850625.36	3.83
<i>mer</i> - 99	-4542.747563	-2850617.11	12.07

Es wurden auch die Mo(0)-Komplexe für beide Ligandentypen berechnet (Abb. 5.6). In Tab. 5.2 sind die Energien gegenüber gestellt. Die Energien unterscheiden sich um 5.1 kcal/mol zugunsten des Mo(0)-Komplexes **100** mit den Alkylphosphinen am Tripod-Teil.



Abb. 5.6: Optimierte Strukturen von dem Mo(0)-Komplex **100** mit PEt₂-Gruppen am Tripod-Teil und von dem Mo(0)-Komplex **101** mit PEt₂-Gruppen am Trident-Teil.

Tab. 5.2: Vergleich der quantenchemischen Rechnungen für die Mo(0)-Komplexe **100** und **101**.

Mo(0)-Komplex	E+ZPE (Hartree)	E+ZPE (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
100	-3271.463071	-2052874.05	-
101	-3271.454998	-2052868.99	5.07

5.1. Synthesepanung

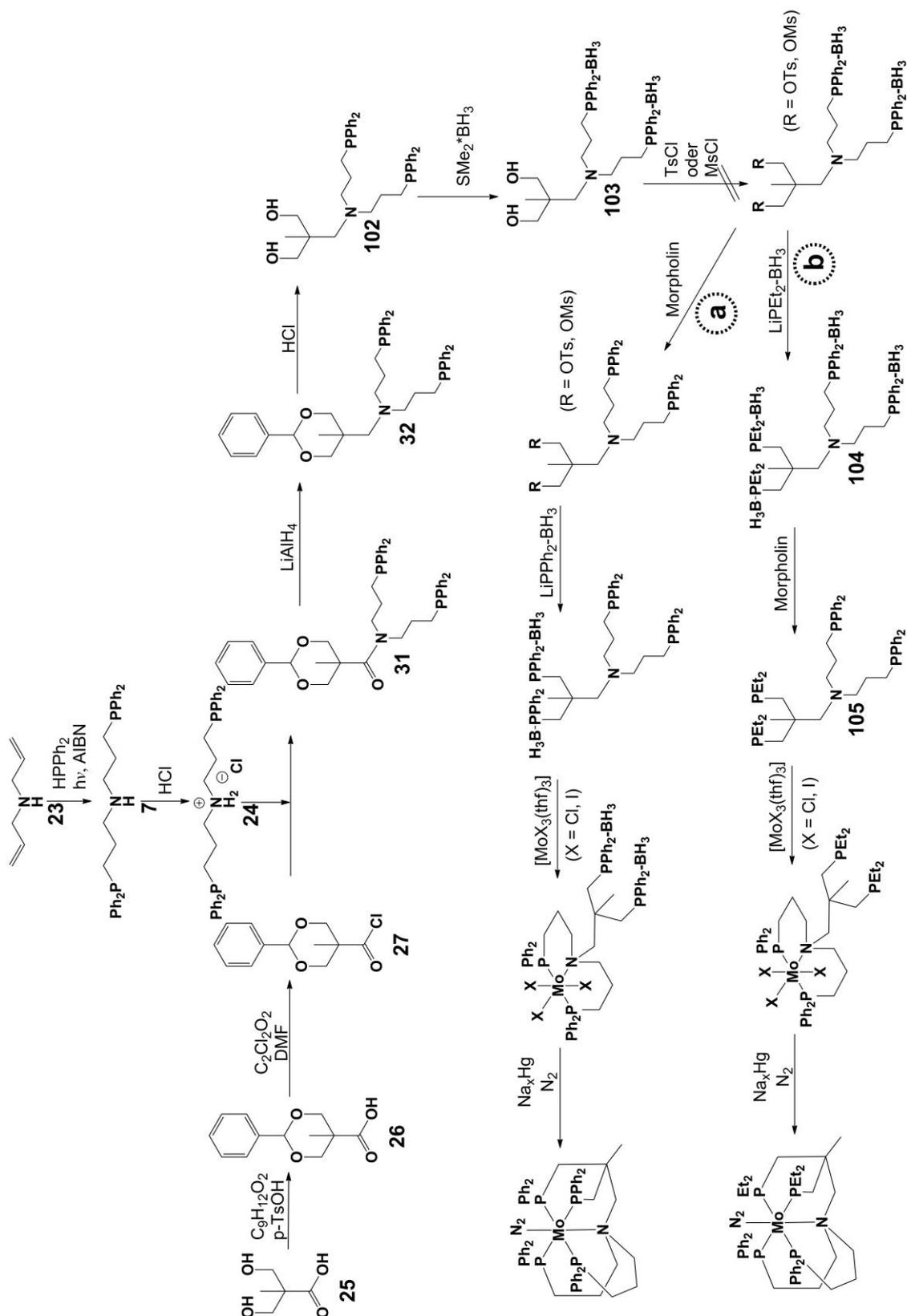


Abb. 5.7: Syntheschema I zur Darstellung von zwei Pentapodliganden und den entsprechenden Mo(0)-Komplexen.

In Abb. 5.7 ist ein Syntheschema mit zwei verschiedenen Wegen zur Darstellung eines Pentapodliganden, dessen Untersuchung das eigentliche Ziel dieser Arbeit war, gezeigt.

Beide Syntheserouten gehen von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**), die mit Benzaldehyddimethylacetal (**37**) geschützt wird, als Edukt aus. Benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propionsäure (**26**) wird mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid **27** umgesetzt und reagiert dann mit prPNHP·HCl (**24**), das durch Radikalreaktion aus Diallylamin (**23**) und anschließender Umsetzung mit HCl erhalten wird, zum Amid **31**. Der nächste Schritt ist die Reduktion der Amidfunktion mit LiAlH₄ zum Amin **32**. Danach wird mit HCl entschützt. Da die Überführung der OH-Gruppen in eine geeignete Abgangsgruppe die Phosphine angreifen würde, wird *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**102**) mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt, um die Phosphine zu schützen. Die Reaktionen des Liganden **103** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid und Methansulfonylchlorid führten nicht zum gewünschten Produkt. Ausgehend von diesen Synthesen hätten sich zwei Routen ergeben, zum einen die Synthese eines Pentapodliganden mit zwei geschützten Diphenylphosphingruppen am Tripod-Teil. Diese Route a wurde aber während der Arbeit verworfen, da die Boran-Gruppen nicht am Komplex hätten entfernt werden können. Zum anderen die Synthese eines Pentapodliganden mit zwei Alkylphosphinen am Tripod-Teil. Dieser *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin Ligand (**105**) scheint vielversprechend für die Synthese eines Molybdän-Mono(distickstoff)-Komplexes zu sein. Aber auch Route b konnte nicht verwirklicht werden, aufgrund der fehlenden Überführbarkeit der OH-Gruppen in eine geeignete Abgangsgruppe.

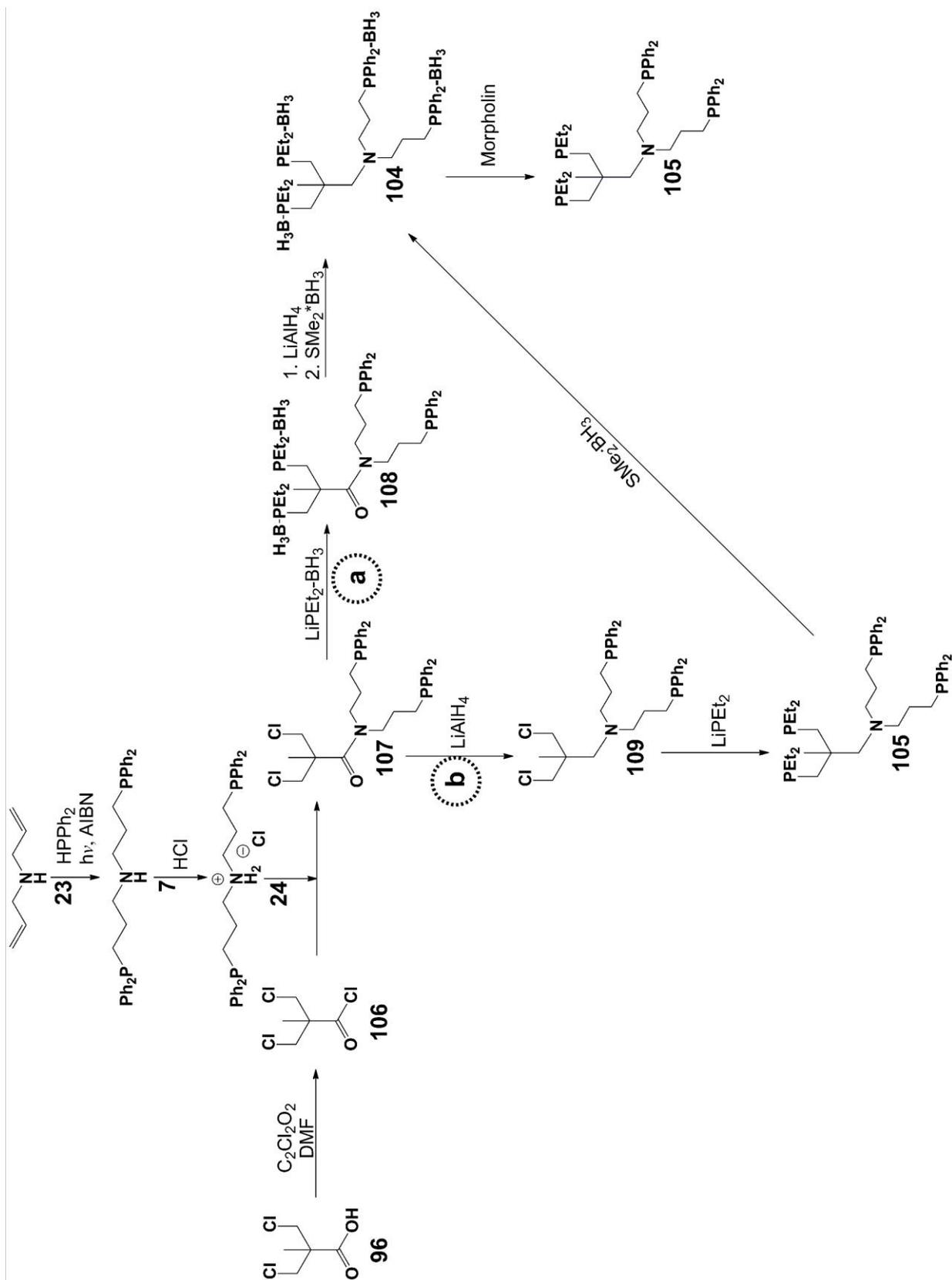


Abb. 5.8: Syntheschema II zur Darstellung von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

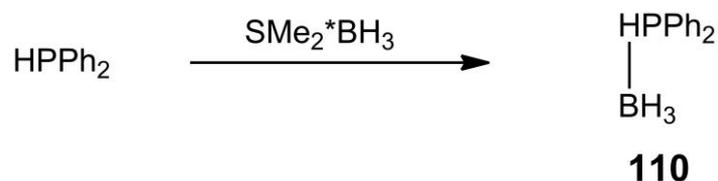
Abb. 5.8 zeigt einen alternativen Weg zur Darstellung des Liganden *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) als Edukt bietet zwei orthogonale Funktionalitäten, eine Carboxylgruppe und zwei Halogenatome, über die eine Amid- und zwei Phosphino-Gruppen eingeführt werden können. Der Syntheseweg a beginnt mit der Umsetzung der Säurefunktion mittels Oxalylchlorid zum Säurechlorid **106**. Dieses reagiert dann mit $\text{prPNHP}\cdot\text{HCl}$ (**24**) zum Amid **107**. Danach wird eine Salzmetathese mit $\text{LiPEt}_2\text{BH}_3$ durchgeführt. Die anschließende Reduktion von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**) mit LiAlH_4 und anschließender Reaktion mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex führte zum gewünschten Amin **104**. Der aufgereinigte Boran-geschützte Ligand **104** wird durch die Entschützung mit Morpholin zum gewünschten Pentapodliganden **105** umgesetzt. Der Ligand **105** wurde aber nicht vollständig rein erhalten.

Der Syntheseweg b beginnt wie die Route a. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (**107**) wird hier vor der Salzmetathese mit LiAlH_4 zum Amin **109** reduziert. Die Umsetzung mit LiPEt_2 führte zum gewünschten Produkt **105**. Da die Verbindung **105** aber nicht rein hergestellt wurde, musste für die Aufreinigung das Amin **105** mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt werden. Zur Entschützung wird der Boran-geschützte Ligand **104** in Morpholin erhitzt, wobei der gewünschte Pentapodligand **105** mit Verunreinigungen erhalten wurde.

5.2 Synthesen

5.2.1. Diphenylphosphinoboran (110)



Zu 3.00 g (16.1 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 3.33 g (43.8 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 2.63 g (13.1 mmol, 82 %).

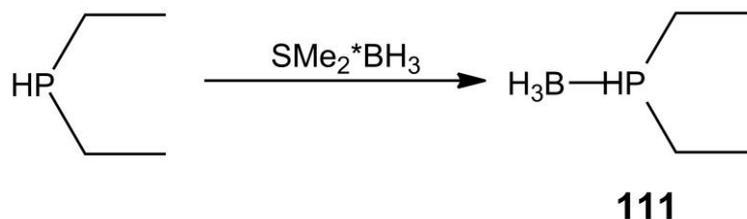
Elementaranalyse	C(%)	H(%)
berechnet:	72.06	7.05
gefunden:	72.24	7.51

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3242$ (m) (P-H-Valenz), 3056 (m) (=C-H-Valenz), 2385, 2350 (s) (B-H-Valenz), 1479, 1434 (m) (P-C-Valenz), 743, 690 (s) (=C-H-Deform.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 1.08$ [br. q, 3H, $^1J = 96.0$ Hz, BH_3], 6.31 [dq, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, $^1J = 378.4$ Hz, PH], 7.40-7.73 [m, 10H, CH] ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 1.33$ [br. q, 1P] ppm.

5.2.2. Diethylphosphinoboran (111)



Zu 1.00 g (11.1 mmol) Diethylphosphin in 15 ml CH₂Cl₂ wurden 2.73 g (30.3 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausb.: 1.15 g (11.06 mmol, 100 %).

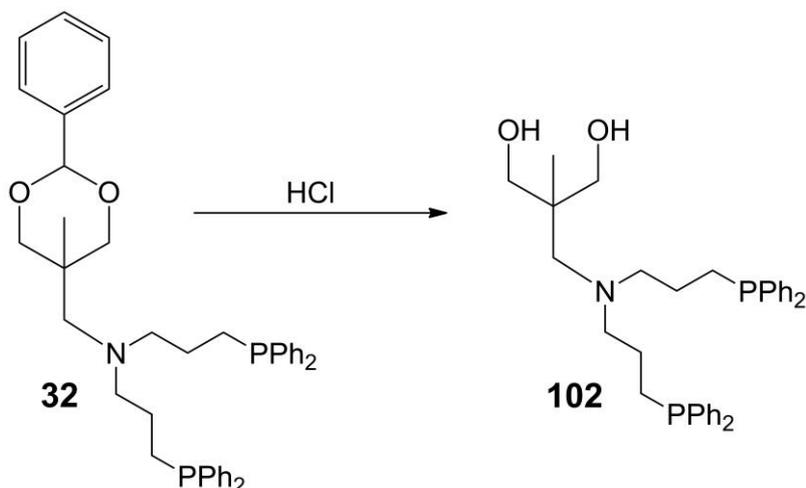
Elementaranalyse	C(%)	H(%)
berechnet:	46.22	13.58
gefunden:	42.17	12.61

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3231 (m) (P-H-Valenz), 2971, 2937, 2878 (m) (C-H-Valenz), 2373 (s) (B-H-Valenz), 2253 (m) (P-H-Valenz), 1457, 1417 (s) (CH₂- u. CH₃-Deform.), 1382 (m) (CH₃-Deform.), 1032 (s) (P-H-Valenz).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.41 [br. q, 3H, ¹J = 96.6 Hz, BH₃], 1.17 [dt, 6H, ³J = 7.6 Hz, CH₃], 1.71 [m, 4H, CH₂], 4.44 [dq, 1H, ³J = 6.0 Hz, ¹J = 355.4 Hz, PH] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.25 [br. q, 1P] ppm.

5.2.3. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**102**)

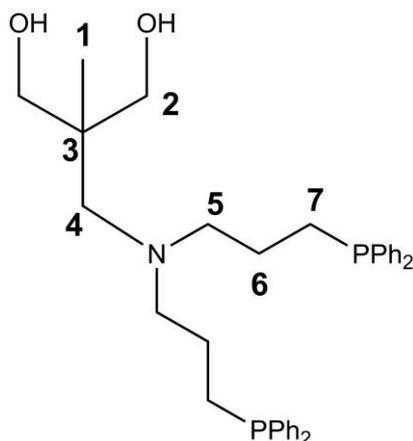


Es wurden 3.70 g (5.61 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) in 155 ml THF mit 210 ml 2 M HCl versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde dann mit 300 ml 10 proz. NaOH-Lösung neutralisiert. Das Gemisch wurde jeweils mit 5 x 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE und THF, 3:2, R_f = 0.42) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 2.05 g (3.59 mmol, 64 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	73.53	7.58	2.45
gefunden:	71.26	8.50	2.38

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3384 (m) (O-H-Valenz), 3060 (m) (=C-H-Valenz), 2939, 2872 (m) (C-H-Valenz), 1587 (m) (Ringschw.), 1483, 1435 (m) (P-C-Valenz), 1368 (m) (CH₃-Deform.), 1170 (m) (C-N-Valenz), 1028 (C-O-Valenz), 742, 695 (=C-H-Deform.).

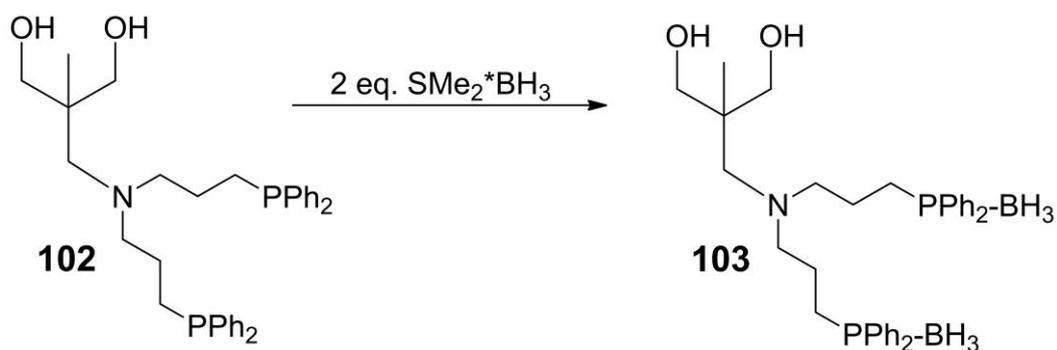


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 0.72 [s, 3H, *H*1], 1.56 [m, 4H, *H*6], 1.96 [t, 4H, *H*7], 2.45 [s, 2H, *H*4], 2.53 [t, ³*J* = 7.0 Hz, 4H, *H*5], 3.54 [s, 4H, *H*2], 7.30-7.34 [m, 12H, *CH*], 7.39-7.42 [m, 8H, *CH*] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 19.50 [s, 1C, *C*1], 22.90 [d, 2C, *C*6], 25.55 [d, 2C, *C*7], 39.88 [s, 1C, *C*3], 56.74 [d, 2C, *C*5], 62.69 [s, 1C, *C*4], 68.72 [s, 2C, *C*2], 128.36-138.50 [24C, *CH*] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = -16.37 [s, 2P] ppm.

5.2.4. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**103**)

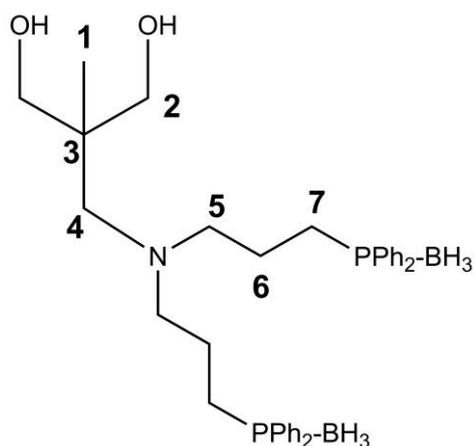


Zu 500 mg (0.875 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**102**) in 12 ml CH_2Cl_2 wurden 178 mg (2.34 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 480 mg (0.800 mmol, 92 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	70.14	8.24	2.34
gefunden:	70.02	8.59	2.38

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu}$ = 3383 (m) (O-H-Valenz), 3054 (m) (=C-H-Valenz), 2944, 2872 (m) (C-H-Valenz), 2376 (s) (B-H-Valenz), 1483, 1436 (m) (P-C-Valenz), 1336, 1175 (m) (C-N-Valenz), 1050 (C-O-Valenz), 736, 689 (=C-H-Deform.).

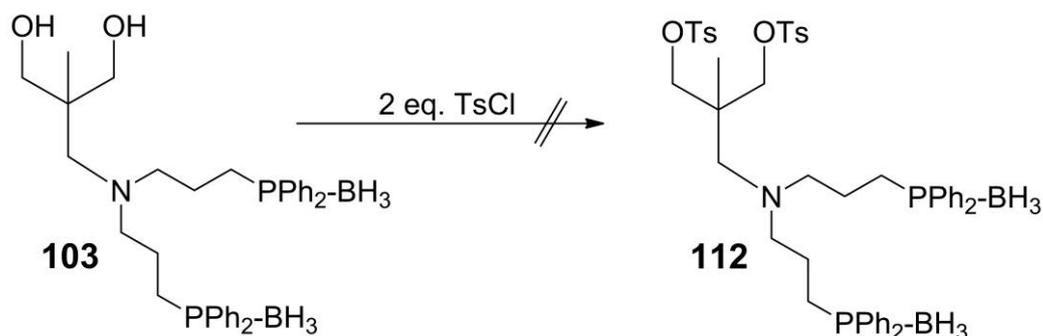


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 0.65-1.35 [br. m, 6H, BH₃], 0.73 [s, 3H, H1], 1.60 [m, 4H, H6], 2.15 [m, 4H, H7], 2.32 [s, 2H, H4], 2.45 [m, 4H, H5], 3.56 [m, 4H, H2], 7.40-7.47 [m, 12H, CH], 7.64-7.67 [m, 8H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 20.16 [1C, C1], 23.20 [2C, C6], 30.27 [2C, C7], 39.99 [1C, C3], 56.23 [2C, C5], 61.89 [1C, C4], 68.96 [2C, C2], 128.72-132.12 [24C, CH] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 16.13 [br. d, 2P] ppm.

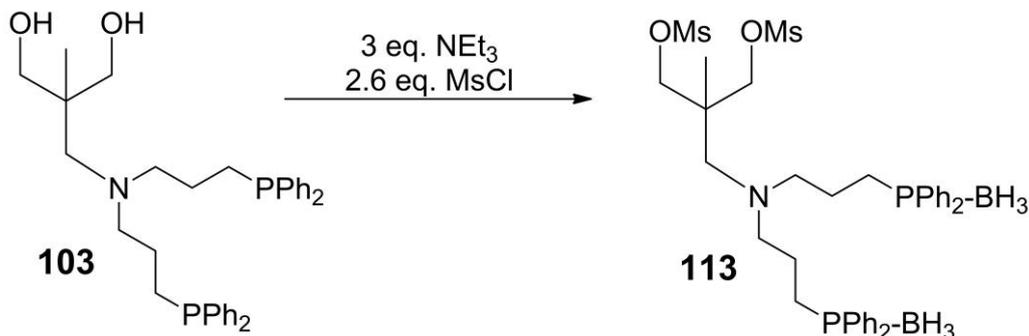
5.2.5. Versuchte Darstellung von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(tosylmethyl)propylamin (**112**)



Es wurden 900 mg (1.50 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**103**) mit 573 mg (3.00 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 7 ml Dioxan bei 0 °C für 1 h gerührt. Unter Rühren wurden 1.50 ml 30 proz. NaOH-Lösung dazugegeben und danach 20 ml H_2O . Das Gemisch wurde mit 3 x 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	64.84	6.77	1.54	7.07
gefunden:	64.96	7.38	1.72	3.82

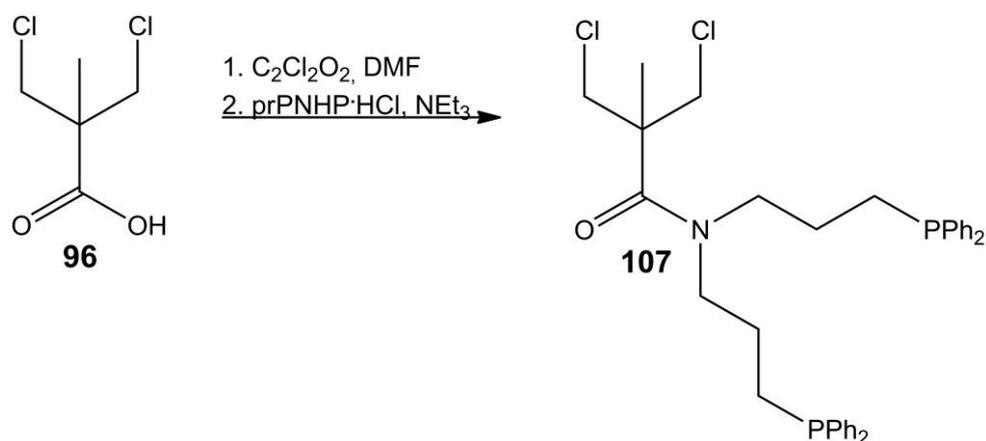
5.2.6 Versuchte Darstellung von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(mesyilmethyl)propylamin (113)



Es wurden 450 mg (0.751 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**103**) in 30 ml CH₂Cl₂ mit 230 mg (2.25 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0 °C wurden 220 mg (1.95 mmol) Methansulfonylchlorid dazugetrofft und für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es wurde dann für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 20 ml H₂O hydrolysiert und jeweils mit 3 x 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein klares Öl erhalten.

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
berechnet:	58.82	7.07	1.85	8.49
gefunden:	59.56	7.95	1.91	4.36

5.2.7. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (**107**)

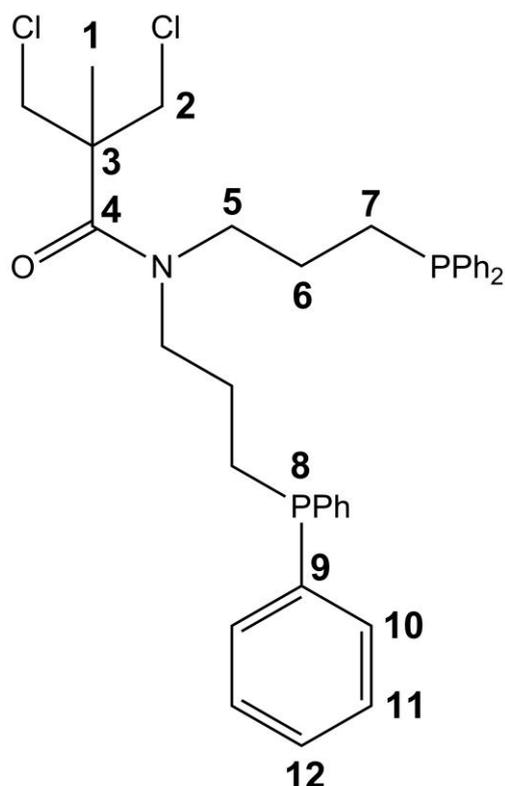


In 90 ml Toluol wurden 6.00 g (35.1 mmol) 3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) gelöst. Es wurde auf 0 °C gekühlt und 6.50 ml (51.2 mmol) Oxalylchlorid und 0.300 ml (3.89 mmol) DMF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das gleich weiter umgesetzt wurde. Das Säurechlorid **106** wurde in 70 ml CH₂Cl₂ gelöst und innerhalb von 30 min zu einer 0 °C kalten Mischung aus 15.8 g (31.1 mmol) prPNHP·HCl (**24**), 20.0 ml (144 mmol) Triethylamin und 30 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz mit 2 x 400 ml 2 M HCl und mit 2 x 400 ml 0.1 M NaOH gewaschen. Die wässr. Phasen wurden jeweils mit 3 x 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit Cyclohexan, Toluol und EE, 3:1:1, R_f = 0.62) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 6.51 g (10.5 mmol, 30 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	67.53	6.31	2.25
gefunden:	66.16	6.60	2.47

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2935, 2889 (m) (C-H-Valenz), 1945, 1885, 1808 (m) (Ar-Valenz), 1620 (s) (C=O-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (s) (P-C-Valenz), 1367 (m) (C-N-Valenz), 1095, 1026 (s) (C-O-C-O-C-Valenz), 738, 695 (s) (=C-H-Deform.).

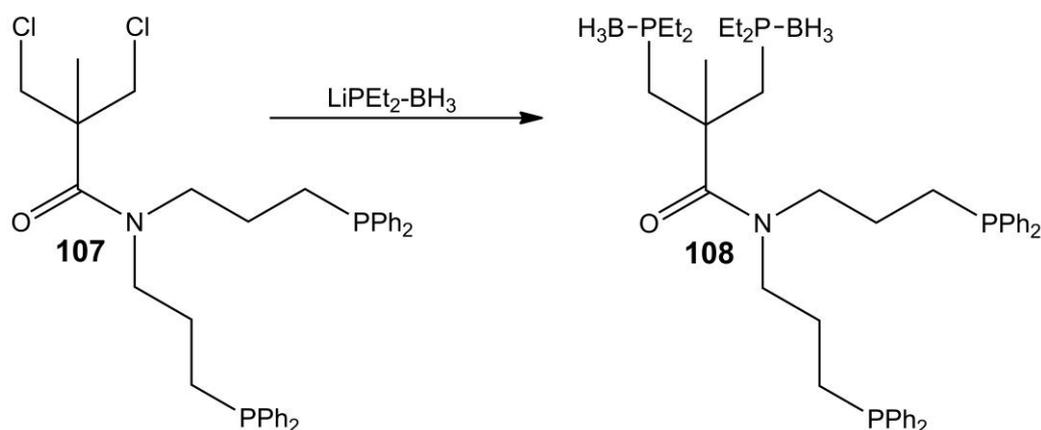


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 1.34 [s, 3H, H1], 1.69 [m, 4H, H6], 2.03 [t, 4H, ³J = 7.8 Hz, H7], 3.37 [t, 4H, ³J = 7.6 Hz, H5], 3.83 [q, 4H, ²J = 11.7 Hz, ³J = 7.9 Hz, H2], 7.35-7.37 [m, 12H, H11, 12], 7.42-7.76 [m, 8H, H10] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 20.23 [1C, C1], 25.09 [2C, C6], 25.88 [2C, C7], 49.09 [2C, C5], 49.26 [2C, C2], 49.54 [1C, C3], 129.28 [8C, C11], 129.50 [4C, C12], 133.40 [8C, C10], 139.30 [4C, C9], 171.31 [1C, C4] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -16.81 [s, 2P, P8] ppm.

5.2.8. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis-(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**)

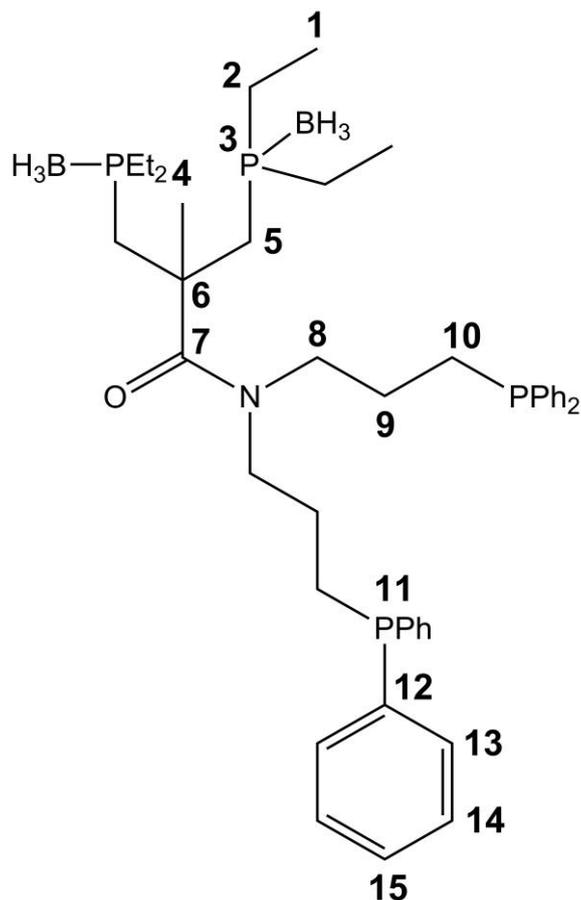


Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.15 g (11.1 mmol) Diethylphosphinoboran (**111**) in 20 ml THF wurden tropfenweise 4.45 ml (11.3 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C zu 3.42 g (5.50 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (**107**) in 40 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 15 ml H₂O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE : THF, 3 : 2, R_f = 0.64) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 3.49 g (4.61 mmol, 84 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	68.18	8.65	1.85
gefunden:	65.31	7.25	2.23

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3068, 3050 (m) (=C-H-Valenz), 2967, 2936, 2878 (m) (C-H-Valenz), 2369, 2256 (s) (B-H-Valenz), 1949, 1899, 1808 (m) (Ar-Valenz), 1624 (s) (C=O-Valenz), 1587 (m) (Ringschw.), 1479, 1432 (m) (P-C-Valenz), 1368, 1248 (m) (C-N-Valenz), 1067, 1028 (s) (C-O-C-O-C-Valenz.), 739, 696 (s) (=C-H-Deform.).



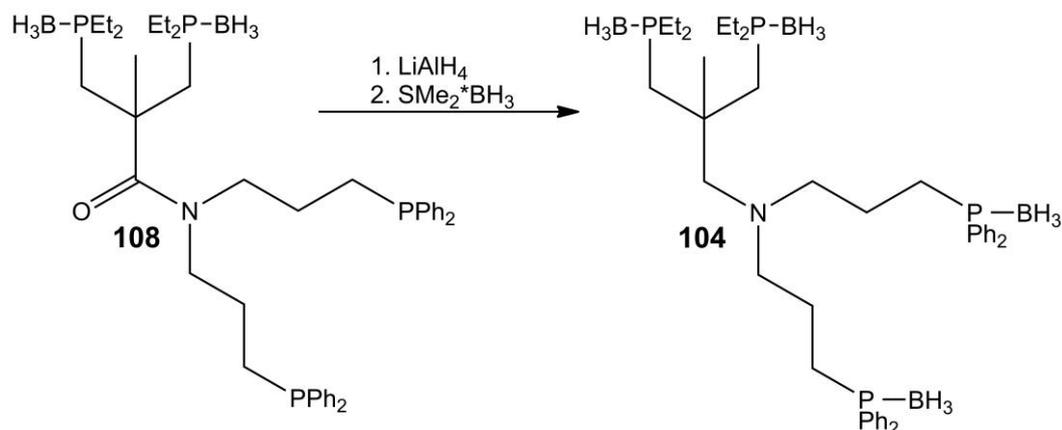
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.04-0.91 [m, 6H, BH₃], 1.04-1.23 [m, 12H, H1], 1.48 [s, 3H, H4], 1.55-1.82 [m, 16H, H2, 5, 9], 2.01 [t, 4H, ³J = 7.9 Hz, H10], 3.34 [m, 4H, H8], 7.33-7.37 [m, 12H, CH], 7.41-7.45 [m, 8H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 7.34 [4C, C1], 18.81 [4C, C2], 23.72 [1C, C4], 25.22 [2C, C9], 25.89 [2C, C10], 32.59 [2C, C5], 49.20 [1C, C6], 50.00 [2C, C8], 129.26 [8C, C14], 129.44 [4C, C15], 133.39 [8C, C13], 139.40 [4C, C12], 172.18 [1C, C7] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 16.01 [br. d, 2P, P3], -16.79 [s, 2P, P11] ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -39.76 [s, 2B, BH₃] ppm.

5.2.9. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (104)

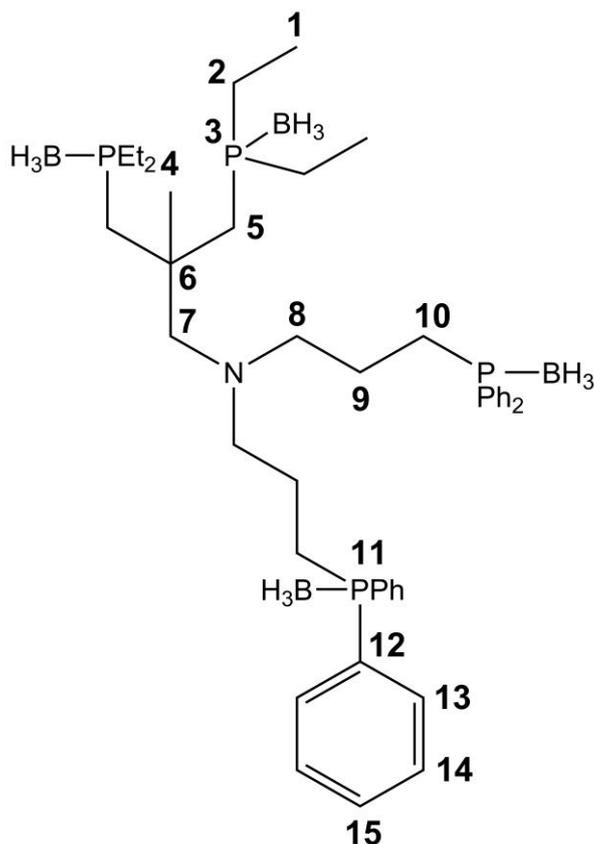


Es wurden 3.49 g (4.61 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**) in 50 ml THF vorgelegt. Zur Mischung wurden 1.37 g (36.1 mmol) LiAlH₄ in 30 ml THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h unter Rückfluss gerührt und die Lösung wurde mit 10 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das farblose Öl wurde in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 2.04 g (26.8 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit Cyclohexan : EE, 1 : 1, R_f = 0.73) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 1.32 g (1.71 mmol, 76 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	66.97	9.54	1.82
gefunden:	69.98	8.69	2.38

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3077, 3056 (m) (=C-H-Valenz), 2965, 2937, 2879, 2812 (m) (C-H-Valenz), 2372, 2342 (s) (B-H-Valenz), 1961, 1897, 1819 (m) (Ar-Valenz), 1589 (m) (Ringschw.), 1483, 1435 (s) (P-C-Valenz), 1368, 1241 (m) (C-N-Valenz), 734, 691 (s) (=C-H-Deform.).

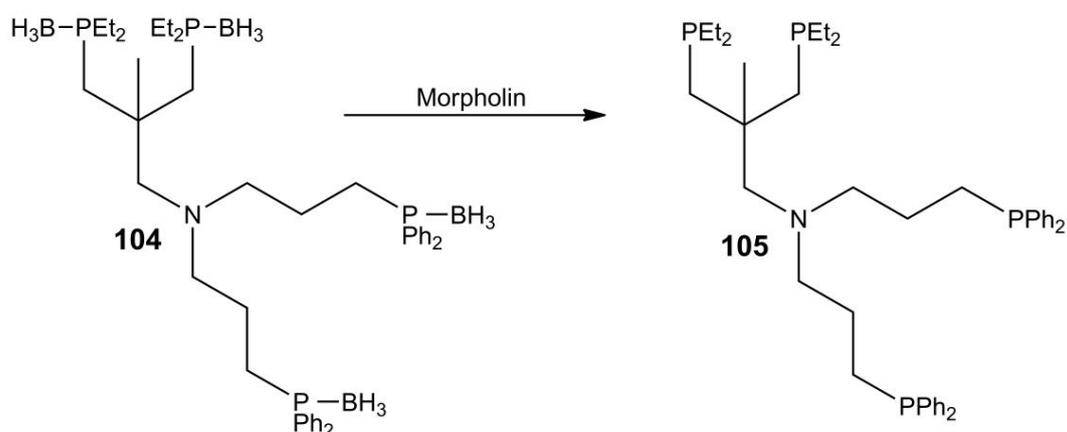


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.14-1.28 [m, 12H, BH], 0.97 [s, 3H, H4], 0.97-1.09 [m, 12H, H1], 1.49-1.62 [m, 16H, H2, 5, 9], 2.16 [m, 4H, H10], 2.21 [s, 2H, H7], 2.48 [t, 4H, H8], 7.42-7.52 [m, 16H, H13, 14], 7.63-7.69 [m, 4H, H15] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 7.30 [4C, C1], 18.95 [4C, C2], 27.29 [1C, C4], 21.48 [2C, C9], 23.93 [2C, C10], 33.52 [2C, C5], 37.58 [1C, C6], 57.09 [2C, C8], 68.83 [1C, C7], 129.63 [8C, C13], 130.44 [4C, C12], 131.96 [8C, C14], 132.83 [4C, C15] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 14.48 [m, 2P, P3], 16.75 [br. d, 2P, P11] ppm.

5.2.10. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis-(diethylphosphinomethyl)propylamin (105)

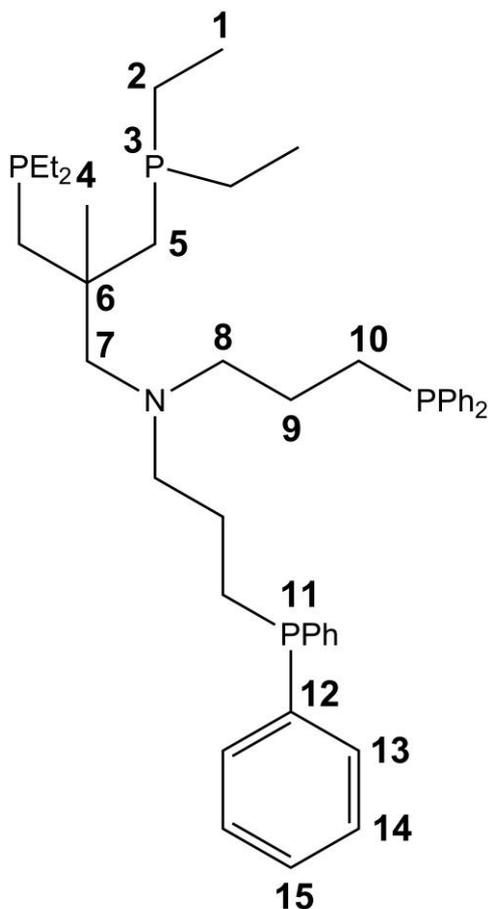


Es wurden 1.32 g (1.71 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**) in 15 ml (172 mmol) Morpholin gelöst. Das Gemisch wurde bei 100 °C für 6 h gerührt. Das Morpholin wurde bei 55 °C i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Methanol aufgeköcht, das Methanol wurde durch eine Spritze entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 500 mg (0.698 mmol, 41 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	72.15	8.59	1.95
gefunden:	72.50	9.46	2.89

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3069, 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2953, 2928, 2869, 2804 (m) (C-H-Valenz), 1946, 1881, 1810 (m) (Ar-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1480, 1431 (s) (P-C-Valenz), 1375 (m) (C-N-Valenz), 737, 695 (s) (=C-H-Deform.).

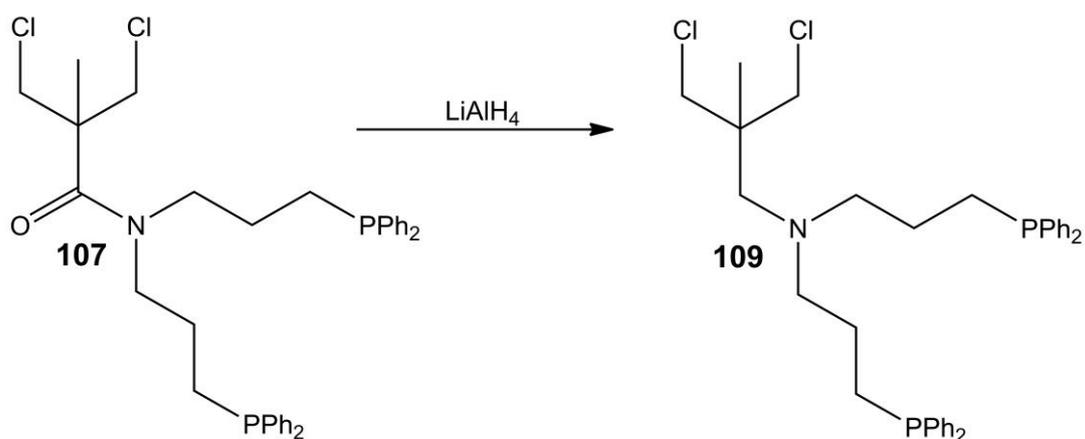


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.88 [s, 3H, H₄], 0.94-1.05 [m, 12H, H₁], 1.28-1.38 [m, 8H, H₂], 1.45-1.59 [m, 8H, H₅, 9], 1.98-2.02 [m, 4H, H₁₀], 2.18 [s, 2H, H₇], 2.50 [t, 4H, H₈], 7.30-7.32 [m, 12H, CH], 7.38-7.41 [m, 8H, CH] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 10.27 [4C, C₁], 21.14 [4C, C₂], 24.48 [2C, C₉], 26.31 [2C, C₁₀], 27.62 [1C, C₄], 36.82 [1C, C₆], 40.01 [2C, C₅], 57.92 [2C, C₈], 68.86 [1C, C₇], 129.15 [8C, C₁₄], 129.21 [4C, C₁₅], 133.42 [8C, C₁₃], 140.07 [4C, C₁₂] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.65 [s, 2P, P₁₁], -32.47 [s, 2P, P₃] ppm.

5.2.11. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlor-pivalinsäureamin (**109**)

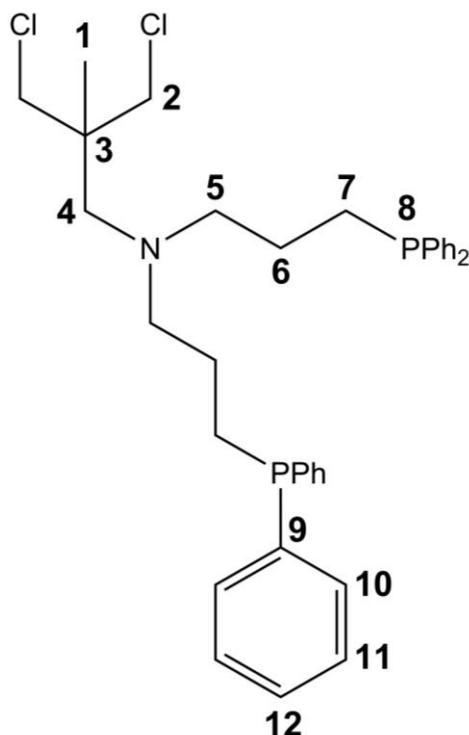


Es wurden 1.00 g (1.61 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlor-pivalinsäureamid (**107**) in 20 ml THF vorgelegt. Zur Mischung wurden 365 mg (8.05 mmol) LiAlH₄ in 15 ml THF bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösung wurde mit 10 ml desoxygeniertem Wasser versetzt. Die entstandenen Lithium- und Aluminiumhydroxide wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit *n*-Hexan : EE, 5 : 1, R_f = 0.57) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 265 mg (0.435 mmol, 27 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	69.08	6.79	2.30
gefunden:	70.33	7.55	2.97

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3069, 3052 (m) (=C-H-Valenz), 2936, 2860, 2807 (m) (C-H-Valenz), 1948, 1880, 1808 (m) (Ar-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1480, 1432 (s) (P-C-Valenz), 736, 694 (s) (=C-H-Deform.).

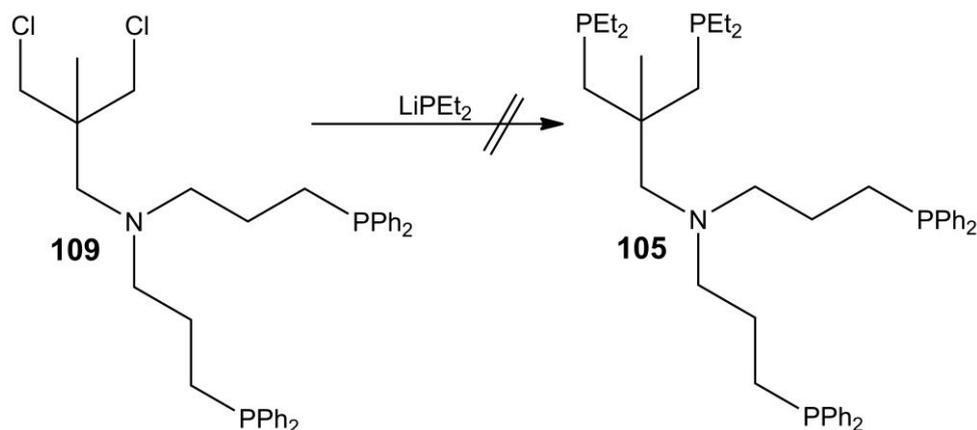


¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.98 [s, 3H, H1], 1.51 [m, 4H, H6], 1.96 [m, 4H, H7], 2.56 [t, 4H, ³J = 7.4 Hz, H5], 2.38 [s, 2H, H4], 3.47 [q, 4H, ²J = 11.7 Hz, ³J = 7.9 Hz, H2], 7.31-7.35 [m, 12H, H11, 12], 7.39-7.42 [m, 8H, H10] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 20.49 [1C, C1], 23.94 [2C, C6], 26.13 [2C, C7], 43.19 [1C, C3], 50.73 [2C, C2], 57.24 [2C, C5], 60.23 [1C, C4], 129.19 [8C, C11], 129.30 [4C, C12], 133.41 [8C, C10], 139.84 [4C, C9] ppm.

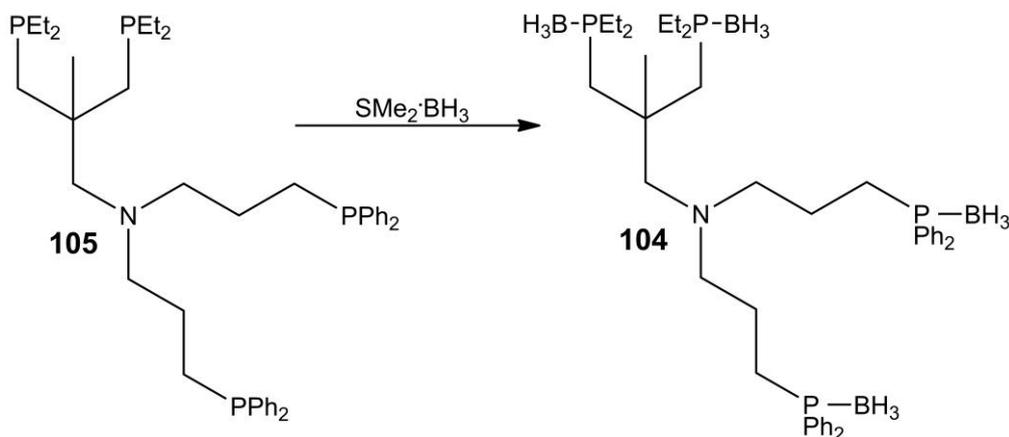
³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -15.94 [s, 2P, P8] ppm.

5.2.12. Versuchte Darstellung von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**)



Zu einer eisgekühlten Lösung von 77.0 mg (0.854 mmol) Diethylphosphin in 5 ml THF wurden tropfenweise 0.342 ml (0.855 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die gelbe Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 260 mg (0.427 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamin (**109**) in 10 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 2 ml H_2O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

5.2.13. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis-(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis-(boran)propylamin (104)

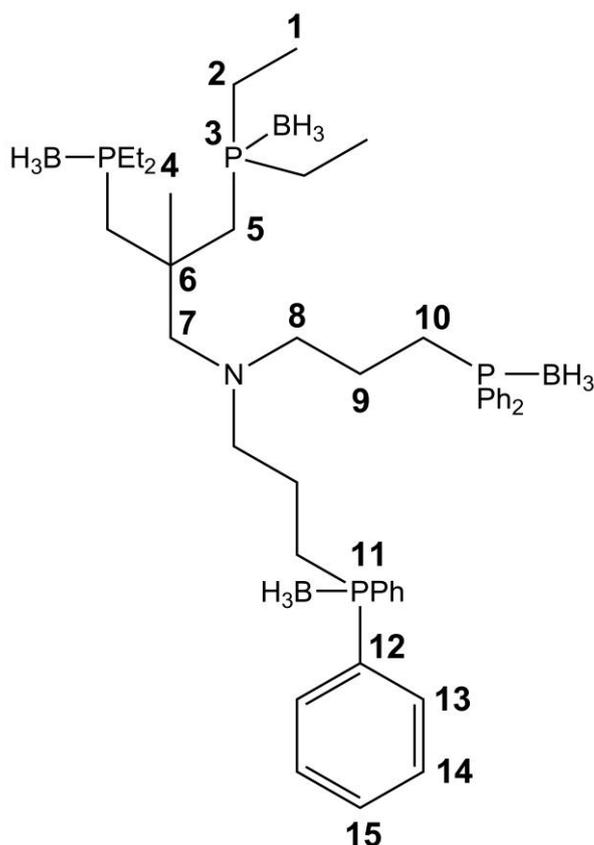


Es wurden 300 mg (0.419 mmol) Rohprodukt **105** in 6 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 170 mg (1.12 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit Cyclohexan : EE, 1 : 1, R_f = 0.74) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 230 mg (0.298 mmol, 71 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	66.97	9.54	1.82
gefunden:	67.82	9.31	2.36

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3077, 3056 (m) (=C-H-Valenz), 2965, 2937, 2879, 2812 (m) (C-H-Valenz), 2372, 2342 (s) (B-H-Valenz), 1961, 1897, 1819 (m) (Ar-Valenz), 1589 (m) (Ringschw.), 1483, 1435 (s) (P-C-Valenz), 1368, 1241 (m) (C-N-Valenz), 734, 691 (s) (=C-H-Deform.).



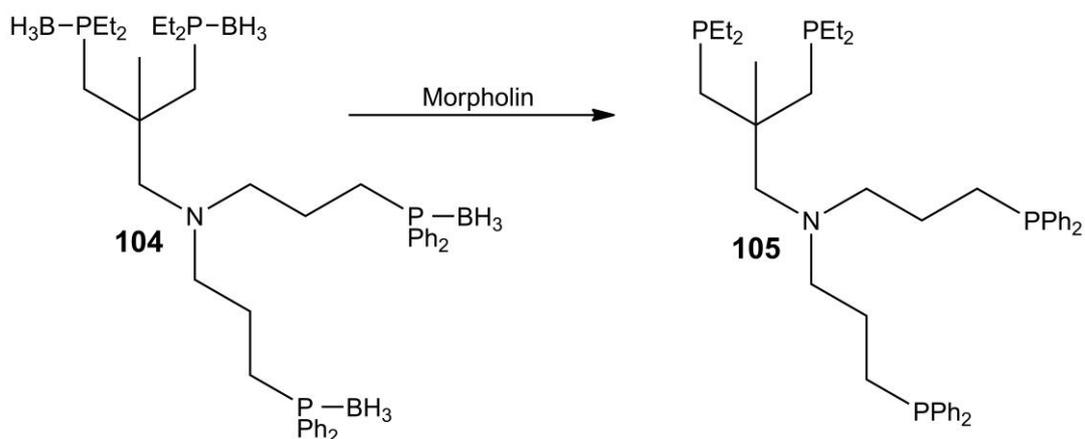
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 0.14-1.35 [m, 12H, BH], 0.97 [s, 3H, H4], 0.99-1.08 [m, 12H, H1], 1.51-1.60 [m, 16H, H2, 5, 9], 2.13 [m, 4H, H10], 2.21 [s, 2H, H7], 2.53 [t, 4H, H8], 7.43-7.52 [m, 16H, H13, 14], 7.63-7.68 [m, 4H, H15] ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 7.27 [4C, C1], 18.92 [4C, C2], 27.29 [1C, C4], 21.37 [2C, C9], 23.89 [2C, C10], 33.53 [2C, C5], 37.59 [1C, C6], 56.56 [2C, C8], 68.84 [1C, C7], 129.64 [8C, C13], 130.71 [4C, C12], 131.99 [8C, C14], 132.84 [4C, C15] ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = 15.60 [m, 2P, P3], 18.16 [br. d, 2P, P11] ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, TMS): δ = -40.12 [s, 2B, PEt₂BH₃], -40.54 [s, 2B, PPh₂BH₃] ppm.

5.2.14. *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis-(diethylphosphinomethyl)propylamin (105)

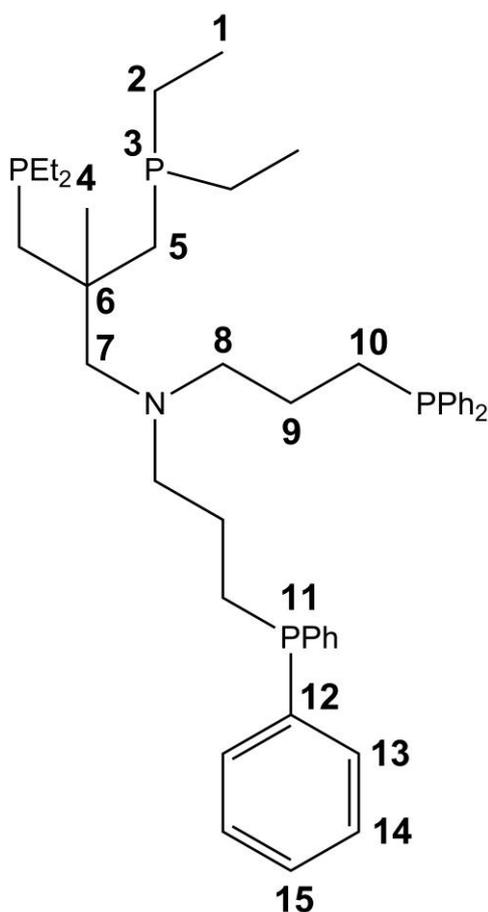


Es wurden 225 mg (0.292 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**) in 5.00 ml (57.4 mmol) Morpholin gelöst. Das Gemisch wurde bei 100 °C für 6 h gerührt. Das Morpholin wurde bei 55 °C i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 500 mg (0.698 mmol, 41 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	N(%)
berechnet:	72.15	8.59	1.95
gefunden:	54.65	9.57	8.66

IR (Film) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3069, 3051 (m) (=C-H-Valenz), 2953, 2928, 2869, 2804 (m) (C-H-Valenz), 1946, 1881, 1810 (m) (Ar-Valenz), 1585 (m) (Ringschw.), 1480, 1431 (s) (P-C-Valenz), 1375 (m) (C-N-Valenz), 737, 695 (s) (=C-H-Deform.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 0.87$ [s, 3H, H_4], 0.93-1.03 [m, 12H, H_1], 1.27-1.34 [m, 8H, H_2], 1.46-1.52 [m, 8H, H_5 , 9], 1.97-2.01 [m, 4H, H_{10}], 2.20 [s, 2H, H_7], 2.48 [m, 4H, H_8], 7.30-7.32 [m, 12H, CH], 7.38-7.40 [m, 8H, CH] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = 10.23$ [4C, C_1], 21.06 [4C, C_2], 23.85 [2C, C_9], 26.30 [2C, C_{10}], 27.60 [1C, C_4], 36.78 [1C, C_6], 39.99 [2C, C_5], 57.74 [2C, C_8], 68.93 [1C, C_7], 129.15 [8C, C_{14}], 129.24 [4C, C_{15}], 133.41 [8C, C_{13}], 140.01 [4C, C_{12}] ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): $\delta = -15.69$ [s, 2P, P_{11}], -32.47 [s, 2P, P_3] ppm.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Synthesen verschiedener Pentapodliganden vorgestellt, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Für die jeweiligen Syntheserouten wurden geschützte Phosphine hergestellt. Die gekauften Phosphine, Diphenylphosphin und Diethylphosphin, wurden dazu mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt, dabei verschieben sich die Phosphorsignale in den positiven Bereich. Im ^{31}P -NMR (Abb. 5.9) von Diphenylphosphinoboran (**110**) liegt das Signal als Quartett bei 1.33 ppm vor.

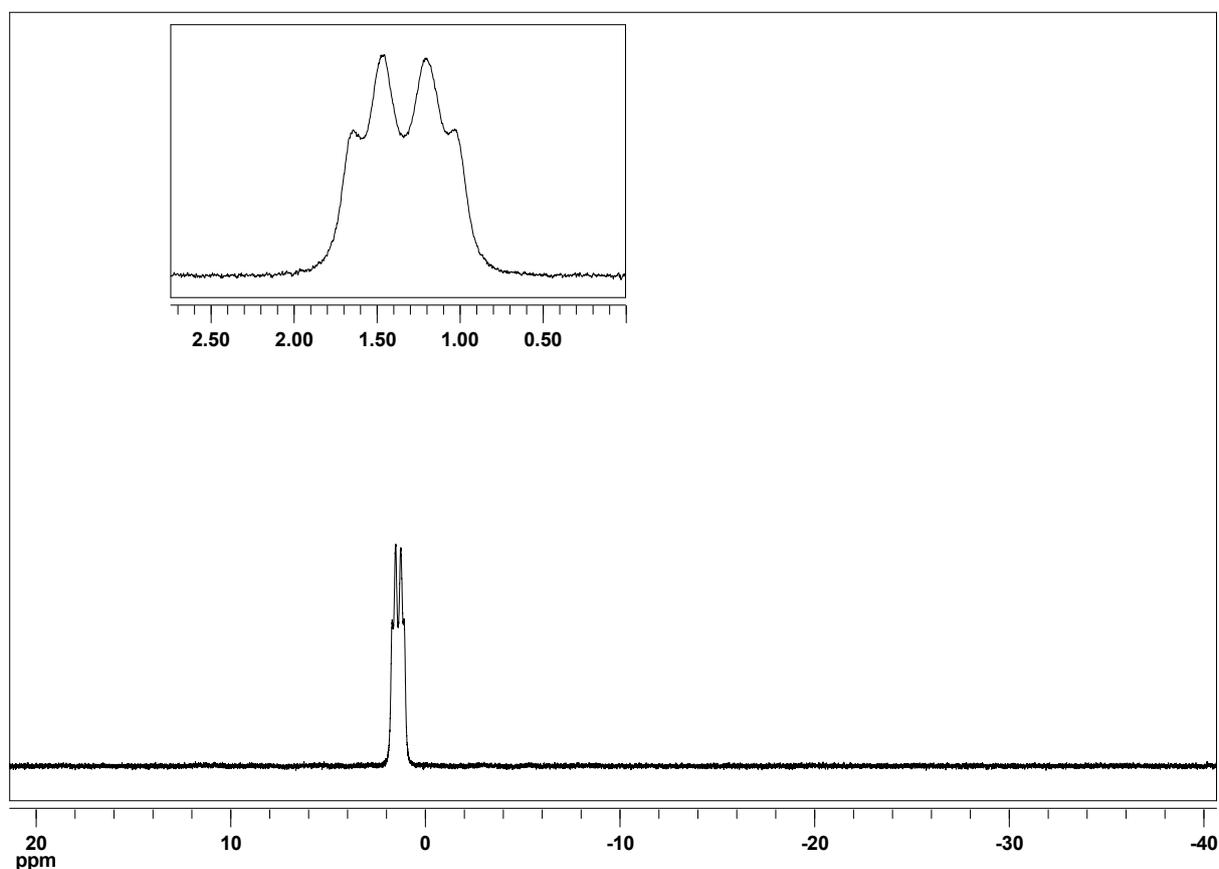


Abb. 5.9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Diphenylphosphinoboran (**110**).

Das Phosphorsignal (Abb. 5.10) von Diethylphosphinoboran (**111**) bei 1.25 ppm zeigt ebenfalls eine Quartett-Aufspaltung.

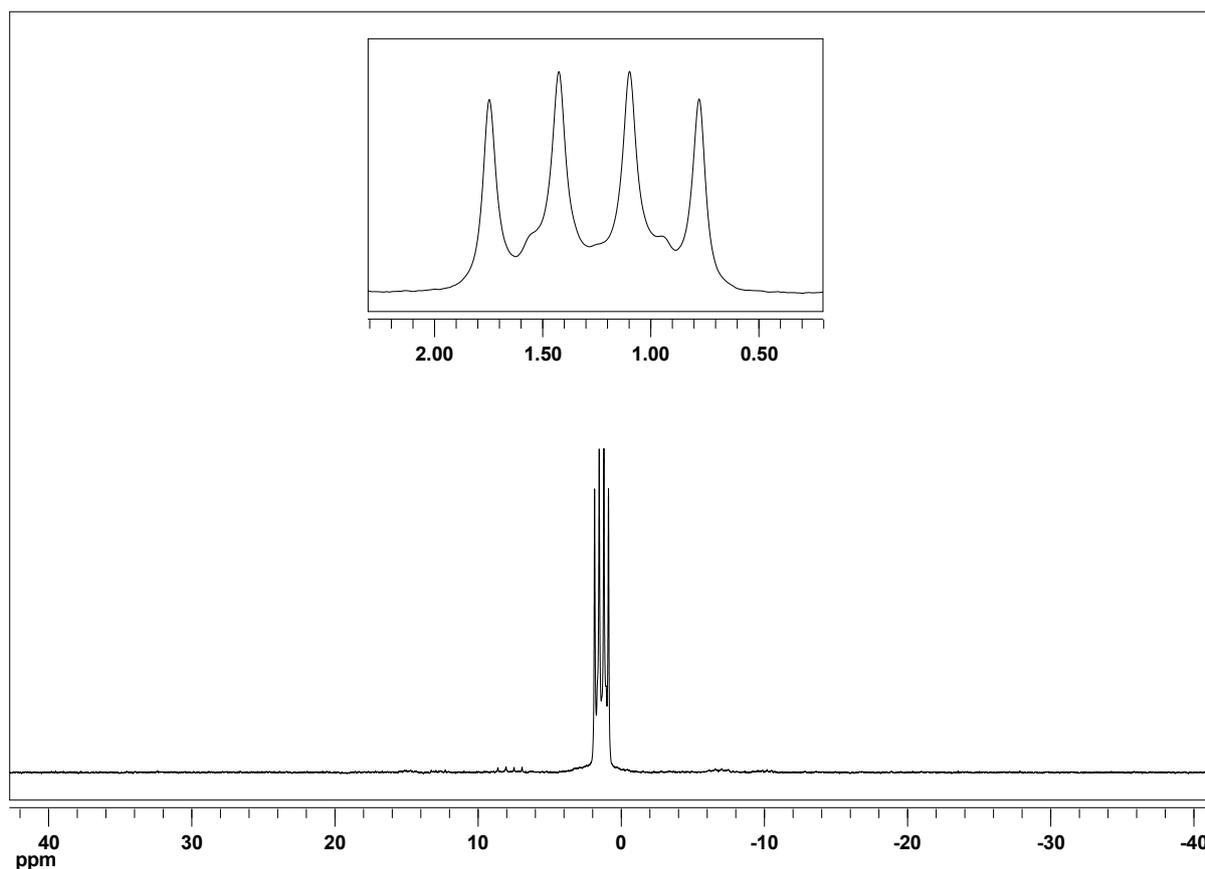


Abb. 5.10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Diethylphosphinoboran (**111**).

Das Diphenylphosphinoboran (**110**) sollte für die Synthese von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{P}_2\text{NP}_2$ (Abb. 5.5) genommen werden, außerdem wurde es für die Synthese des Tripodliganden 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propyl(diphenylphosphanyl)-*P*-(boran) (**116**) in Kapitel 6 benutzt. Für die Synthese des *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin Liganden (**105**) wurde das Diethylphosphinoboran (**111**) verwendet. Für das Syntheschema in Abb. 5.5 Route b ausgehend von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**) kam das geschützte Diethylphosphin (**111**) nicht zum Einsatz, da keine geeignete Abgangsgruppe für die OH-Gruppen gefunden wurde.

Des Weiteren werden hier die verschiedenen Syntheschemen nach Abschnitt 5.1. vorgestellt und diskutiert.

5.3.1. Syntheschema I

Als Ausgangsverbindung diente die 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**), die wie in Kapitel 3 schon vorgestellt, weiter zu *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-

benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin (**32**) umgesetzt wurde. Dieses Amin **32** wurde dann mit HCl entschützt, wobei das Diol **102** erhalten wurde. Die Abspaltung der Benzyliden-Schutzgruppe, ist zum einen dem ¹H-NMR (Abb. 5.11) zu entnehmen, da die CH-Gruppe der Schutzgruppe bei 5.40 ppm verschwunden ist und die CH₂OH-Gruppen nur noch ein Singulett bei 3.54 ppm zeigen. Zum anderen ist auch im ¹³C-NMR das Signal für die CH-Gruppe der Schutzgruppe bei 102.49 ppm nicht mehr zu beobachten und das Signal der CH₂OH-Gruppen verschiebt sich von 75.29 ppm zu 68.72 ppm.

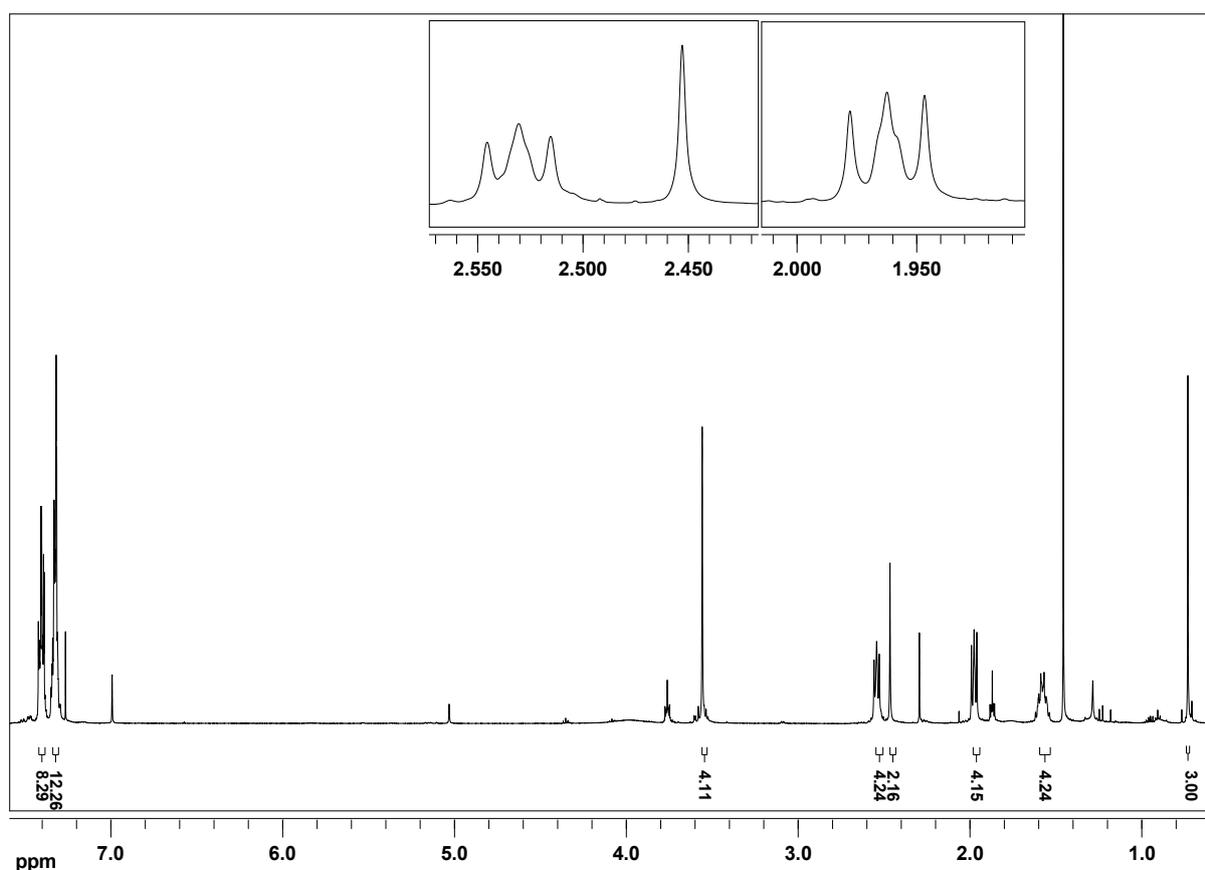


Abb. 5.11: ¹H-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)propylamin (**102**).

Da die OH-Gruppen für eine weitere Umsetzung nicht reaktiv genug sind, müssen sie in geeignete Abgangsgruppen überführt werden. Dazu müssen aber zuerst die Diphenylphosphinogruppen am Trident-Teil mit Boranen geschützt werden, da sie eine Oxidierung der Phosphine verhindern und eine Reaktion mit den eingesetzten Reagenzien unterdrücken. Hierfür wird das entschützte Amin (**102**) mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Boran-Schätzung kann dem IR-Spektrum (Abb. 5.12) entnommen werden, da die B-H-Schwingungen bei

2376 cm^{-1} beobachtet werden können. Außerdem verschiebt sich das Phosphorsignal von -16.37 ppm auf 16.13 ppm im ^{31}P -NMR (Abb. 5.13).

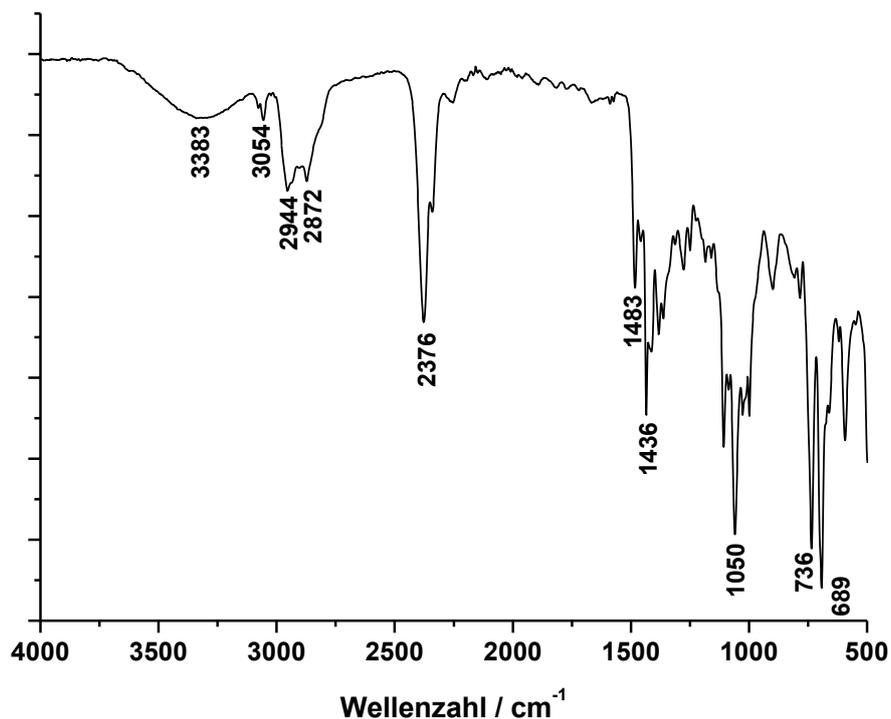


Abb. 5.12: IR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**103**).

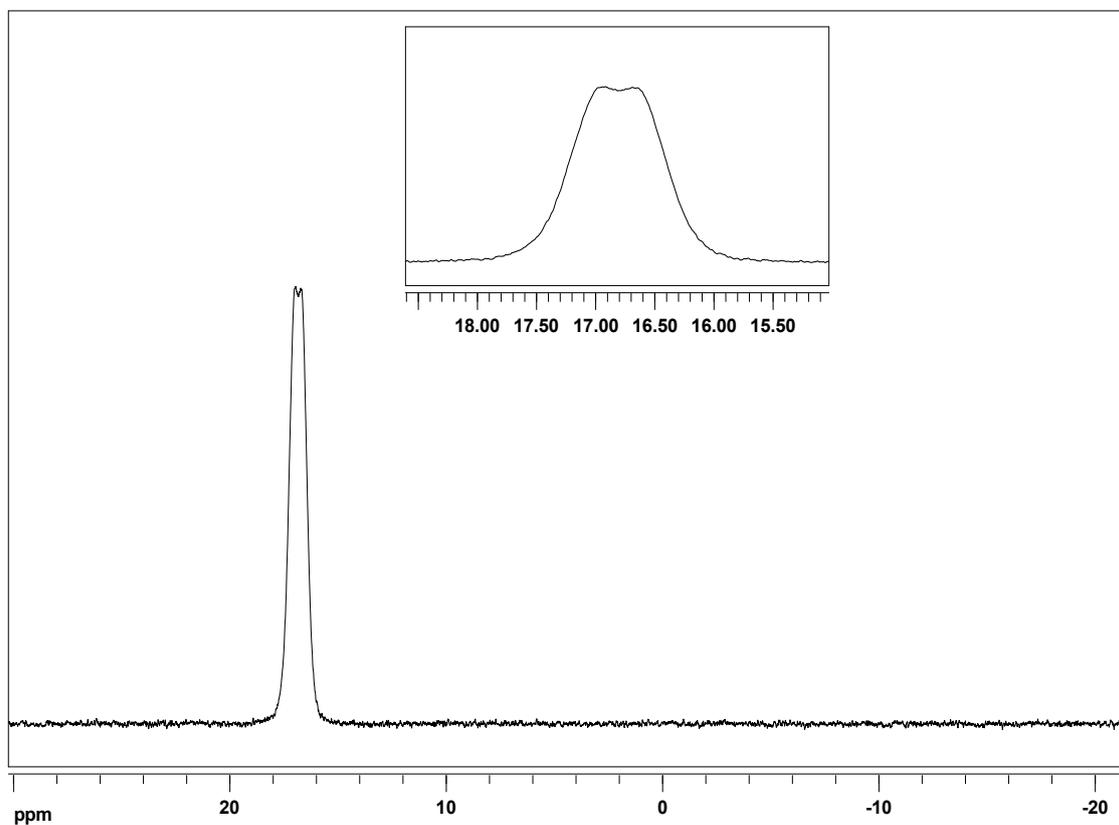


Abb. 5.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(hydroxymethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**103**).

Als geeignete Abgangsgruppen wurden Tosylate und Mesylate ausgewählt, da sie sich schon bei anderen Liganden (PhNetP₂ (**10**) und PhNprP₂ (**11**)) ausgezeichnet haben. Es stellte sich aber sowohl bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid als auch bei der Umsetzung mit Methansulfonylchlorid heraus, dass höchstens eine OH-Gruppe reagiert, d. h. aus sterischen oder elektronischen Gründen reagiert nur eine OH-Gruppe zum Tosylat oder Mesylat, daher konnte diese Route nicht weiter verfolgt werden.

5.3.2. Syntheschema II (Route a)

5.3.2.1. Synthese von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis-(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**)

Da die Syntheseroute ausgehend von der 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**25**) nicht zum gewünschten Pentapodliganden führte, wurde eine alternative Route gewählt, die bereits von Jan Krahmer^[74] ausgearbeitet wurde. Die 3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) wurde mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid **106** umgesetzt und ohne weitere Aufreinigung und spektroskopische Untersuchungen weiter verwendet. Das Säurechlorid **106** reagiert mit dem Hydrochlorid **24** des prPNHP-Liganden (**7**) zum Amid (**107**). Im IR-Spektrum (Abb. 5.14) ist die CO-Bande bei 1620 cm⁻¹ zu beobachten und auch im ¹³C-NMR kann das Signal bei 171.31 ppm dem Kohlenstoff des Amids zugeordnet werden.

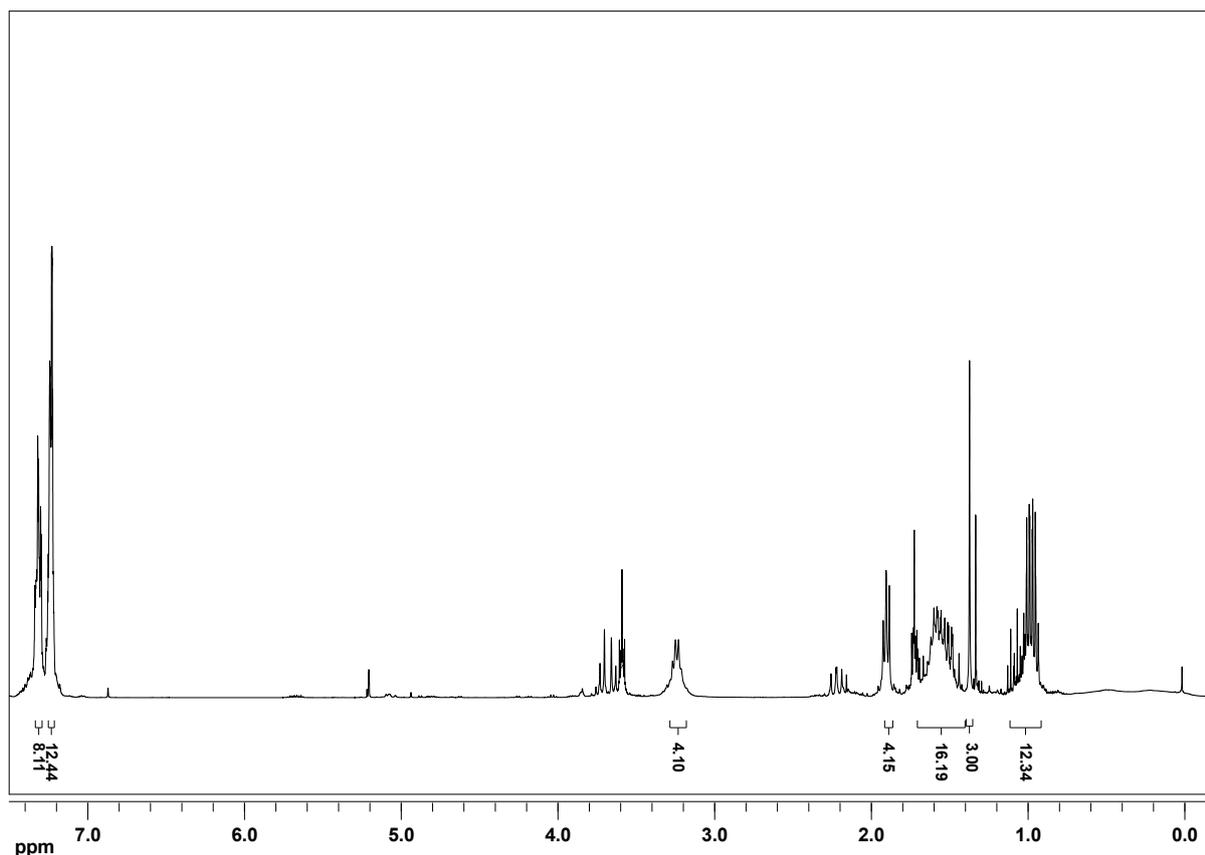


Abb. 5.15: ¹H-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino-methyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**).

Im ³¹P-NMR (Abb. 5.16) sind zwei Signale zu beobachten, zum einem im negativen Bereich bei -16.79 ppm für die Diphenylphosphino-Gruppen und zum anderen ein breites Dublett im positiven Bereich bei 16.00 ppm für die Diethylphosphino-Gruppen. Aber auch im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 5.16) sind, sowohl im negativen als auch im positiven Bereich, Nebenprodukte zu sehen, bspw. ist das Signal bei 1.25 ppm noch freies geschütztes Diethylphosphin. Die Diethylphosphino-Gruppen scheinen nicht identisch zu sein, da die Signale im ¹³C-NMR (Abb. 5.17) für die Ethyl-Gruppen aufspalten. Bei 7.30 ppm und 7.38 ppm liegen die Signale der CH₃-Gruppen und bei 18.63 ppm und 18.99 ppm die der CH₂-Gruppen.

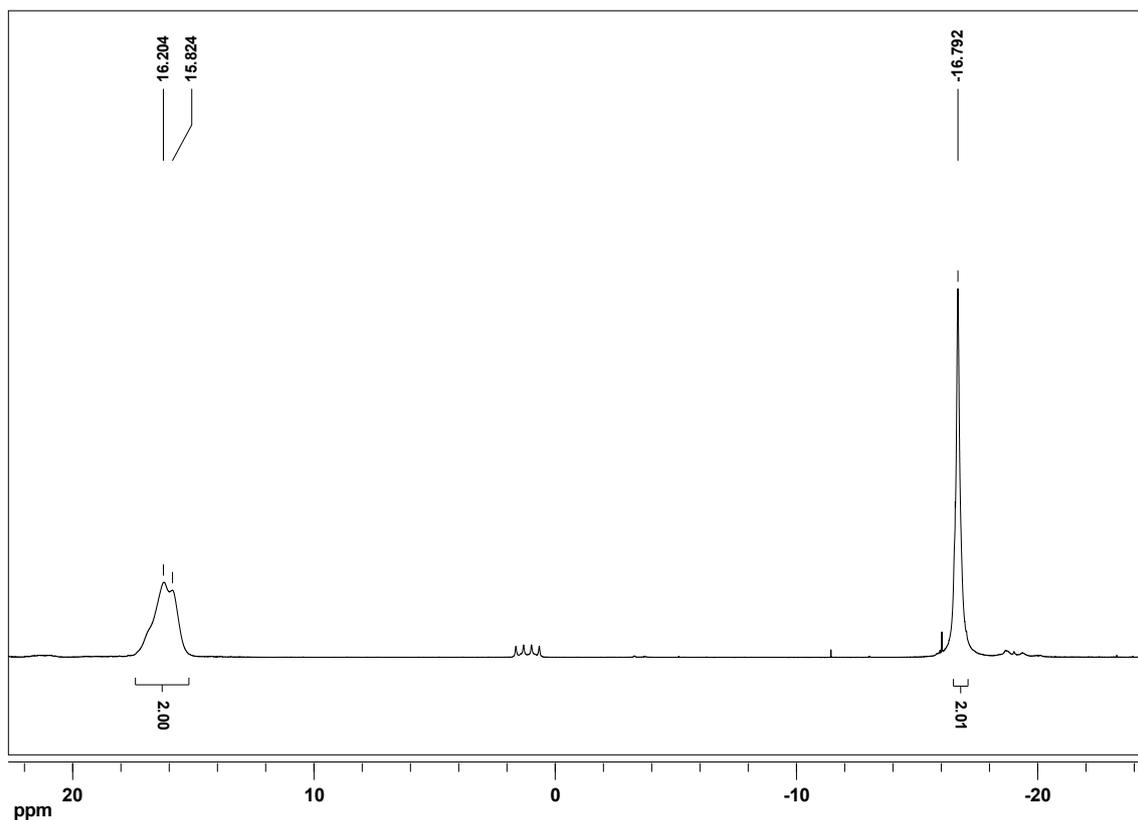


Abb. 5.16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino-methyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**).

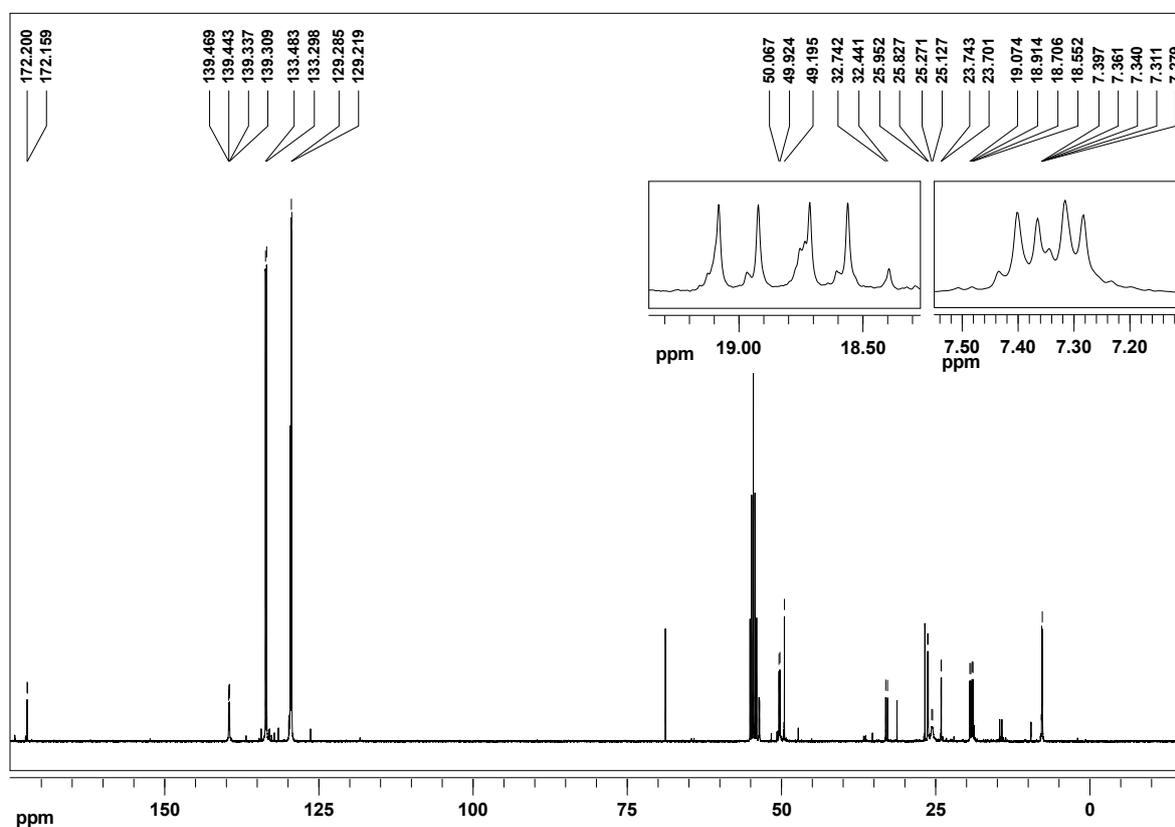


Abb. 5.17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino-methyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamid (**108**).

Im nächsten Schritt erfolgte die Reduktion des Amids **108** mit LiAlH₄ zum Amin **104**. Da die Boran-Gruppen labil gegenüber Basen, die Diethylphosphino-Gruppen jedoch sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff sind, wurde das Amin zur Aufreinigung mittels Säulenchromatographie nach der Reduktion erneut mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt. Im IR-Spektrum (Abb. 5.18) ist zu erkennen, dass die Amid-Bande bei 1624 cm⁻¹ verschwunden ist, außerdem sind die B-H-Valenzschwingungen bei 2369 und 2342 cm⁻¹ zu sehen.

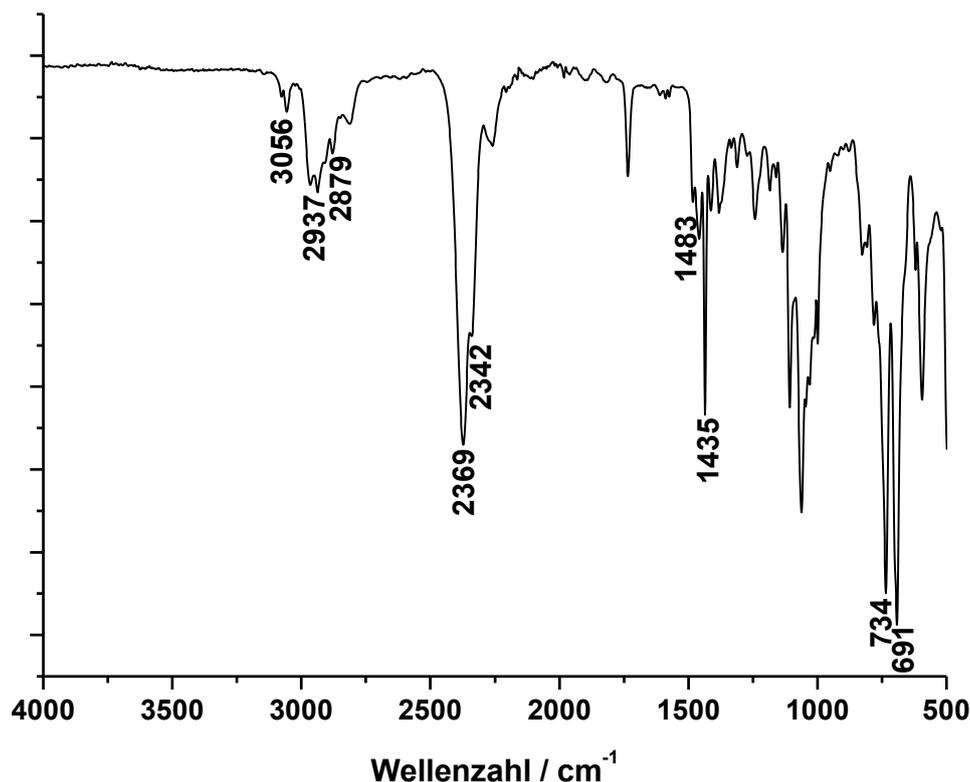


Abb. 5.18: IR-Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

Im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 5.19) ist die CH₂-Gruppe desamins **104** bei 2.21 ppm und im ¹³C-NMR (Abb. 5.20) bei 68.83 ppm zu sehen, außerdem spalten die Ethyl-Gruppen nicht mehr auf, bei 7.30 ppm liegen die CH₃-Gruppen und bei 18.95 ppm die CH₂-Gruppen.

5. Molybdänkomplexe mit NP₄-Liganden

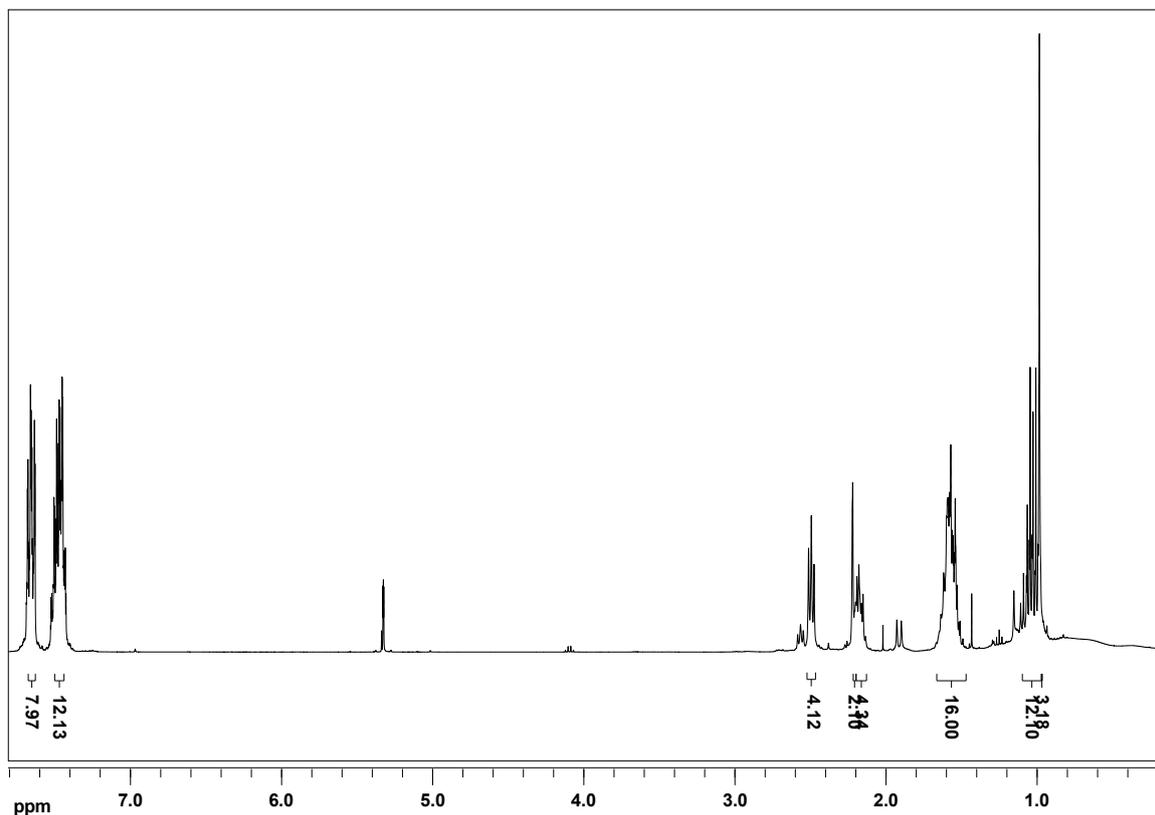


Abb. 5.19: ¹H-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

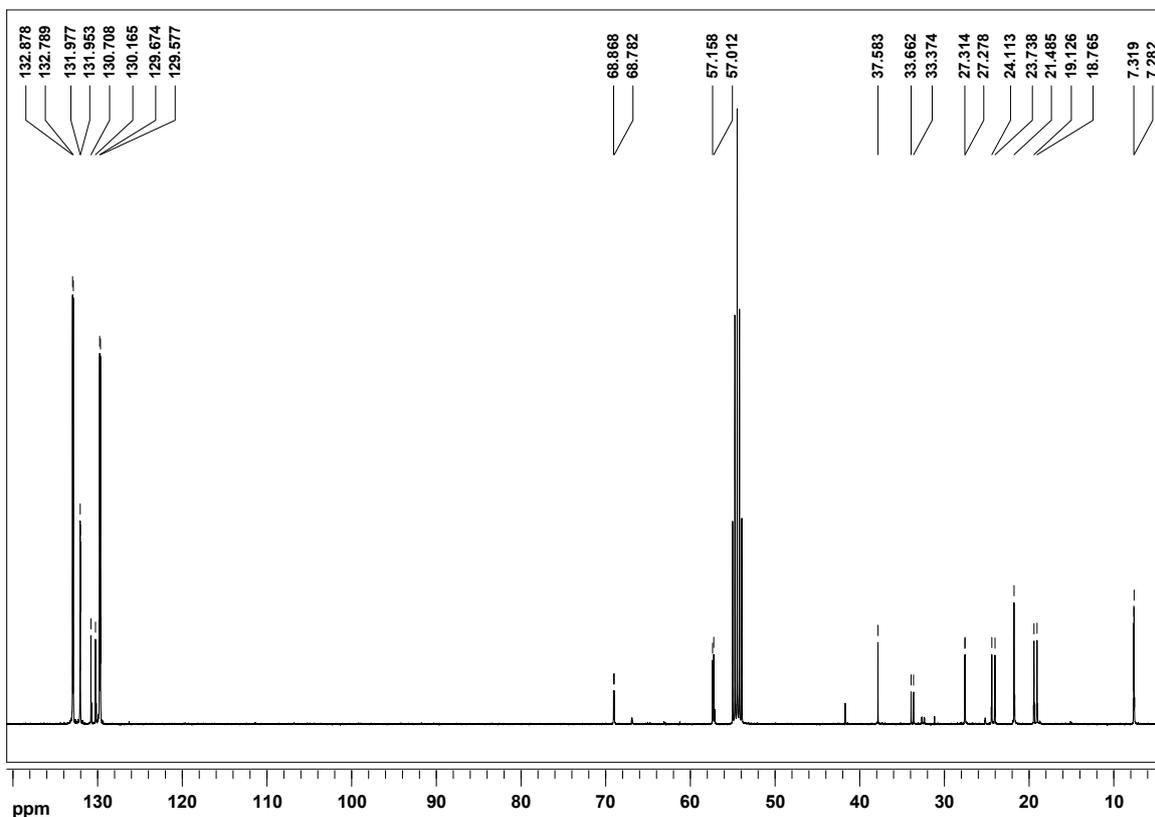


Abb. 5.20: ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

Durch ein $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC Spektrum (Abb. 5.21) lassen sich die Wasserstoffe den entsprechenden Kohlenstoffen sehr gut zuordnen. Im ^{31}P -NMR (Abb. 5.22) sind zwei Signale im positiven Bereich zu beobachten, da sowohl die Diethylphosphino- als auch die Diphenylphosphino-Gruppen Boran geschützt sind. Das Signal bei 16.75 ppm gehört zu den PPh_2 -Gruppen, das breite Signal bei 14.48 ppm kann durch ein $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC Spektrum den PEt_2 -Gruppen zugeordnet werden.

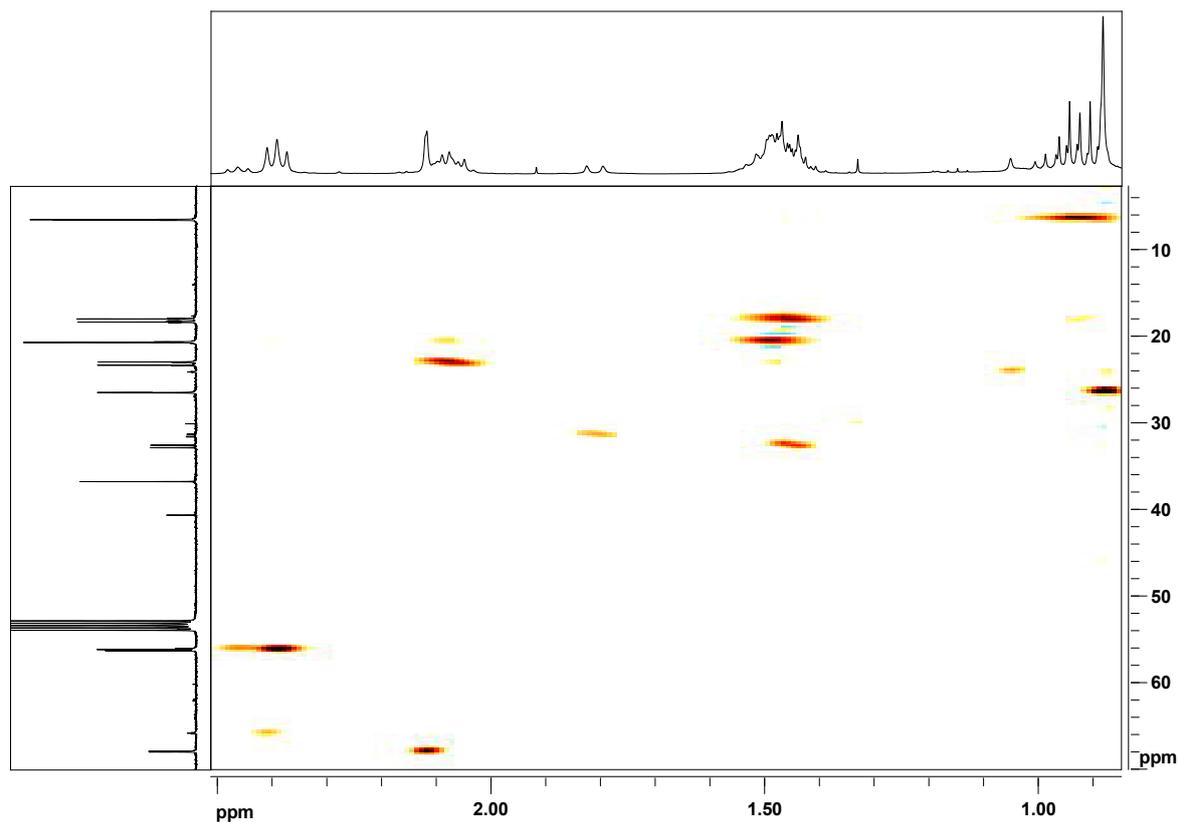


Abb. 5.21: $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

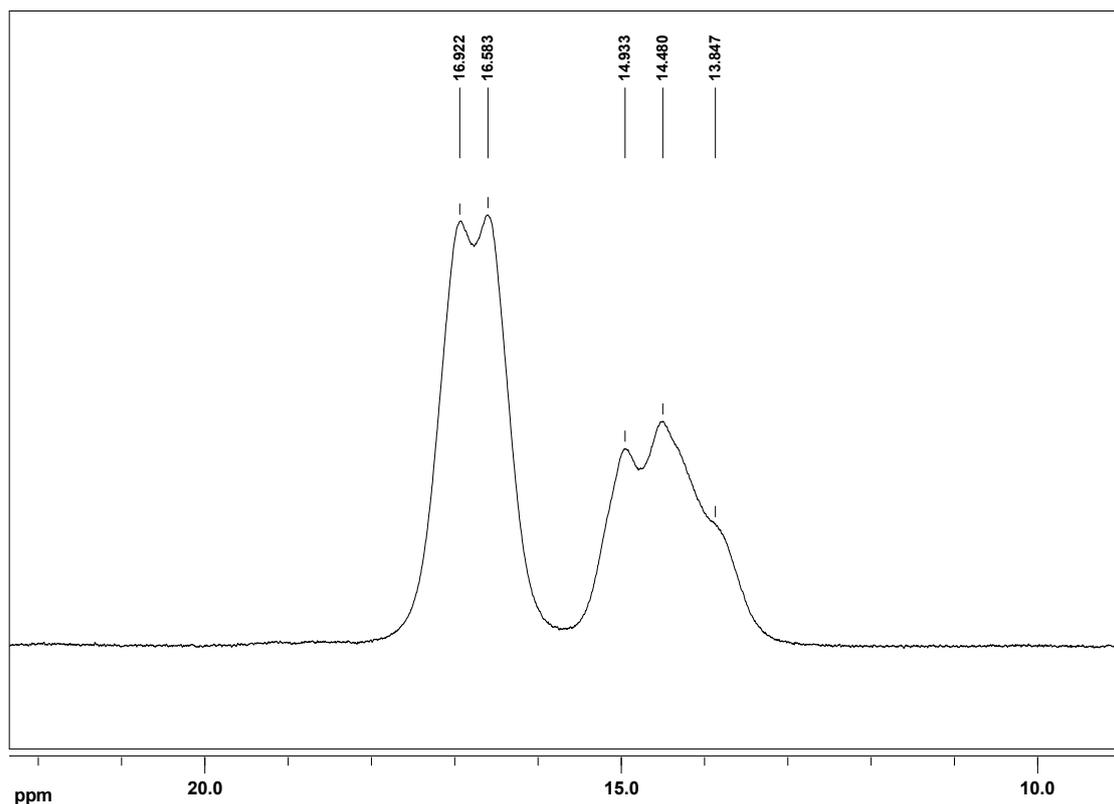


Abb. 5.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

Der letzte Schritt der Ligandensynthese bestand in der Entschützung der Phosphine mit Morpholin. Da die Entfernung des Morpholins sehr schwierig ist, wurde der Ligand **105** mit Methanol ausgefällt. Der Ligand **105** konnte jedoch nicht vollständig rein hergestellt werden, da anscheinend der Ligand durch die Umsetzung mit Morpholin zum Teil zersetzt wird. So sind im ^{13}C -NMR (Abb. 5.21) Signale zu finden, die sich nicht zuordnen lassen, wobei die Entschützung der Diethylphosphino-Gruppen auch zu beobachten ist, die Signale der CH_3 -Gruppen haben sich von 7.30 ppm auf 10.27 ppm verschoben und die der CH_2 -Gruppen von 18.95 ppm auf 21.14 ppm.

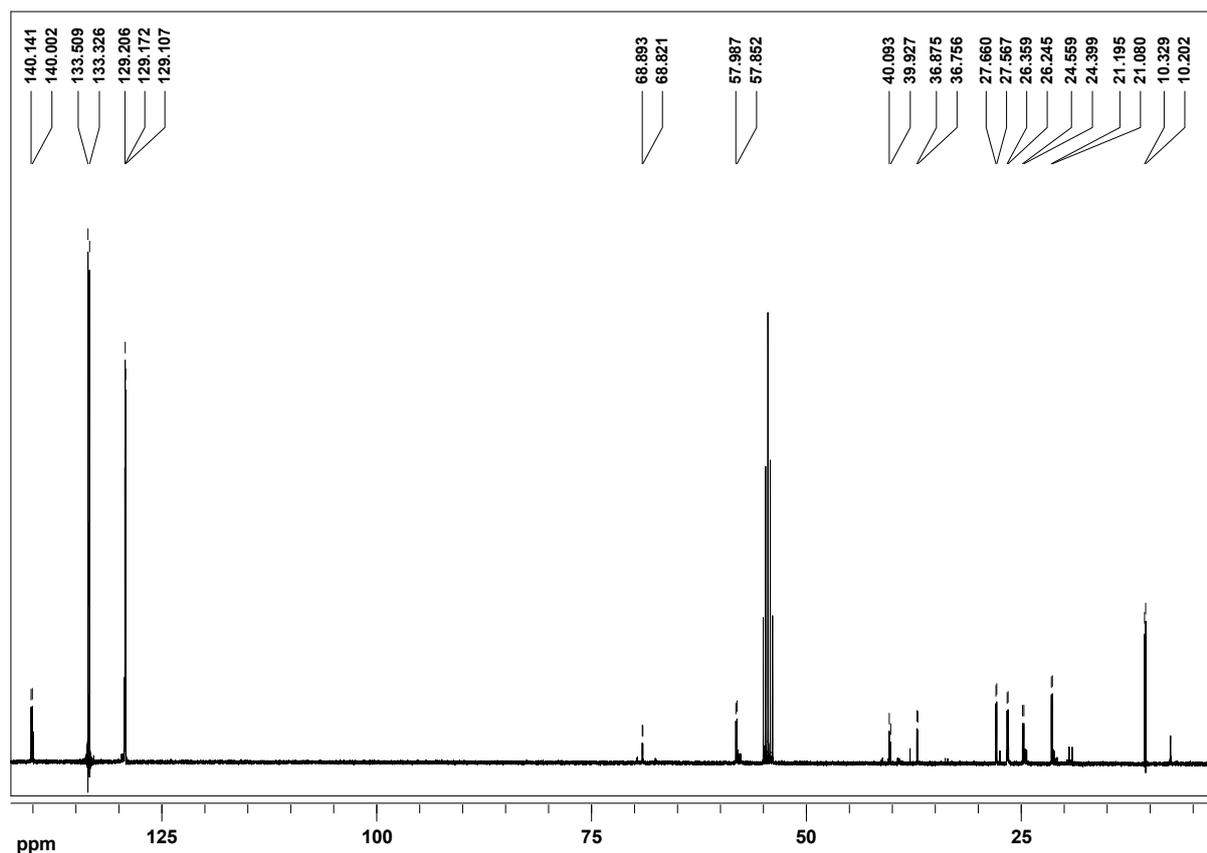


Abb. 5.23: ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino-methyl)propylamin (**105**).

Mit Hilfe eines ¹H,¹H-COSY (Abb. 5.24) konnten die miteinander koppelnden Protonen ausgemacht und somit die Signale im ¹H-NMR (Abb. 5.25) zugeordnet werden.

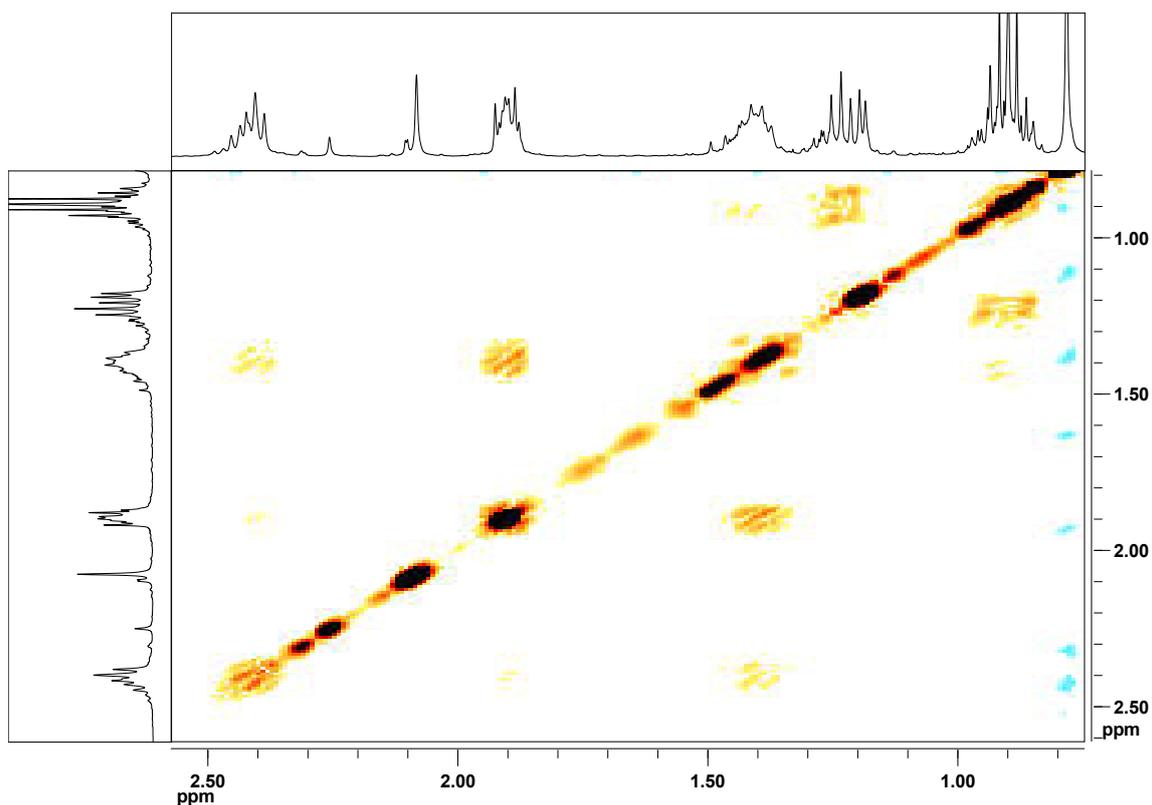


Abb. 5.24: $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

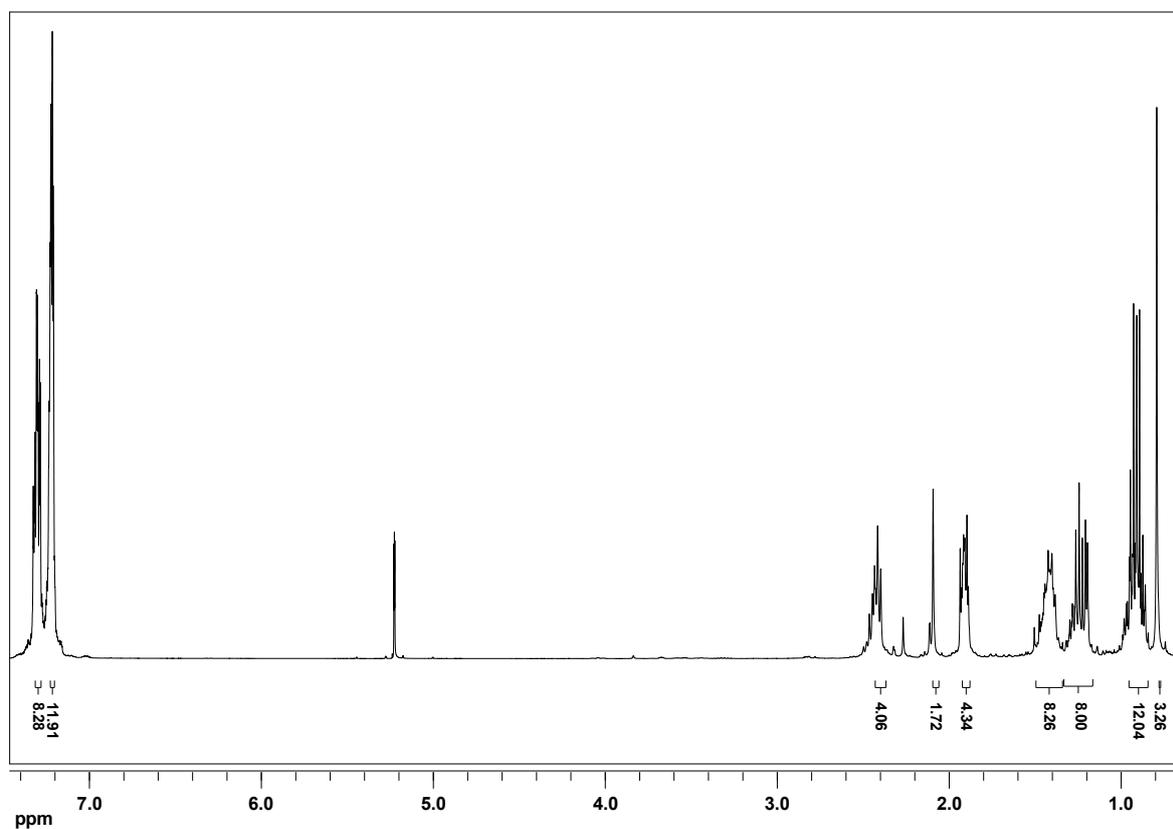


Abb. 5.25: ^1H -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

Im ³¹P-NMR Spektrum (Abb. 5.26) konnten die zwei Singulets für den Pentapodliganden ausgemacht werden, das Signal bei -15.65 ppm entspricht den PPh₂-Gruppen, das Singulett bei -32.47 ppm gehört zu den PEt₂-Gruppen, es sind aber auch viele Verunreinigungen zu beobachten.

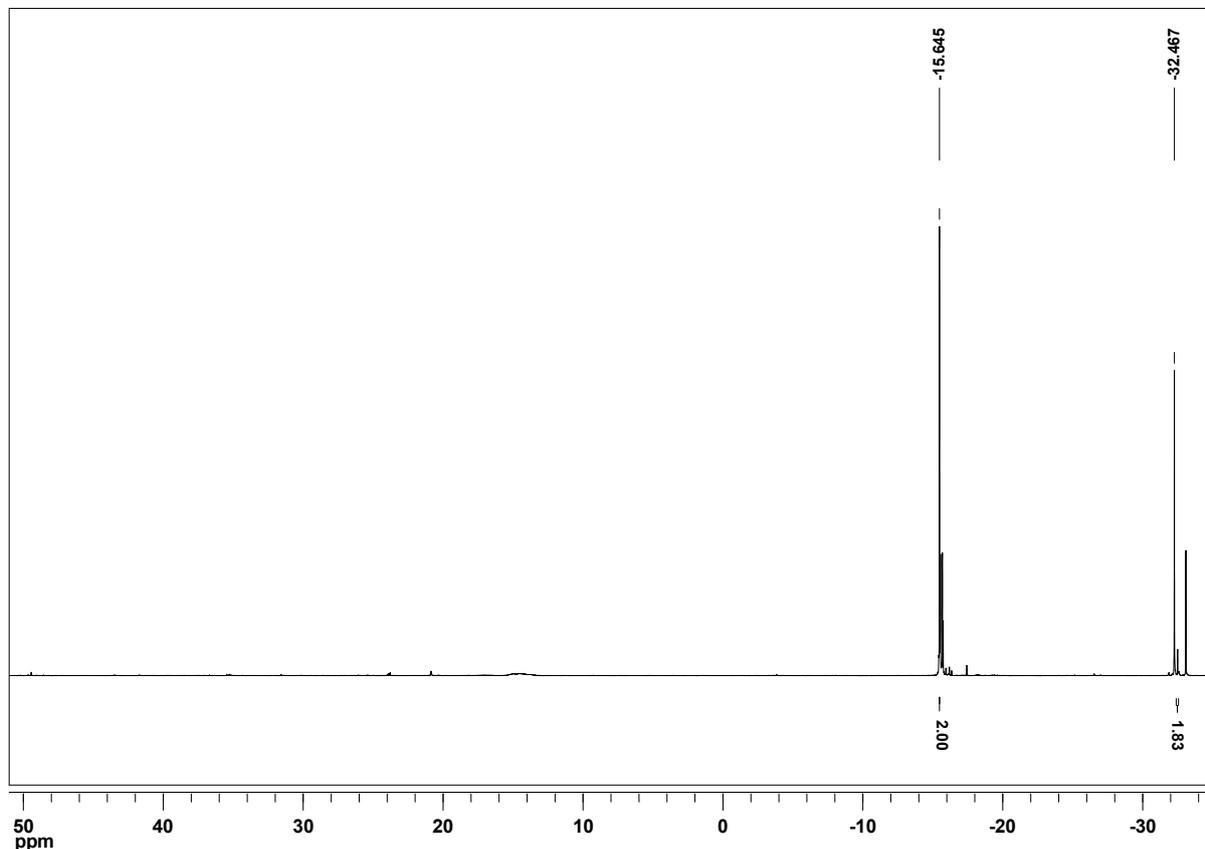


Abb. 5.26: ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

Der Ligand (**105**) wurde nicht weiter umgesetzt, da bisher noch keine geeignete Methode gefunden wurde, um Mo(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe herzustellen. Die bis jetzt verwendeten Methoden führen immer zu Komplex-Gemischen bzw. Koordinationspolymeren.

5.3.3. Syntheschema II (Route b)

5.3.3.1. Synthese von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**)

Eine andere Variante den Pentapodliganden zu erhalten, ist die extrem harsche LiAlH₄-Reduktion abzuschwächen und die Alkylphosphine dieser nicht auszusetzen.

Deshalb wurde *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (**107**) mit LiAlH_4 reduziert. Bei hohen Temperaturen reagieren Halogenide empfindlich auf diese Reaktion, jedoch konnte die Reduktion hier bei 0°C durchgeführt werden. Die Ausbeute mit 27 % könnte vielleicht mit einer kürzeren Reaktionszeit optimiert werden. Das Produkt **109** wurde sauber erhalten, wie dem ^1H -NMR (Abb. 5.27) zu entnehmen ist, so sind bei 2.38 ppm die zwei Protonen der Amingruppe dazugekommen. Auch das ^{13}C -NMR (Abb. 5.28) zeigt eine saubere Verbindung **109** und dass die Halogenide noch intakt sind, kann mit dem Signal bei 50.73 ppm für die Kohlenstoffe an den Chloriden verdeutlicht werden.

Die anschließende Salzmetathese mit LiPEt_2 führte zu keinem sauberen Produkt **105**, wie dem ^{31}P -NMR (Abb. 5.29) zu entnehmen ist. Um eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie zu ermöglichen, wurde die Verbindung mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt.

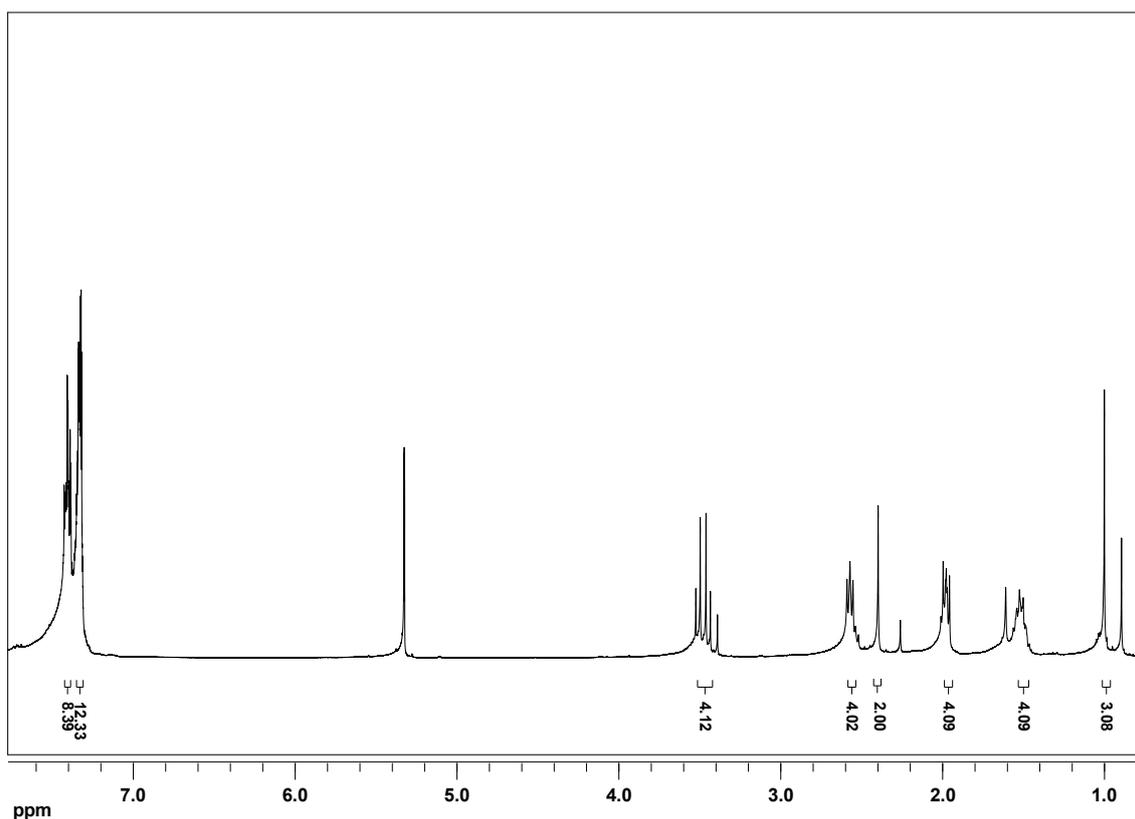


Abb. 5.27: ^1H -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamin (**109**).

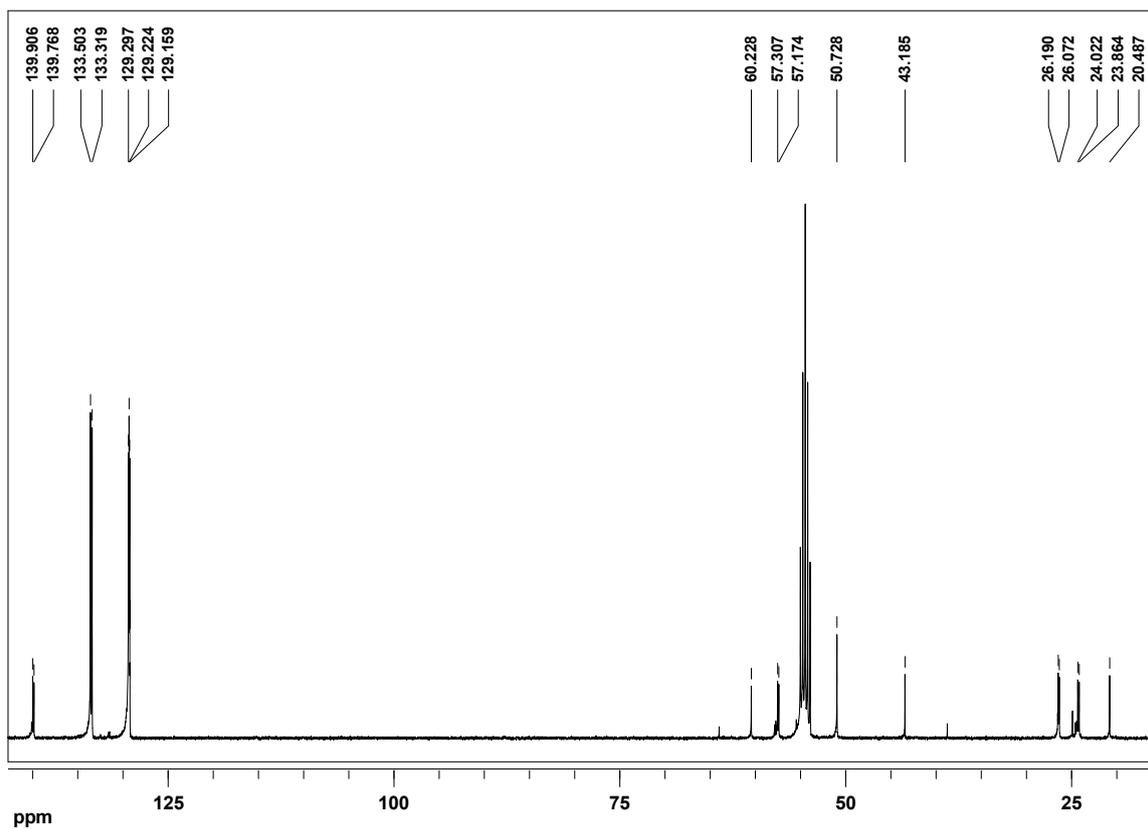


Abb. 5.28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamin (**109**).

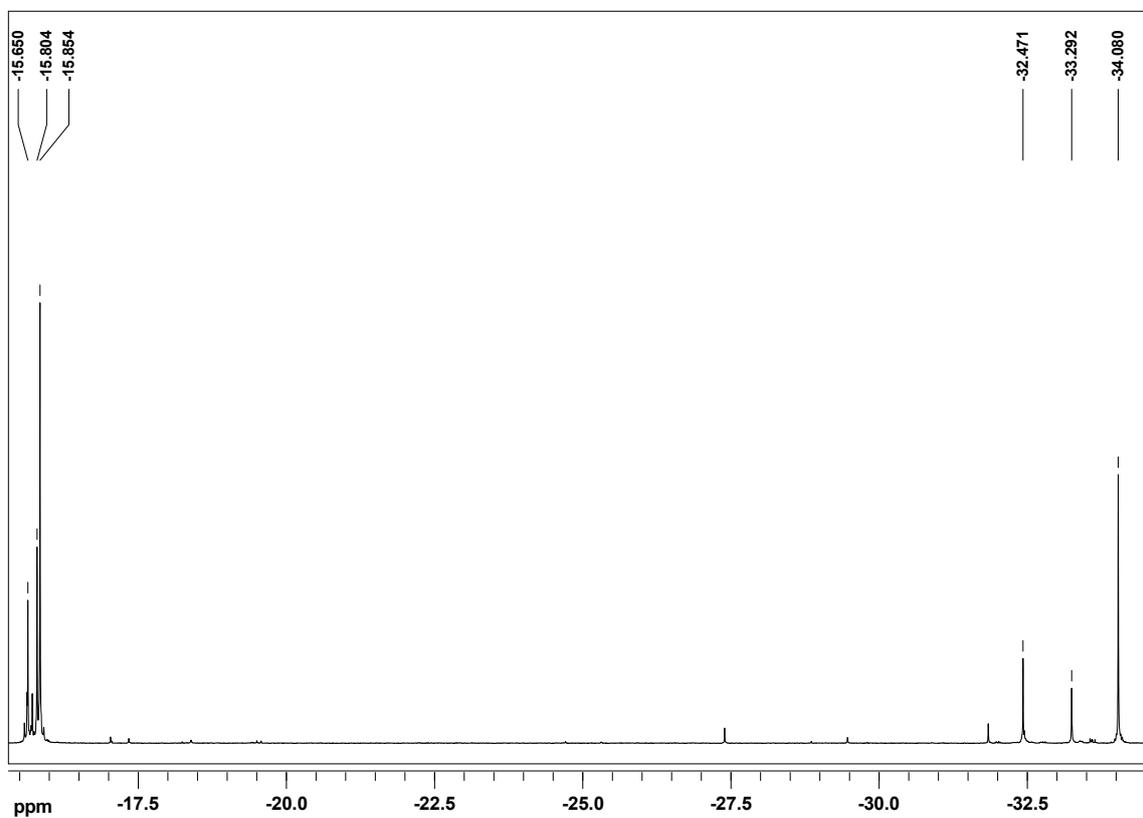


Abb. 5.29: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**) vor der Aufreinigung.

Dem ^{13}C -NMR Spektrum (Abb. 5.30) können die Signale der Verbindung **104** entnommen werden, aber es ist auch zu erkennen, dass das Produkt **104** nicht rein erhalten wurde. Das $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY (Abb. 5.31) zeigt die Kopplung der Protonen, dadurch kann eine Zuordnung der Protonen im ^1H -NMR erfolgen. Im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC Spektrum (Abb. 5.32) sind einige Verunreinigungen, unter den Signalen liegend, zu sehen, die sich auch durch die säulenchromatographische Aufreinigung nicht abtrennen ließen.

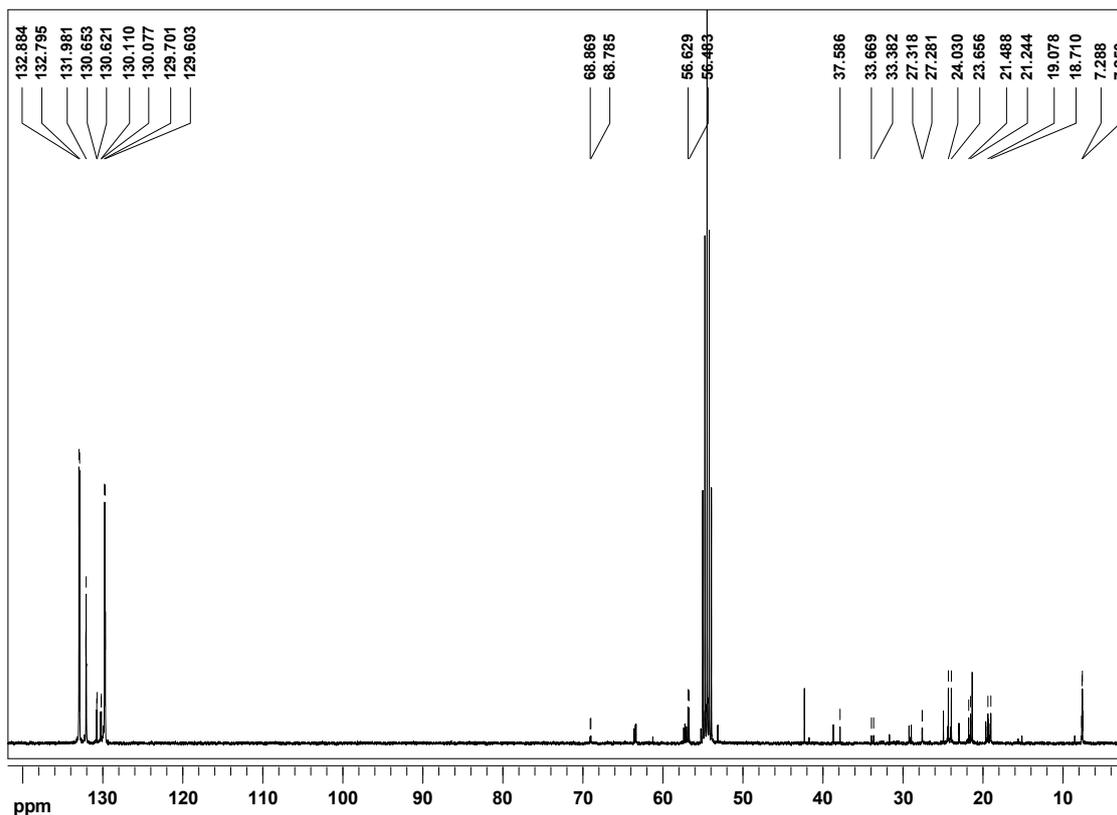


Abb. 5.30: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

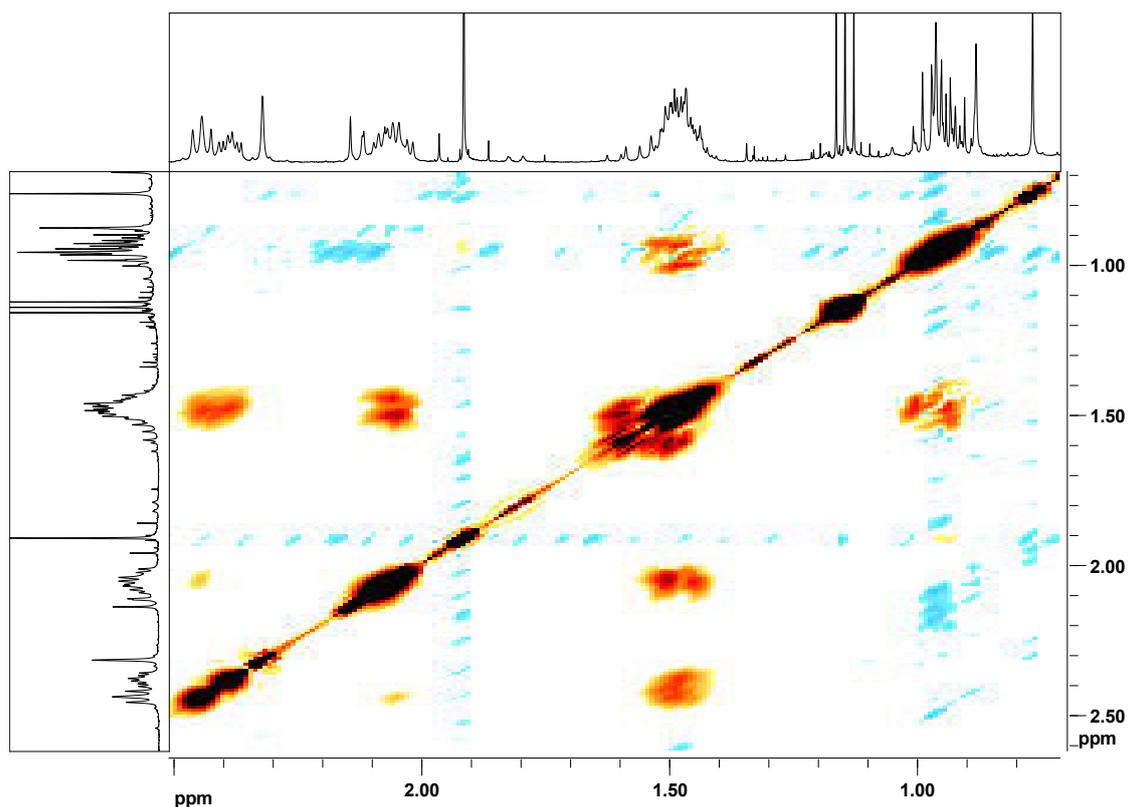


Abb. 5.31: ^1H , ^1H -COSY-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

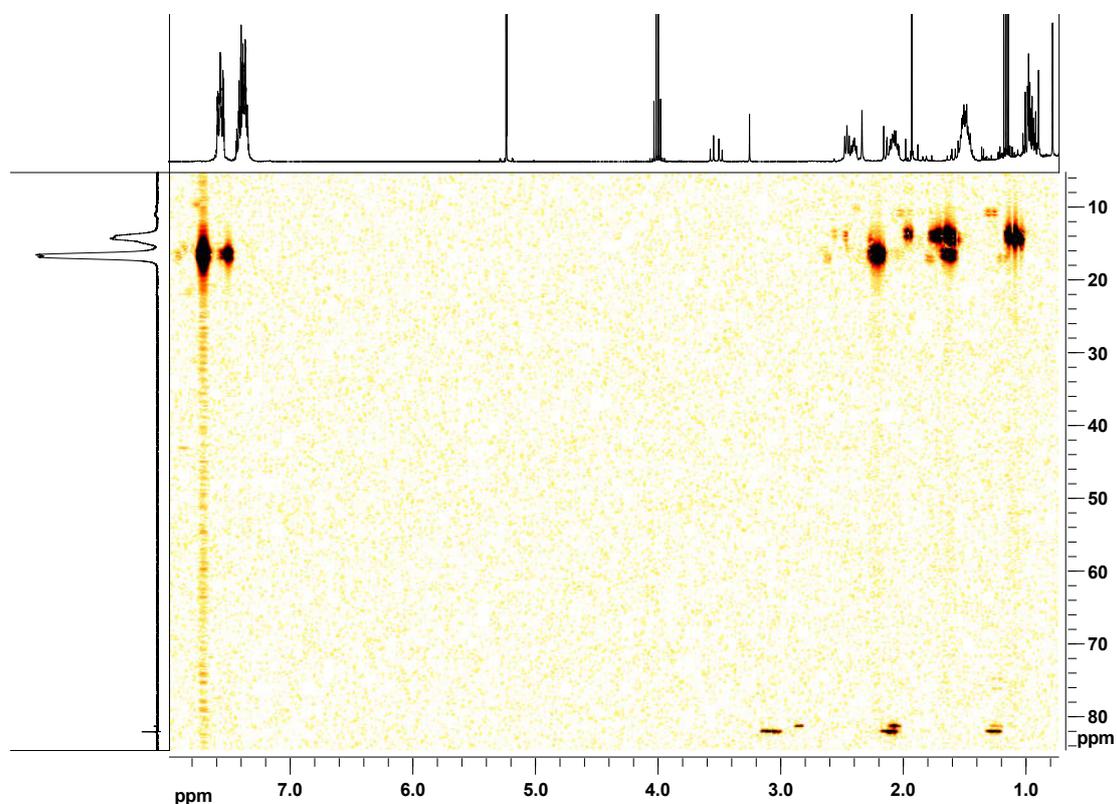


Abb. 5.32: ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-*P,P'*-bis(boran)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)-*P,P'*-bis(boran)propylamin (**104**).

Der Ligand **104** wurde trotzdem mit Morpholin entschützt, aber diesmal nicht mit Methanol ausgefällt. Es ist aber im ^1H -NMR Spektrum (Abb. 5.33) zu erkennen, dass das Morpholin i. Vak. nicht vollständig entfernt werden konnte. Außerdem sind noch andere Verunreinigungen zu sehen. Mit Hilfe des $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY (Abb. 5.34) konnte eine Zuordnung der Protonen getroffen werden.

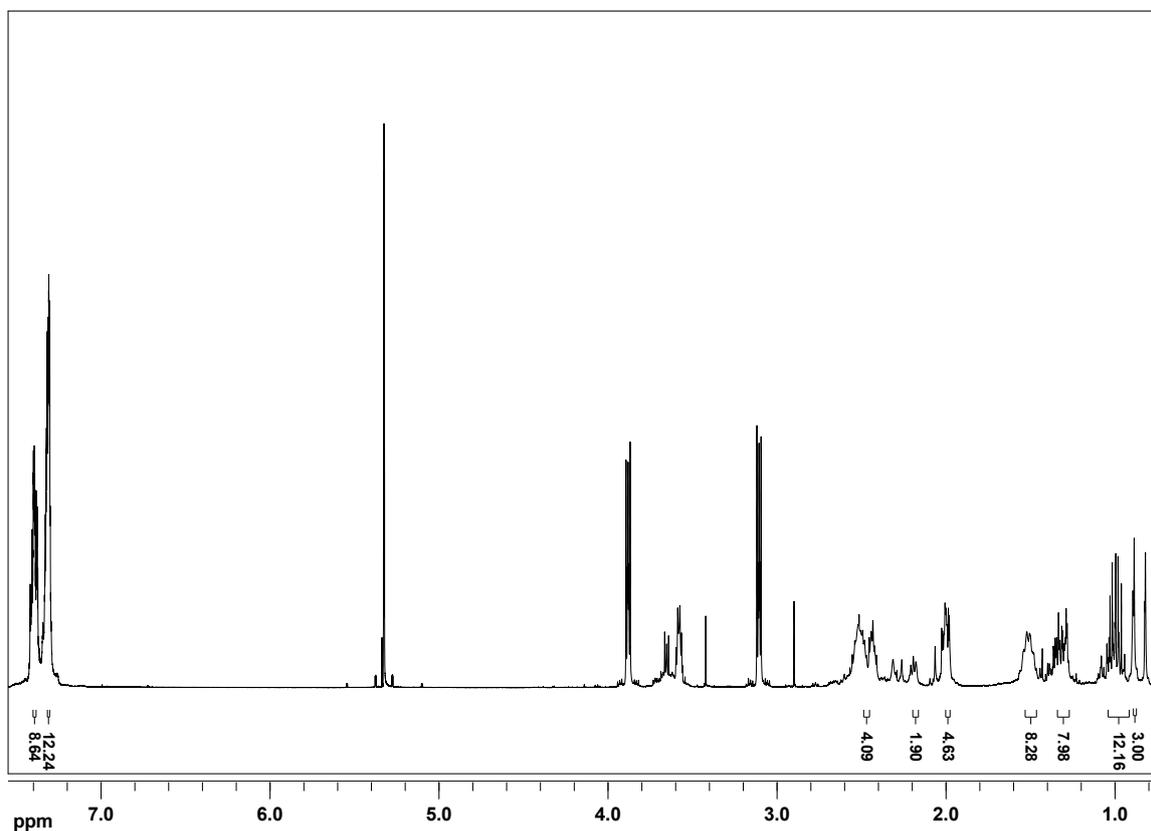


Abb. 5.33: ^1H -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphino-methyl)propylamin (**105**).

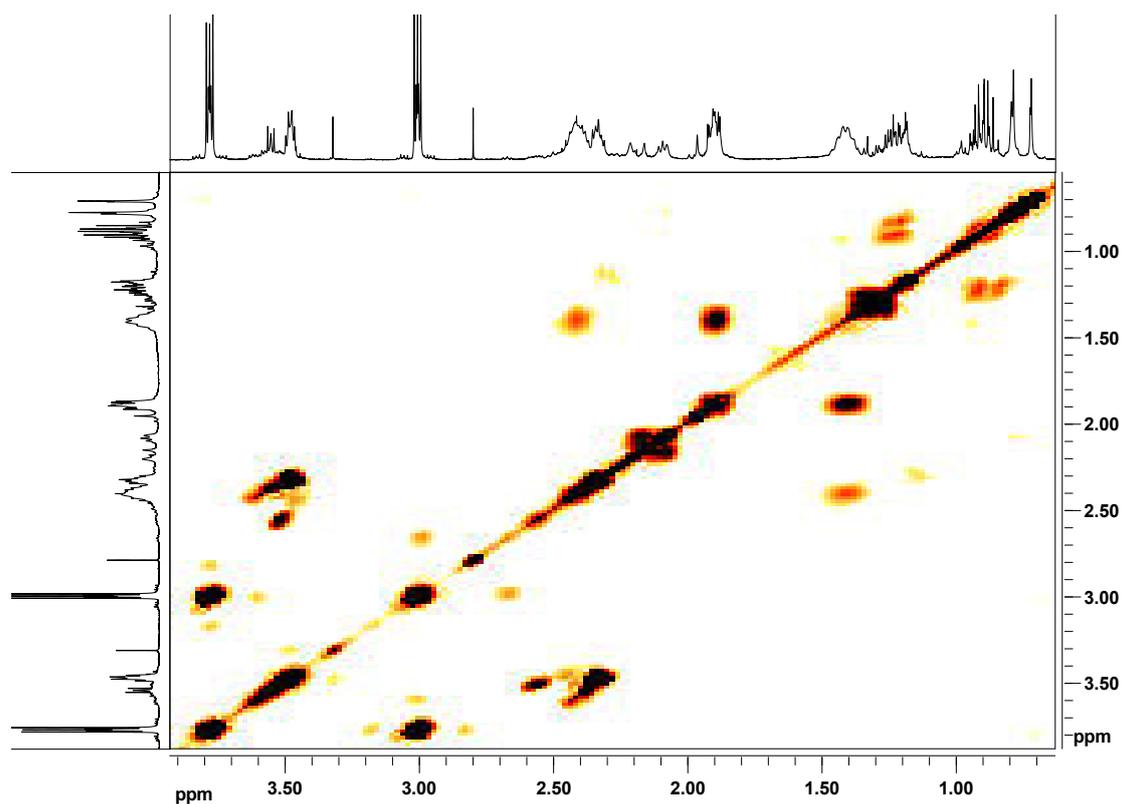


Abb. 5.34: $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

Auch im ^{31}P -NMR (Abb. 5.35) sind zu viele Signale zu beobachten, sogar mehr als vor der Aufreinigung. Also scheint die Reaktion mit dem Morpholin auch hier den Liganden **105** teilweise zu zerstören. Der Ligand **105** konnte also auch über diese Route nicht sauber erhalten werden.

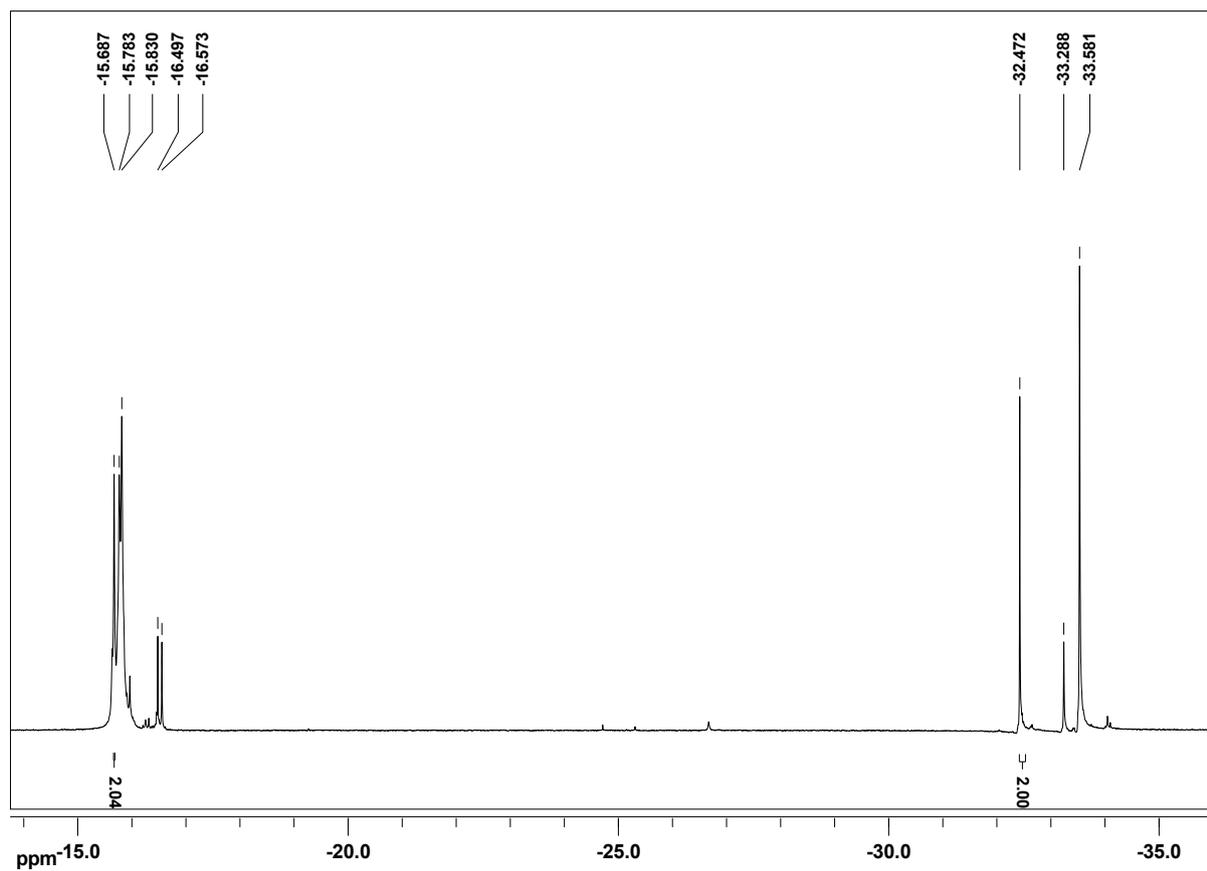


Abb. 5.35: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**).

5.4. Zusammenfassung und Ausblick

5.4.1. Zusammenfassung

Ausgehend von dem Liganden BnprPNP (**32**), der in Kapitel 3 vorgestellt wurde, sollten verschiedene Pentapodliganden hergestellt werden. Dazu wurden die OH-Gruppen mit 2 M HCl entschützt. Um die OH-Gruppen durch geeignete Abgangsgruppen zu ersetzen, wurden die Phosphine Boran-geschützt. Eine weitere Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid und Methansulfonylchlorid führte nicht zum gewünschten Produkt. Aufgrund dessen, dass keine geeignete Abgangsgruppe für die OH-Gruppen gefunden werden konnte, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

Eine andere Variante, um zu einem Pentapodliganden zu gelangen, wurde von Jan Kraemer ausgearbeitet.^[74] Dabei wird von der 3,3'-Dichlorpivalinsäure (**96**) ausgegangen, die ins Säurechlorid **106** überführt und mit dem Hydrochlorid **24** umgesetzt wird. Die Salzmetathese mit LiPEt₂BH₃ führte zum gewünschten Amid **108** mit guter Ausbeute. Die Reduktion des Amids **108** mit LiAlH₄ zum Amin **105** führte ebenfalls zur Entschützung der Diethylphosphino-Gruppen, für eine säulenchromatographische Aufreinigung wurde der Ligand **105** erneut mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex umgesetzt. Für die Entschützung der Phosphine wurde der Ligand **104** in Morpholin gekocht. Der Pentapodligand *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-2,2-bis(diethylphosphinomethyl)propylamin (**105**) konnte jedoch nur mit Verunreinigungen erhalten werden.

Eine weitere Möglichkeit, besteht darin den Liganden *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid (**107**) mit LiAlH₄ zu reduzieren, damit das Amin **109** vor der Salzmetathese vorliegt. Die Verbindung **109** konnte relativ rein erhalten werden. Das Amin **109** wurde dann mit LiPEt₂ umgesetzt, konnte aber nur mit Verunreinigungen erhalten werden. Aus diesem Grund wurde zu dieser Verbindung **105** Boran-Dimethylsulfid-Komplex dazugegeben, damit eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie möglich war. Die Verbindung **104** konnte aber nicht rein erhalten werden. Die Entschützung mit Morpholin führte zu einer noch stärker verunreinigten Verbindung als vor der Aufreinigung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass über die Route a der Ligand **105** mit weniger Verunreinigungen erhalten werden konnte, aber zukünftig die Route b zu einem schnelleren und vielleicht auch saubereren Ergebnis führen wird. Es sollte aber

auf eine Entschützung mit Morpholin verzichtet werden, da diese den Liganden zum Teil zersetzt. Das Optimalste wäre ganz auf eine Schützung mit Boranen verzichten zu können. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von LiPEt_2 als Feststoff, damit könnte eine genauere Umsetzung durchgeführt werden, die vielleicht eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie unnötig macht. So könnte der Ligand über fünf Stufen hergestellt werden.

5.4.2. Ausblick

5.4.2.1. Pentapodligand

Der in diesem Kapitel vorgestellte Pentapodligand hat den Nachteil, dass die Alkylphosphine am Tripod-Teil sitzen, was für eine *fac*-Geometrie auf Mo(III)-Stufe sprechen würde. Die Mo(III)-Präkursoren geben eine *mer*-Geometrie vor, die dazu führen könnte, dass nur zwei Donoratome koordinieren oder verschiedene Koordinationsprodukte entstehen. Einen Vorteil würde es geben, wenn die Alkylphosphine am Trident-Teil sitzen, da die Alkylphosphine eine höhere Affinität zur Koordination als Arylphosphine besitzen, außerdem würde der Trident-Teil *meridional* koordinieren, was den Mo(III)-Präkursoren mit ihrer *mer*-Geometrie entgegenkommt. D. h. auf diese Weise würden verschiedene Koordinationsprodukte ausgeschlossen werden, außerdem würde so sichergestellt werden, dass drei Donoratome auf Mo(III)-Stufe koordinieren. Ein Syntheschema, das eine Möglichkeit zur Herstellung eines solchen Pentapodliganden darstellt, ist in Abb. 5.36 zu sehen. Dabei wird über den gleichen Reaktionsweg vorgegangen, wie bei dem Pentapodliganden aus diesem Kapitel. Der Unterschied besteht in der Herstellung des prPNHP-Liganden mit Diethylphosphinen.

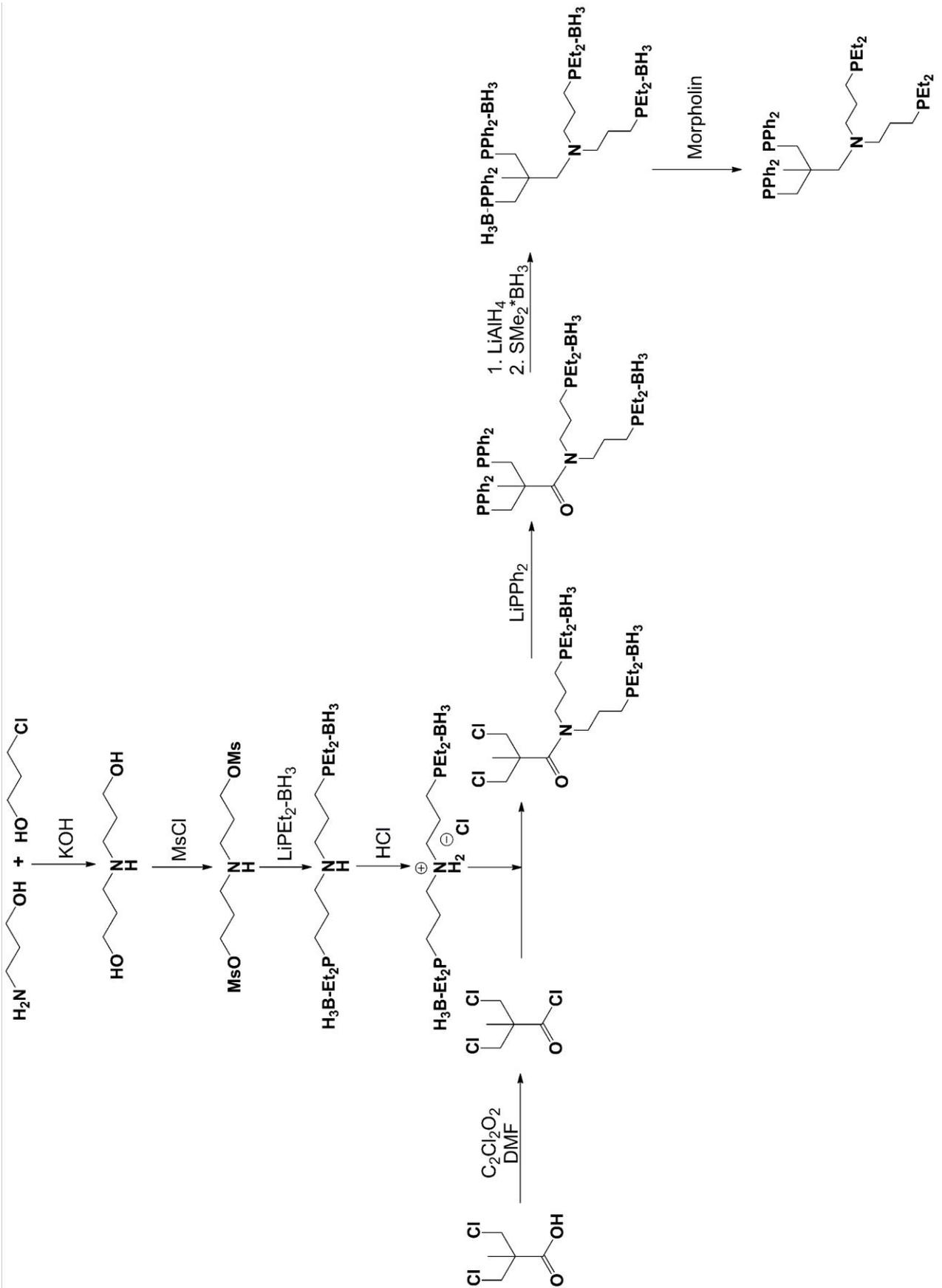


Abb. 5.36: Vorschlag zur Darstellung eines inversen N,P-Pentapodliganden.

5.4.2.2. Makrozyklen mit N/P-Donoratomen

Eine weitere Möglichkeit stabile Komplexe zu erhalten, wäre der Einsatz von Makrozyklen. Mit gemischten N/P-Makrozyklen haben sich bereits Kyba *et al.* 1985 beschäftigt,^[109] ein Bsp. für einen solchen Liganden ist in Abb. 5.37 zu sehen.

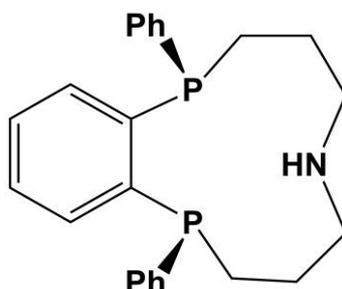


Abb. 5.37: N/P-Makrozyklus von Kyba *et al.*^[109]

Ein Nachteil von einem gemischten N/P-Tripodliganden ist der Freiheitsgrad der Rotation und der damit einhergehenden freien Drehbarkeit, d. h. es müssen schon die Freiheitsgrade im dekoordinierten Zustand minimiert werden. Bei Makrozyklen würde es nur noch Sessel-/Wanne-Schwingungen geben. Mit diesem Liganden haben sich auch Liu *et al.* beschäftigt und ihn an Eisen koordiniert.^[110] Auch Lee *et al.* haben 2013 eine Veröffentlichung mit diesem Liganden herausgebracht, wobei der Ligand an Eisen und Ruthenium koordiniert wurde.^[111] Also scheint dieses Design von dreizähligen Liganden noch heute von großem Interesse zu sein. Aufbauend auf dem Liganden von Kyba *et al.*^[109] könnte auch ein fünfzähliger Ligand entwickelt werden, der einen noch stabileren Komplex als mit einem Pentapodliganden ergeben würde, außerdem könnte so eine vollständige Koordination eines gemischten fünfzähligen N/P-Liganden sichergestellt werden.

6. Phosphin-Ligand als Modellsystem

Nach einer Vorschrift von Huttner *et al.* wurde aus Pentaglycerin über Oxetanderivate ein Tripod-Ligand hergestellt.^[112-114] Dieser Ligand wurde als Modellsystem verwendet, bzw. es wurden im Verlauf der Synthese verschiedene Methoden getestet.

Als Ausgangsverbindung für diese Arbeit diente 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol-*P,P'*-bis(boran) (**113**), das von Ludger Söncksen hergestellt wurde (Abb. 6.1).^[114]

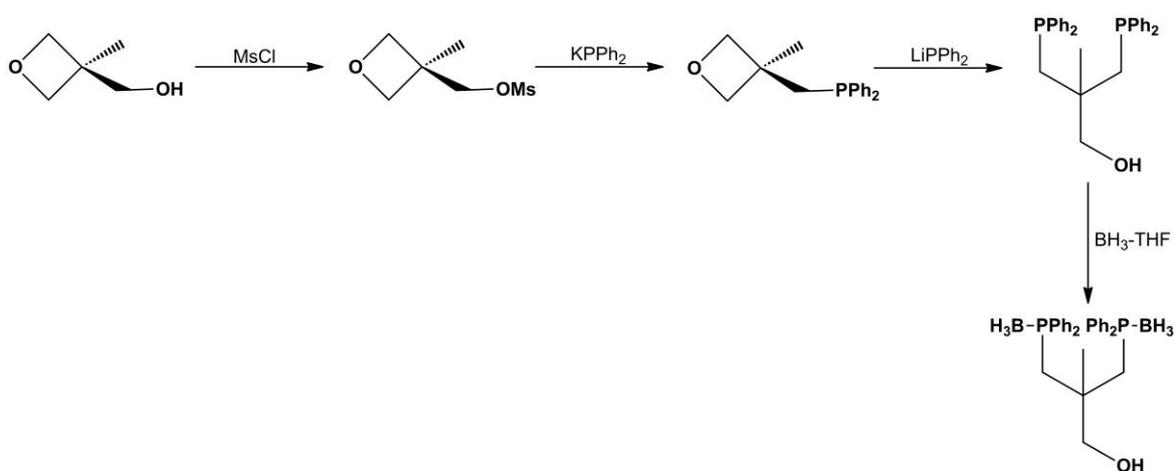


Abb. 6.1: Darstellung von 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol-*P,P'*-bis(boran) (**113**) nach einer Vorschrift von Huttner *et al.*.^[114]

Da nach einer geeigneten Synthese für die Aktivierung von OH-Gruppen in Liganden zur anschließenden Umsetzung mit Phosphinen gesucht wurde, sollte die Mesylierung nach Seitz *et al.* durchgeführt werden.^[114] Dazu müssen die Phosphine Boran-geschützt sein, damit diese nicht selber als nucleophile Reaktionspartner auftreten. Die Mesylierung nach Seitz *et al.*^[114] wurde bereits von Ludger Söncksen angewendet, führte aber zu keinem guten Ergebnis. In dieser Arbeit wurde eine eigene Synthese entwickelt, basierend auf verschiedenen Publikationen von Huttner. So wurde die Anzahl der Äquivalente an Triethylamin und Methansulfonylchlorid aus den Publikationen von Antelmann *et al.*^[115] und Vogelgesang *et al.*^[116] entnommen; CH₂Cl₂ als Lösungsmittel wurde aus den Publikationen von Schober *et al.*^[117] und Vogelgesang *et al.*^[116] genommen. Außerdem wurde eine längere Reaktionszeit von 2-3 d gewählt. Es wurde dann auch die Entschützung der Phosphine mit Morpholin getestet, da diese basisch entschützt werden und Morpholin eine milde Base ist.^[116]

Die anschließende Umsetzung mit geschütztem Lithiumdiphenylphosphid wurde nach einer Vorschrift von Muth *et al.*^[112] durchgeführt und sollte aufzeigen wie gut eine Salzmetathese mit Boran-geschützten Phosphinen funktioniert.

6.1. Syntheseplanung

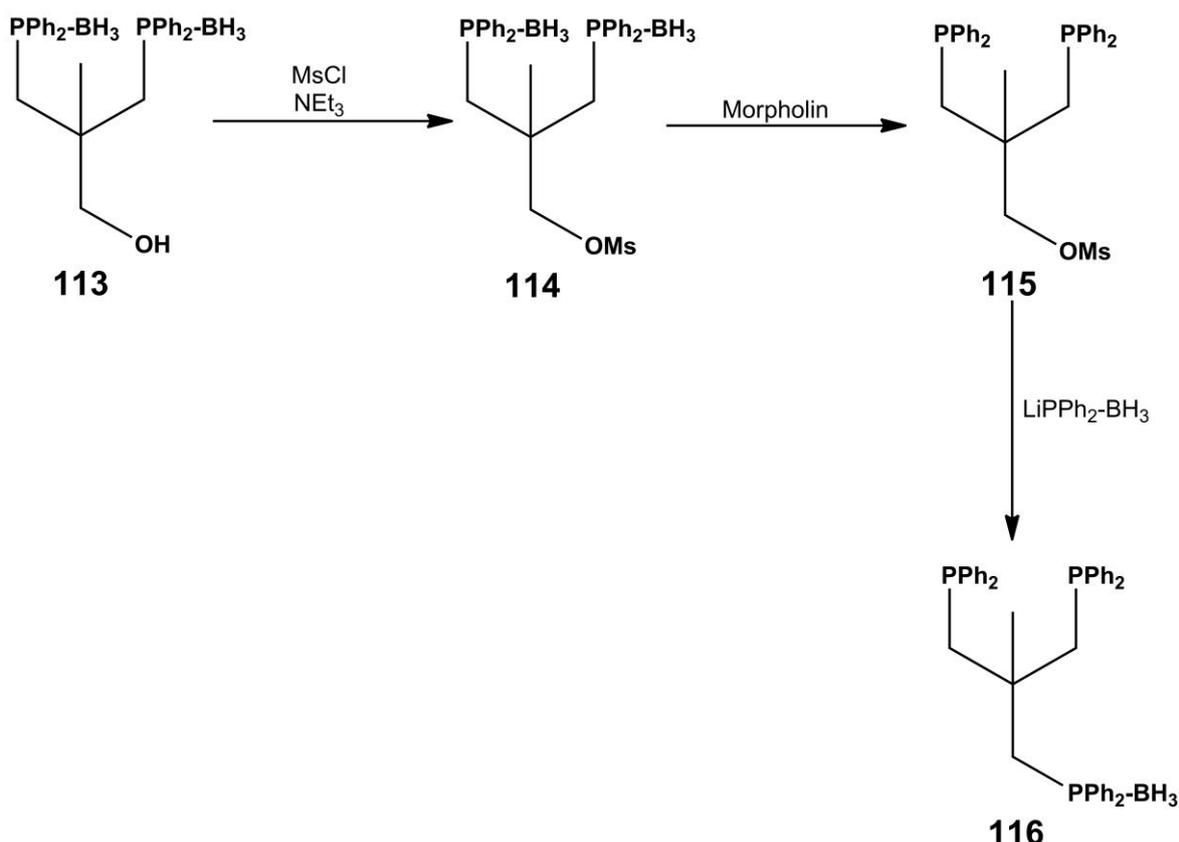


Abb. 6.2: Das Syntheschema zeigt die Darstellung des Modellliganden 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propyl(diphenylphosphanyl)-*P*-boran (**116**).

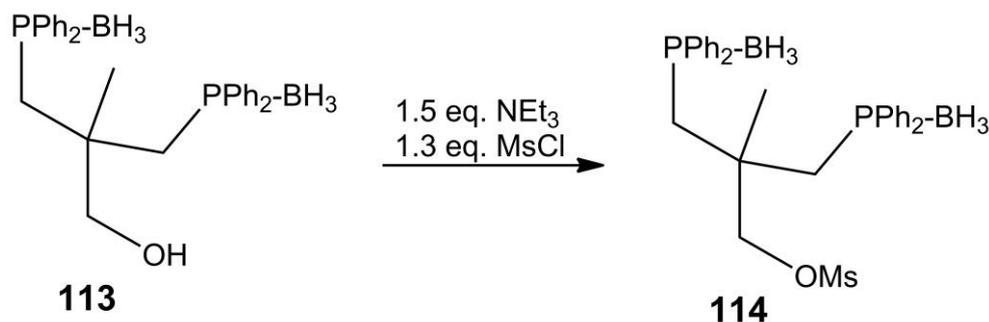
In Abb. 6.2 ist ein Syntheschema zur Darstellung eines Tripodliganden abgebildet, der als Modellsystem diente, um verschiedene Synthesen auszuprobieren.

Als Ausgangsverbindung diente das 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol-*P,P'*-bis(boran) (**113**), das nach einer Syntheseroute von Seitz *et al.*^[114] von Ludger Söncksen hergestellt wurde. Die Diphenylphosphin-Gruppen wurden Boran-geschützt, damit die OH-Gruppe weiter umgesetzt werden konnte. Um die Mesylierung von OH-Gruppen auszuprobieren, wurde der Ligand (**113**) mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin umgesetzt, zu Methansulfonsäure-2,2-

bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester-*P,P'*-bis(boran) (**114**). Der nächste Schritt war die Reaktion mit Morpholin zur Entschützung der Phosphine. Danach wird eine Salzmetathese mit $\text{LiPPh}_2\text{BH}_3$ durchgeführt, um Erfahrungen mit lithiierten Boran-geschützten Phosphinen zu sammeln und damit einen gemischten Tripodliganden herzustellen.

6.2. Synthesen

6.2.1. Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)-methyl]propylester-*P,P'*-bis(boran) (**114**)



Es wurden 1.02 g (2.07 mmol) 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanol-*P,P'*-bis(boran) (**113**) in 60 ml CH_2Cl_2 mit 350 mg (3.11 mmol) Triethylamin versetzt. Bei 0 °C wurden 360 mg (2.69 mmol) Methansulfonylchlorid dazugetropft und für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es wurde dann für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 20 ml H_2O hydrolysiert und jeweils mit 3 x 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausb.: 1.12 mg (1.99 mmol, 96 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	S(%)
berechnet:	64.08	6.81	5.70
gefunden:	63.05	7.10	5.60

IR (Film) / cm^{-1} : $\tilde{\nu}$ = 3054 (m) (=C-H-Valenz), 2966 (m) (C-H-Valenz), 2381 (m) (B-H-Valenz), 1483, 1436 (m) (P-C-Valenz), 1353, 1170 (m) (SO_2 -Valenz), 731, 695 (s) (=C-H-Deform.).

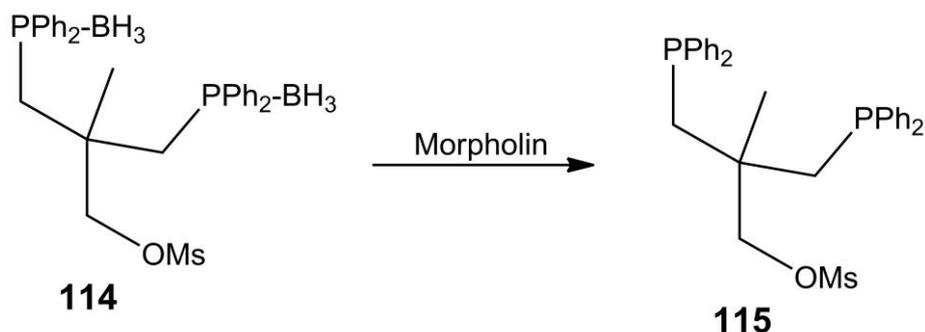
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300K, TMS): δ = 0.50-2.50 (br. s, 6H, BH_3), 0.95 (s, 3H, H_3CC_q), 2.57 (dt, 2H, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$), 2.94 (s, 3H, SO_2CH_3), 3.04 (dt, 2H, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$), 4.35 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$), 7.45-7.52 (m, 12H, CH), 7.66-7.71 (m, 4H, CH), 7.79-7.84 (m, 4H, CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): δ = 24.00 [1C, H_3CC_q], 35.05 [1C, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$], 35.36 [1C, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$], 38.00 [1C, SO_2CH_3], 40.50 [1C, C_q], 77.03 [1C, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$], 129.47-133.21 [24C, CH] ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): δ = 9.85 [s, 2P] ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, TMS): δ = -38.20 ppm.

6.2.2. Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)-methyl]propylester (115)



Es wurden 500 mg (0.890 mmol) Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)-methyl]propylester-*P,P'*-bis(boran) (**114**) in 4.00 ml (45.9 mmol) Morpholin gelöst. Das Gemisch wurde bei 70 °C für 30 min gerührt. Das Morpholin wurde bei 40 °C i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04-0.063 mit PE, THF, 3:2, $R_f = 0.56$) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 300 mg (0.561 mmol, 63 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)	S(%)
berechnet:	67.40	6.03	6.00
gefunden:	66.50	6.36	4.81

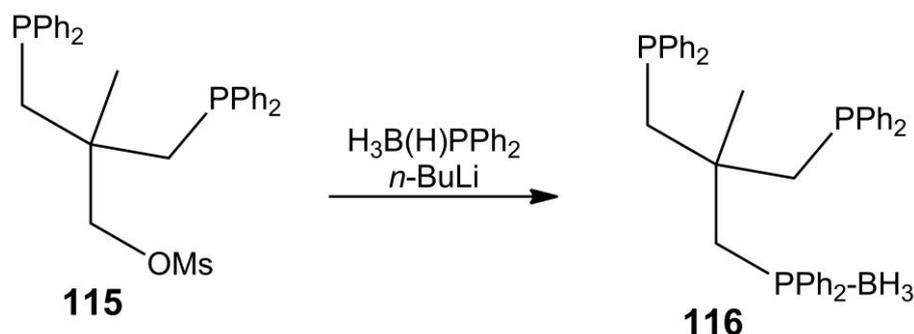
IR (Film) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3059$ (m) (=C-H-Valenz), 2961, 2872 (m) (C-H-Valenz), 1581 (m) (Ringschw.), 1482, 1430 (m) (P-C-Valenz), 1352, 1175 (s) (SO_2 -Valenz), 742, 689 (s) (=C-H-Deform.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): δ = 1.03 [s, 3H, H_3CC_q], 2.37 [dd, $^3J = 14.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2H, CH_2PPh_2], 2.49 [dd, $^3J = 14.6$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz, 2H, CH_2PPh_2], 2.70 [s, 3H, SO_2CH_3], 4.15 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$], 7.30-7.35 [m, 12H, CH], 7.39-7.49 [m, 8H, CH] ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 24.49 [1C, H_3CC_q], 36.55 [1C, SO_2CH_3], 38.29 [2C, CH_2PPh_2], 38.72 [1C, C_q], 76.48 [1C, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$], 128.41-138.96 [24C, CH] ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -26.94 [s, 2P] ppm.

6.2.3. 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propyl(diphenylphosphanyl)-*P*-(boran) (116)



Zu einer eisgekühlten Lösung von 123 mg (0.617 mmol) $\text{HPPH}_2\text{-BH}_3$ in 5 ml THF wurden tropfenweise 0.250 ml (0.620 mmol) *n*-BuLi gegeben. Die orange Lösung wurde bei Raumtemp. für 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 300 mg (0.561 mmol) Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester (**115**) in 10 ml THF getropft und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 2 ml H_2O dazugegeben und 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 80.0 mg (0.125 mmol, 22 %).

Elementaranalyse	C(%)	H(%)
berechnet:	77.12	6.63
gefunden:	63.35	6.54

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3059$ (m) (=C-H-Valenz), 2969, 2935 (m) (C-H-Valenz), 2381 (m) (B-H-Valenz), 1590 (m) (Ringschw.), 1482, 1437 (m) (P-C-Valenz), 740, 693 (s) (=C-H-Deform.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS): $\delta = 0.68\text{-}1.96$ (br., 3H, BH_3), 0.94 [s, 3H, H_3CC_q], 2.26 [dd, $^3J = 14.5$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, 2H, CH_2PPh_2], 2.41 [dd, $^3J = 18.3$ Hz, $^3J = 2.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$], 2.55 [dd, $^3J = 14.5$ Hz, $^3J = 3.1$ Hz, 2H, CH_2PPh_2], 7.29-7.32 [m, 18H, CH], 7.38-7.44 [m, 12H, CH] ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.65$ [br. s, 1P, PPh_2BH_3], -26.90 [s, 2P, PPh_2] ppm.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Die entwickelte Synthese für die Mesylierung der OH-Gruppen führte zu einer guten Ausbeute von 96 % und zu einem hohen Reinheitsgrad ohne größere Aufreinigung, wie an der EA zu erkennen ist. Im $^1\text{H-NMR}$ (Abb. 6.3) kann das Singulett bei 2.94 ppm der CH_3 -Gruppe der Mesyl-Gruppe zugeordnet werden und auch im $^{13}\text{C-NMR}$ kann das Signal für die CH_3 -Gruppe bei 38.00 ppm gefunden werden.

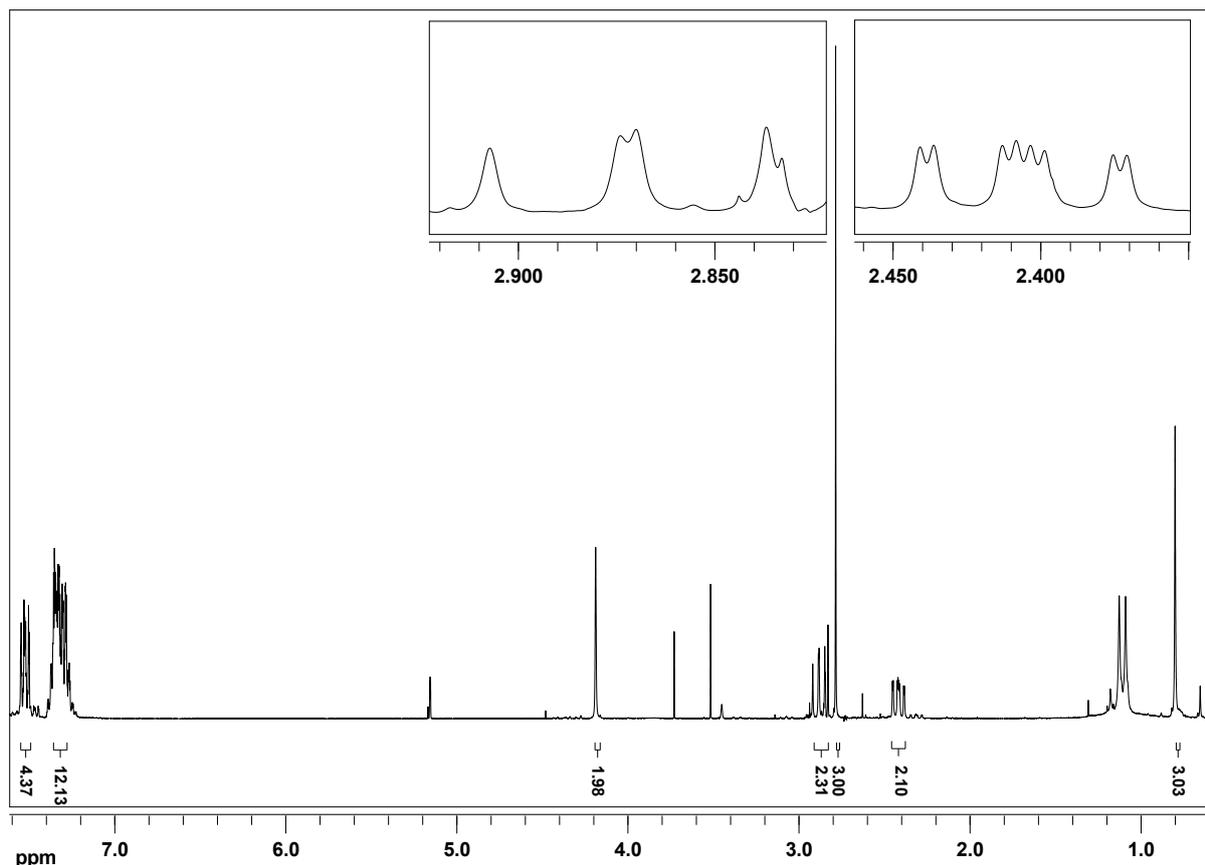


Abb. 6.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)-methyl]propylester- P,P' -bis(boran) (**114**).

Die Umsetzung von Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester- P,P' -bis(boran) (**114**) mit Morpholin führte schon nach kurzer Reaktionszeit zur Entschützung der Phosphine. Da sich das Morpholin sehr schlecht i. Vak. entfernen lässt, wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Im IR-Spektrum (Abb. 6.4) ist zu erkennen, dass die B-H-Valenzschwingung bei 2381 cm^{-1} verschwunden ist, bei 1352 und 1175 cm^{-1} sind die SO_2 -Schwingungen zu beobachten. Im $^{31}\text{P-NMR}$ hat sich das Signal von 9.85 ppm in den negativen Bereich zu -26.94 ppm verschoben, was eine Entschützung bestätigt.

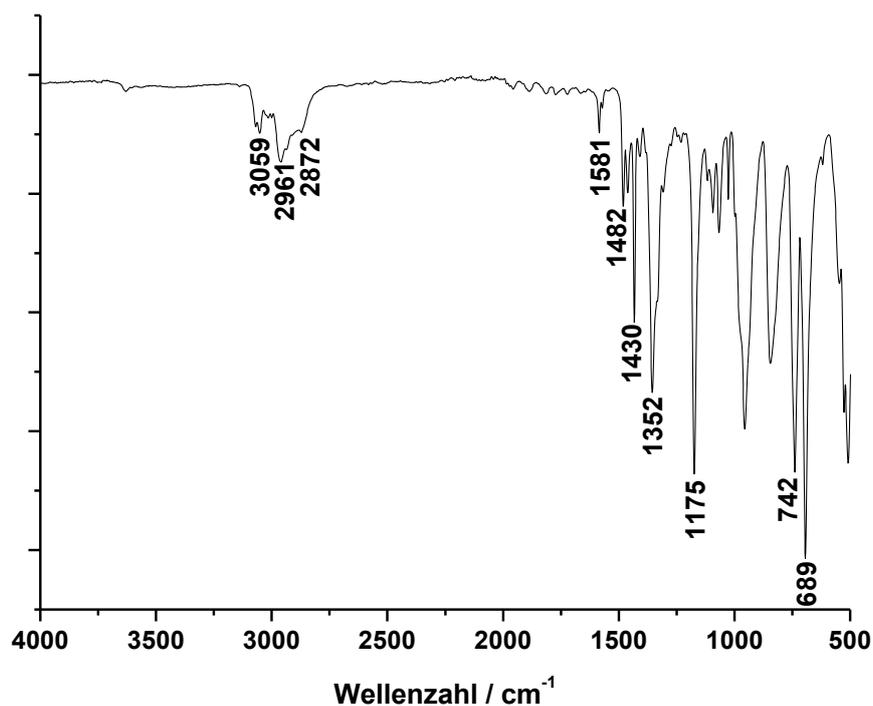


Abb. 6.4: IR-Spektrum von Methansulfonsäure-2,2-bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propylester (**115**).

Die Salzmetathese mit dem Boran-geschützten Diphenylphosphin führte zum gewünschten Produkt **116**. Im ^{31}P -NMR (Abb. 6.5) sind zwei Signale zu finden, ein Singulett bei -26.90 ppm für die ungeschützten Phosphine und ein breites Signal bei 8.65 ppm für das Boran-geschützte Phosphin. Es ist aber auch zu erkennen, dass die Verbindung nicht rein erhalten wurde. Da es sich dabei nur um ein Modellsystem handelt und das eigentliche Ziel lediglich darin bestand eine generelle Durchführung der Salzmetathese mit Boran-geschützten Diphenylphosphin zu finden, wurde der Ligand **116** nicht weiter aufgearbeitet. Der gemischte Tripodligand wurde nicht umgesetzt, da eine Entschützung mit Morpholin am Komplex nicht möglich ist.

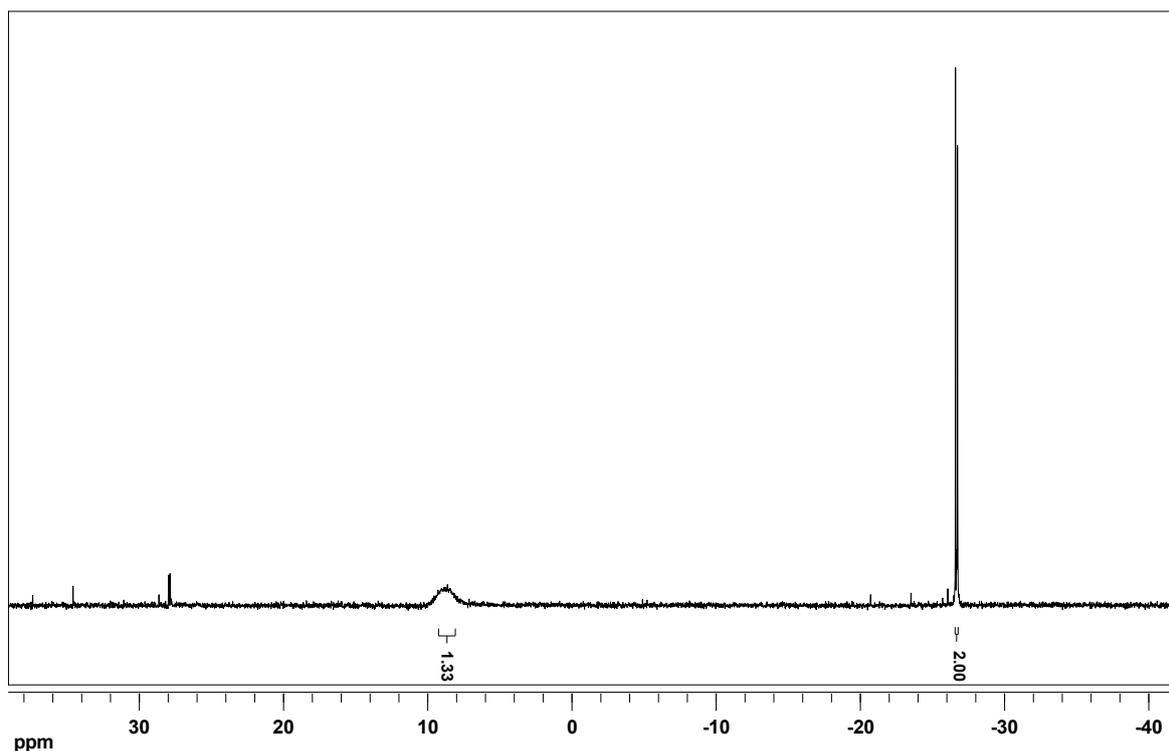


Abb. 6.5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]propyl(diphenylphosphanyl)-*P*-(boran) (**116**).

6.4. Zusammenfassung

Dieser Modellligand **116** wurde verwendet, um verschiedene Reaktionen auszuprobieren. Es wurde die Mesylierung einer OH-Gruppe, in Gegenwart von geschützten Phosphinen, ausprobiert. Das Produkt **114** konnte in guter Reinheit und Ausbeute erhalten werden. Die Entschützung der Phosphine mit Morpholin führte zum gewünschten Liganden **115**. Die Salzmetathese mit Boran-geschütztem Diphenylphosphin führte zu einem gemischten Tripodliganden **116**, der aber nicht rein erhalten wurde. Die durchgeführten Synthesen wurden für die Synthesen der gemischten N/P-Liganden verwendet.

7. Methoden und Geräte

7.1. Allgemein

Alle Synthesen wurden unter Schlenkbedingungen unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten luftempfindlichen Substanzen wurden in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun) unter Stickstoff gelagert und vorbereitet. *n*-BuLi wurde als 2.5 M Lösung in *n*-Hexan verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch unter Argon über folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

- THF und OEt₂ über Lithiumaluminiumhydrid
- CH₂Cl₂ und *n*-Hexan über Calciumhydrid
- Ethanol und Toluol über Natrium
- Methanol über Magnesium

7.2. Schwingungsspektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem ATR Spektrometer der Firma Bruker des Typs ALPHA-P in einem Bereich von 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ 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 cm⁻¹ bis 20 cm⁻¹ aufgenommen.

7.3. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE III HD 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer ¹H-Frequenz von 400.13 MHz, einer ¹³C-Frequenz von 100.62 MHz, einer ³¹P-Frequenz von 161.975 MHz und einer ¹¹B-Frequenz von 128.37 MHz aufgenommen. Als Referenz dienten TMS (δ (¹H) = 0 ppm, δ (¹³C) = 0 ppm), H₃PO₄ 85 proz. (δ (³¹P) = 0 ppm) und BH₃·OEt₂ (δ (¹¹B) = 0 ppm). Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt.

7.4. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHNS-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma Euro Vektor durchgeführt. Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom in Zinntöpfchen. Die Halogenwertbestimmung erfolgte nach einer Vorschrift von Schöniger,^[118] mit einem Potentiograph E536 von Metrohm.

7.5. EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden an einem Bruker EMXplus Spektrometer mit einer PremiumX Mikrowellenbrücke und einer Bruker HQX-Band Cavity aufgenommen. Die Proben wurden unter Schutzgas in Flatcell Probenröhrchen (Suprasil Standard TE 102 Cavity Aqueous Cell) überführt und bei Raumtemp. vermessen. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem EasySpin^[119] Programmpaket für MATLAB.

7.6. DFT-Rechnungen

Für die Geometrieoptimierungen wurden die Basissätze LANL2DZ (für Mo und I) und 6-311G (für alle anderen Atome) verwendet. Die DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian09^[120] unter Verwendung des Funktionals B3LYP durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosindiphosphat
AIBN	Azo-bis(isobutyronitril)
AlMe ₃	Trimethylaluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
äquiv.	Äquivalent(e)
asym	antisymmetrisch
ATP	Adenosintriphosphat
BnprPNP	<i>N,N</i> -Bis(3-diphenylphosphinopropyl)benzyliden-2,2-bis(oxymethyl)propylamin
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CF ₃ CO ₂ H	Trifluoressigsäure
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Ethin, Ethen, Ethan
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CO, CO ₂	Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid
COSY	correlated spectroscopy
d	Tag(e)
depe	Bis(diethylphosphino)ethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
EA	Elementaranalyse(n)

EE	Essigsäureethylester
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESEEM	Electron Spin Echo Envelope Modulation
fac	facial
ges.	gesättigt
h	Stunde(n)
BF ₄	Tetrafluorborsäure
HCl	Salzsäure
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
H ₂ O	Wasser
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
KCl	Kaliumchlorid
KOH	Kaliumhydroxid
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydroxid
LiPEt ₂	Lithiumdiethylphosphid
LiPPh ₂	Lithiumdiphenylphosphid
MeI	Iodmethan
mer	meridional
min	Minute(n)
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
ml	Milliliter

[MoBr ₃ (thf) ₃]	Tribromotris(tetrahydrofuran)molybdän
[MoCl ₃ (thf) ₃]	Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän
[Mo(CO) ₆]	Hexacarbonylmolybdän
[MoI ₃ (thf) ₃]	Triiodotris(tetrahydrofuran)molybdän
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NaO ^t Bu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
<i>n</i> -BuLi	Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OEt ₂	Diethylether
org.	organische
PE	Petroleumether
PhNetP ₂	<i>N,N</i> -Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]benzamin
Ph ₂ NHP ₂	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)amin
PhNprP ₂	<i>N,N</i> -Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]benzamin
PMe ₃	Trimethylphosphin
PMePh ₂	Methyldiphenylphosphin
PNHP	Bis(diphenylphosphinoethyl)amin
PNMeP	Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]methylamin
PPh ₃	Triphenylphosphin
prNP ₃	Tris(3-diphenylphosphinopropyl)amin
proz.	prozentig
prPNetP ₂	Di(2-diphenylphosphinoethyl)-3-diphenylphosphino- <i>N</i> -propylamin
prP ₂ NetP	Di(3-diphenylphosphinopropyl)-2-diphenylphosphino- <i>N</i> -ethylamin

prPNHP	Bis(diphenylphosphinopropyl)amin
prPNHP·HCl	Bis(diphenylphosphinopropyl)amin-Hydrochlorid
pyN ₂ P ₄	<i>NN,N'N'</i> -Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-diaminopyridin
pyNP ₂	<i>N,N</i> -Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridin
py(PMe ₂) ₄	2,6-Bis[1,3-bis(dimethylphosphanyl)-2-methylpropan-2-yl]pyridin
py(PPh ₂) ₄	2,6-Bis{2-(diphenylphosphanyl)-1-[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-methylethyl}pyridin
Raumtemp.	Raumtemperatur
SiP ₃	Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan
sym	symmetrisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
trpd-1	Me-C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ P ⁱ Pr ₂)
wässr.	wässrig(e)
XES	X-ray Emission Spectroscopy

Literatur

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*; 3. Aufl., Teubner, Leipzig, **2004**.
- [2] M. Appl, *Ammonia: Principles and Industrial Practice*; Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] G. C. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, C. Näther, F. Tuczek, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **2005**, 83 (4), 385-402.
- [4] J. Krahmer, H. Broda, G. Peters, C. Näther, W. Thimm, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 28, 4377-4386.
- [5] S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Söncksen, F. Tuczek, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. A: Inorg. Chem.* **2012**, 108, 17-47.
- [6] L. Söncksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6576-6589.
- [7] H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2007-2012.
- [8] R. Römer, G. Stephan, C. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3258-3263.
- [9] R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, 40 (13), 3229-3236.
- [10] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie, Das Basiswissen der Chemie*; 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2003**.
- [11] G. Blumenthal, D. Linke, S. Vieth, *Chemie Grundwissen für Ingenieure*; 1. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2006**.
- [12] L. H. Gade, *Koordinationschemie*; 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] *Lexikon der Chemie*; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1999**.
- [14] M. Rodriguez, E. Bill, W. Brennessel, P. Holland, *Science* **2011**, 334, 780-783.
- [15] G. Ertl, *Akademie-Journal* **2003**, 14-18.
- [16] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1258-1266.

- [17] Die Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften, Der Nobelpreis für Chemie **2007**.
- [18] G. Ertl, M. Huber, N. Thiele, *Z. Naturforsch. A* **1979**, *34*, 30.
- [19] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1-6.
- [20] M. T. Madigan, J. M. Martinko, *Brock Mikrobiologie*; 11. Aufl., Pearson Studium, **2009**.
- [21] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701-722.
- [22] G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644-652.
- [23] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547-564.
- [24] J. S. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553-540.
- [25] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940.
- [26] K. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974-977.
- [27] J. Wiig, C. Lee, Y. Hu, M. Ribbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4982-4983.
- [28] O. Einsle, F. Tezcan, S. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. Howard, D. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696-1700.
- [29] J. A. Wiig, Y. Hu, C. C. Lee, M. W. Ribbe, *Science* **2012**, *337*, 1672-1675.
- [30] Y. Hu, M. W. Ribbe, *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, *1827*, 1112-1122.
- [31] S. Duval, K. Danyal, S. Shaw, A. K. Lytle, D. R. Dean, B. M. Hoffman, E. Antony, L. C. Seefeldt, *PNAS* **2013**, *110*, 16414-16419.
- [32] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 587-595.
- [33] Z.-Y. Yang, N. Khadka, D. Lukoyanov, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *PNAS* **2013**, *110*, 16327-16332.

- [34] D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, S. Duval, K. Danyal, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3688-3693.
- [35] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**.
- [36] M. J. Dilworth, *Biochim. Biophys. Acta* **1966**, *127*, 285-294.
- [37] L. C. Seefeldt, Z.-Y. Yang, S. Duval, D. R. Dean, *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, *1827*, 1102-1111.
- [38] R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013-3030.
- [39] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (13), 1278-1291.
- [40] P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5415-5425.
- [41] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445.
- [42] O. Franke, B. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2395.
- [43] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589-623.
- [44] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986.
- [45] K. Mersmann, A. Hauser, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (13), 5044-5056.
- [46] J. C. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601-606.
- [47] J. Chatt, A. J. Pearmann, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39.
- [48] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652.
- [49] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301* (5629), 76-78.
- [50] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120-125.
- [51] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8437-8443.
- [52] Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 2551-2564.

- [53] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780-783.
- [54] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84-87.
- [55] Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558-565.
- [56] M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118-18121.
- [57] J. Rittle, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 15898-15903.
- [58] H. Broda, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 644-646.
- [59] C. J. Pickett, K. A. Vincent, S. K. Ibrahim, C. A. Gormal, B. E. Smith, S. P. Best, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 76-87.
- [60] N. Hazari, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044-4056.
- [61] D. Breuer, H.-J. Haupt, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1988**, *37*, 13-18.
- [62] T. A. George, M. A. Jackson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 924-926.
- [63] K. Klatt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2008**.
- [64] G. C. Stephan, C. Näther, C. Sivasankar, F. Tuczek, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1008-1019.
- [65] G. C. Stephan, C. Näther, F. Tuczek, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, M629-U241.
- [66] C. J. Weiss, A. N. Groves, M. T. Mock, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, M. L. Helm, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4517-4529.
- [67] T. Ogawa, Y. Kajita, Y. Wasada-Tsutsui, H. Wasada, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 182-195.
- [68] K. K. Hii, M. Thornton-Pett, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1887-1896.
- [69] I. D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 221-226.
- [70] A. M. Winter, K. Eichele, H.-G. Mack, S. Potuznik, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 149-154.
- [71] L.-C. Liang, P.-S. Chien, J.-M. Lin, M.-H. Huang, Y.-L. Huang, J.-H. Liao, *Organometallics* **2006**, *25*, 1399-1411.
- [72] L.-C. Liang, P.-S. Chien, P.-Y. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 3082-3093.
- [73] M. E. Fasulo, T. D. Tilley, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 246-250.

- [74] J. Krahmer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2011**.
- [75] R. Faissner, G. Huttner, E. Kaifer, P. Rutsch, *Eur. J. Chem.* **2003**, 1681-1693.
- [76] G. B. Jones, B. J. Chapman, J. E. Mathews, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2928-2938.
- [77] H. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5908-5917.
- [78] R. G. Nuzzo, S. L. Haynie, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2861-2867.
- [79] B. E. Owens, R. Poli, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1456.
- [80] R. Poli, S. T. Krueger, S. P. Mattamana, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 198-203.
- [81] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *19*, 907-960.
- [82] S. Sörensen, H. J. Jakobsen, *Org. Magn. Resonance* **1977**, *2*, 101.
- [83] W. H. Hersch, *J. Chem. Ed.* **1997**, *12*, 1485.
- [84] L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2235-2236.
- [85] L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5443-5446.
- [86] R. Morassi, L. Sacconi, *Inorg. Syn.* **1976**, *16*, 174-180.
- [87] A. Albinati, V. I. Bakhunotov, N. V. Belkova, C. Bianchini, I. de los Rios, L. Epstein, E. I. Gutsul, L. Marvelli, M. Peruzzini, R. Rossi, E. Shubina, E. V. Vorontsov, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1530-1539.
- [88] I. Mellone, M. Peruzzini, L. Rosi, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, L. Gonsalvi, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2495-2501.
- [89] D. Fernández-Anca, M. I. Garcia-Seijo, M. E. Garcia-Fernández, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2327-2336.
- [90] J. L. Fillol, A. Kruckenberg, P. Scherl, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14047-14062.
- [91] T. A. George, D. J. Rose, Y. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1295-1298.
- [92] M. Bacci, S. Midollini, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 220-222.

- [93] M. J. Fernández-Trujillo, M. G. Basallote, P. Valerga, M. C. Puerta, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3149-3151.
- [94] M. J. Fernández-Trujillo, M. G. Basallote, P. Valerga, M. C. Puerta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 923-926.
- [95] A. Galindo, E. Gutiérrez, A. Monge, M. Paneque, A. Pastor, P. J. Pérez, R. D. Rogers, E. Carmona, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3801-3808.
- [96] A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schlepner, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2015**, 641 (1), 83-90.
- [97] G. Granier, R. Guillard, *Tetrahedron* **1995**, 51, 1197-1208.
- [98] E. R. H. Jones, W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 547-552.
- [99] A. V. Shindikar, F. Khan, C. L. Viswanathan, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, 41, 786-792.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [101] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, Univ. Science Books **2006**.
- [102] G. Stephan, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2007**.
- [103] C. Zimmermann, W. Bauer, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1256-1264.
- [104] C. Zimmermann, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3506-3512.
- [105] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, H. Weißhoff, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3901-3910.
- [106] S.-A. Gentschow, S. W. Kohl, W. Bauer, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 238-250.
- [107] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bauml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1161-1166.
- [108] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1514-1518.

- [109] E. P. Kyba, R. E. Davis, S.-T. Liu, K. A. Hassett, S. B. Larson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4629-4634.
- [110] C.-Y. Liu, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 199-203.
- [111] C.-C. Lee, H.-C. Huang, S.-T. Liu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1024-1029.
- [112] A. Muth, G. Reinhard, G. Huttner, T. Seitz, T. Klein, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 889-897.
- [113] D. B. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3455-3456.
- [114] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1837-1842.
- [115] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 407-420.
- [116] J. Vogelgesang, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, S. Cunsakis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2187-2199.
- [117] P. Schober, R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1407-1415.
- [118] W. Schöninger, *Microchim. Acta* **1995**, 123-129.
- [119] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [120] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. E. M. Hada, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, rev. A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Anhang

Publikationen

A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Krahmer, F. Tuczek,

"Molybdenum-Dinitrogen Complexes Supported by NP_3 Ligands containing Propylene Linkages: Symmetry Breaking and Geometrical Isomerism"

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015**, 641(1), 83-90, *Special Volume "Reactive nitrogen-containing species: Generation, Characterization and Functionalization"*.

A.-C. Schnoor, J. Krahmer, F. Tuczek,

"Molybdenum Bis(Dinitrogen) Complexes Supported by NP_2 Ligands: difference between Ethylene and Propylene Linkages"

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015**, *manuscript in preparation*.

Vorträge

21.01.2014

Kolloquium des Instituts für Anorganische Chemie der CAU Kiel

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ann-Christin Schnoor
Geburtsdatum, -ort	23.07.1985 in Neumünster
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

08/1995 – 06/2002	Realschulabschluss an der Wilhelm-Tanck-Schule
08/2002 – 06/2005	Abitur an der Elly-Heuss-Knapp-Schule

Hochschulstudium

10/2005 – 02/2011	Chemie Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit Abschluss Diplom Thema der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuzek am Institut für Anorganische Chemie: „Molybdänkomplexe mit funktionalisierten Phosphin-Liganden“
03/2011 – 06/2015	Promotionsstudium mit Abschluss Dr. rer. nat. Thema der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuzek am Institut für Anorganische Chemie: „Molybdänkomplexe mit gemischten N/P-Liganden“

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Tuczec für die Vergabe des interessanten Themas und die Betreuung, sowie die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anzufertigen.

Natürlich möchte ich auch dem ganzen Arbeitskreis, aber besonders der N₂-Gruppe, danken für die tolle Zeit und die familiäre Atmosphäre.

Frau Pehlke und Frau Pick danke ich für die Anfertigung der zahlreichen Elementar- und Halogenanalysen. Herrn Dr. Krahrmer und Frau Offerdinger danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Henning Broda und Thomas Weyrich möchte ich für die Aufnahme der EPR-Spektren danken. Besonders Henning Broda möchte ich auch, für die Simulationen der EPR-Spektren, sowie für die dazugehörigen Erklärungen und die Diskussionsbereitschaft bei Problemen, danken, da er dieses in seiner Freizeit gemacht hat.

Finn Petersen möchte ich für die flüssig IR-Messungen danken.

Christian Gradert danke ich für schöne vier Jahre, die wir gemeinsam in R213 verbracht haben, dafür dass er mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat und wir mit unseren Marotten klargekommen sind.

Katharina Grund, Bettina Schwager, Franziska Wendt, Julia Schottenheim und Hannah Brandenburg möchte ich für ihre Freundschaft danken. Danke, dass ihr die schwere Zeit, nach dem Tod meiner Mutter, mit mir durchgestanden habt bzw. durchsteht.

Bei Katharina möchte ich mich speziell bedanken, für das Korrekturlesen meiner Arbeit und dafür dass sie immer weiß, wann es Zeit ist für ein Bier.

Meiner Oma möchte ich dafür danken, dass sie mich unterstützt hat.

Meiner Süßen möchte ich für wundervolle 14 Jahre danken, für die Ruhe und Freude, sowie ihre bedingungslose Liebe, die sie mir geschenkt hat.

Meinen Eltern danke ich einfach für alles!

Besonders meiner Mutter danke ich, die immer an mich geglaubt und mich unterstützt hat.

Eidesstattliche Erklärung

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

Kiel,

Ann-Christin Schnoor

