

# Modellsysteme für die Stickstofffixierung basierend auf Pincerliganden: Spektroskopische Untersuchungen in Lösung und auf Oberflächen

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

vorgelegt von

Nadja Stucke

Kiel, 2018





Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczec

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2018

Zum Druck genehmigt: 30.11.2018

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung  
von Prof. Dr. Felix Tucek  
in der Zeit von  
September 2014 bis Oktober 2018  
am Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
angefertigt.



Für meine Familie



Erfolg ist die Fähigkeit, von einem Misserfolg zum anderen zu gehen,  
ohne die Begeisterung zu verlieren.

**Winston Churchill**





# KURZDARSTELLUNG

Die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak ist ein interessantes und herausforderndes Forschungsgebiet, welches Chemiker aus verschiedensten Bereichen der synthetischen, theoretischen, bioanorganischen und biologischen Chemie fasziniert. Besonders das Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung hat sich im Laufe der letzten Jahre bedeutend weiterentwickelt. Verschiedene Übergangsmetallkomplexe basierend auf Molybdän, Eisen und weiteren Metallen wurden synthetisiert, und deren Fähigkeit, die Protonierung und Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren, wurde untersucht. In diesem Zusammenhang zeigte sich, dass insbesondere PEP-Pincerliganden ( $E = N_{py}, C_{NHC}$ ), koordiniert an verschiedene Übergangsmetalle wie Molybdän, Eisen oder Cobalt im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung eine vielversprechende Ligandenklasse sind. Basierend auf dieser Erkenntnis haben sich für die vorliegende Arbeit verschiedene Ansätze ergeben, Pincerliganden in der molybdän- und eisenbasierten Stickstofffixierung sowie für die Oberflächenfixierung von Übergangsmetallkomplexen zur Aktivierung kleiner Moleküle zu untersuchen.

Die bei *N*-heterozyklischen Carbenen stark ausgeprägte  $\sigma$ -Donoreigenschaft sollte in Verbindung mit einem Eisen(II)-Zentrum dazu führen, dass gebundener Distickstoff hinreichend für eine Protonierung und weitere Umwandlung zu Ammoniak aktiviert ist. In einem ersten Hauptkapitel dieser Arbeit wurde für diesen Zweck ein PCP-Pincerligand eingesetzt und dessen Koordination an Eisen(II) untersucht.

Im zweiten Teil lag der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von Molybdänkomplexen mit  $PN^3P$ - und PCP-Pincerliganden. Die Umsetzung der Mo(III)-Präkursoren zu Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen, insbesondere der Einfluss der Coliganden, wurde eingehend untersucht und mit literaturbekannten Systemen verglichen. Die hergestellten Molybdän(III)- und Molybdän(0)-Komplexe mit PNP-Pincerliganden wurden in einem dritten Hauptteil hinsichtlich ihrer Fähigkeit getestet, die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren. Eine weitere wichtige Fragestellung in diesem Kapitel war die elektrochemische Durchführung der  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Reaktion. Für diesen Zweck wurden literaturbekannte Komplexe synthetisiert und als Katalysator in den elektrochemischen Experimenten eingesetzt.

In einem vierten Hauptkapitel wurde ein Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex mittels eines  $PN^3P$ -Pincerliganden, der kovalent an ein Plattformmolekül gebunden ist, auf einer Goldoberfläche deponiert. Studien zum Einfluss des Substrats auf die Aktivierung der gebundenen CO-Liganden standen hierbei im Mittelpunkt, sodass Rückschlüsse auf die elektronische Kopplung zwischen dem Molybdänzentrum und dem Goldsubstrat gezogen werden konnten. Die erhaltenen Erkenntnisse sind hinsichtlich der Stickstofffixierung auf Oberflächen von großer Bedeutung.



# ABSTRACT

The conversion of dinitrogen into ammonia is a challenging and fascinating research area of synthetic, theoretical, bioinorganic and biological chemistry. Particularly, the field of synthetic nitrogen fixation has developed significantly during the last decades. Different transition metal complexes based on molybdenum, iron and further metals have been synthesized and investigated regarding their capability of catalyzing the protonation and reduction of dinitrogen into ammonia. In this context, PEP pincer ligands ( $E = N_{py}, C_{NHC}$ ) and the respective complexes of molybdenum, iron or cobalt are an interesting and promising ligand class in synthetic nitrogen fixation. Based on these findings different approaches have emerged for the present thesis including the application of pincer ligands in molybdenum and iron based nitrogen fixation as well as in the covalent attachment of transition metal complexes on surfaces within the scope of small molecule activation.

Due to their strong  $\sigma$ -donor properties *N*-heterocyclic carbenes are able to transfer a large amount of electron density to a metal center. In connection with an iron(II) center this property of the carbene unit should lead to a considerable activation of a coordinated dinitrogen ligand so that a protonation and further reduction of the  $N_2$  molecule would become possible. For this purpose, in the first part of this thesis the coordination of a PCP pincer ligand to an iron(II) ion is investigated.

In the second part the focus is on the synthesis and characterization of molybdenum complexes with  $PN^3P$  and PCP pincer ligands. The transformation of Mo(III) precursors coordinated by pincer ligands to molybdenum dinitrogen complexes has been performed and compared to literature-known complexes. Furthermore, in the third part, the catalytic properties of the synthesized Mo(III) and Mo(0) complexes regarding the conversion of  $N_2$  to  $NH_3$  have been examined. In this context, the integration of the catalytic experiment in an electrochemical environment has been investigated. To this end, literature-known  $N_2$ -to- $NH_3$  catalysts have been synthesized and applied in the electrochemical experiments.

The last part of the present thesis deals with the synthesis and fixation of a molybdenum tricarbonyl complex containing a  $PN^3P$  pincer ligand on a gold surface using a platform approach. Investigations regarding the influence of the substrate towards the small molecule CO have been performed in order to determine the electronic coupling between the gold substrate and the metal complex. The results can be very useful with respect to synthetic nitrogen fixation on surfaces.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2. WISSENSCHAFTLICHER HINTERGRUND .....</b>	<b>3</b>
2.1. Biologische Stickstofffixierung .....	3
2.1.1. Das Enzym Nitrogenase .....	3
2.1.2. Reaktionsmechanismus der Nitrogenase .....	5
2.2. Industrielle Stickstofffixierung – HABER-BOSCH-Verfahren.....	7
2.3. Synthetische Stickstofffixierung .....	9
2.3.2. Der $N_2$ -Ligand in der Koordinationschemie .....	9
2.3.3. Mononukleare Molybdänkomplexe .....	11
2.3.4. Dinukleare Molybdänkomplexe.....	14
2.3.5. Mononukleare Eisensysteme.....	18
2.3.6. Dinukleare Eisensysteme .....	22
2.3.7. Andere Übergangsmetallkomplexe .....	23
2.3.8. Modellsysteme aus dem Arbeitskreis TUCZEK .....	25
2.4. Oberflächenfixierung .....	27
2.4.2. Self-Assembled Monolayers (SAMs) .....	27
2.4.3. Oberflächenspektroskopie.....	28
<b>3. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>39</b>
<b>4. EISENSYSTEME BASIEREND AUF PCP-PINCERLIGANDEN .....</b>	<b>43</b>
4.1. Im-PCP <sup>Ph</sup> -Pincerliganden und ihre Fe(II)-Komplexe .....	45
4.1.1. Ligandensynthese von Im-PCP <sup>Ph</sup> .....	45
4.1.2. Umsetzung des Im-PCP <sup>Ph</sup> -Liganden mit Fe(II)-Halogenidoprekursoren.....	45
4.1.3. Synthese eines Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplexes.....	59
4.1.4. Derivatisierung von $[Fe(MeCN)_3(Im-PCP^{Ph})]^{2+}$ .....	63
4.2. Zusammenfassung und Ausblick .....	73
<b>5. MOLYBDÄNSYSTEME BASIEREND AUF PEP-PINCERLIGANDEN (E = N<sub>py</sub>, C<sub>NHC</sub>) .....</b>	<b>75</b>
5.1. PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe .....	77
5.1.1. Ligandensynthese von H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> und Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> .....	77
5.1.2. Mo(0)-CO-Komplexe mit H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> - und Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Pincerliganden.....	78
5.1.3. Mo(III)-Komplexe mit H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> - und Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Pincerliganden .....	85

5.1.4. Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe mit dem H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Pincerliganden .....	89
5.1.5. Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe mit dem Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Pincerliganden .....	113
5.2. PN <sup>(3)</sup> P <sup>tBu</sup> -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe .....	117
5.2.1. Ligandensynthese von PNP <sup>tBu</sup> und H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> .....	117
5.2.2. Mo(III)-Komplexe mit PN <sup>(3)</sup> P <sup>tBu</sup> -Pincerliganden.....	120
5.2.3. Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe mit PN <sup>(3)</sup> P <sup>tBu</sup> -Pincerliganden.....	121
5.3. PCP <sup>Ph</sup> - und PCP <sup>tBu</sup> -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe .....	130
5.3.1. Ligandensynthese von PCP <sup>Ph</sup> und PCP <sup>tBu</sup> .....	131
5.3.2. Mo(III)-Komplexe mit PCP <sup>Ph</sup> - und PCP <sup>tBu</sup> -Pincerliganden.....	135
5.3.3. Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe mit PCP <sup>Ph</sup> - und PCP <sup>tBu</sup> -Pincerliganden.....	144
5.4. Zusammenfassung und Ausblick .....	151
<b>6.    UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT .....</b>	<b>155</b>
6.1. Katalytische Erzeugung von Ammoniak .....	157
6.2. Ammoniaknachweis .....	163
6.3. Ergebnisse der Katalyseexperimente .....	168
6.4. Zusammenfassung und Ausblick .....	182
<b>7.    FIXIERUNG EINES MOLYBDÄN(0)- TRICARBONYLKOMPLEXES AUF Au(111) .....</b>	<b>185</b>
7.1. Ligandensynthese von H-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> und Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> .....	189
7.2. Synthese und Charakterisierung der [Mo(CO) <sub>3</sub> (R-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )]-Komplexe (R = H, Me) .....	193
7.2.1. Kristallstruktur von [Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	193
7.2.2. NMR-Spektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	196
7.2.3. Schwingungsspektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	198
7.2.4. Kristallstruktur von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	203
7.2.5. NMR-Spektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	206
7.2.6. Schwingungsspektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TMS</sup> )] .....	213
7.3. Synthese und Charakterisierung von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )] .....	215
7.3.1. Syntheseversuche zur Darstellung von funktionalisierten TATA-Verbindungen.....	215
7.3.2. NMR-Spektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )] .....	221
7.3.3. Schwingungsspektroskopie von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )] .....	225
7.4. Fixierung von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )] auf Au(111) und Oberflächenspektroskopie.....	227
7.4.1. STM-Messungen von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )]@Au(111) .....	228
7.4.2. XPS-Messungen von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )]@Au(111).....	229
7.4.3. NEXAFS-Messungen von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>TATA</sup> )]@Au(111) .....	231

7.4.4. IRRA-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$	234
7.5. Zusammenfassung und Ausblick	243
<b>8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>249</b>
8.1. Eisensysteme basierend auf PCP-Pincerliganden	249
8.2. Molybdänsysteme basierend auf PEP-Pincerliganden ( $E = \text{N}_{\text{py}}, \text{C}_{\text{NHC}}$ ) und Untersuchung der katalytischen Aktivität	251
8.3. Fixierung eines Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexes auf Au(111)	253
<b>9. SYNTHESSEN</b>	<b>257</b>
9.1. Allgemein	257
9.2. Im-PCP <sup>Ph</sup> -Liganden und ihre Eisen(II)-Komplexe	258
9.2.1. Synthese von 1-(2-Chlorethyl)imidazol ( <b>2</b> ) <sup>[301]</sup>	258
9.2.2. Synthese von 1,3-Bis(2-chlorethyl)imidazolium-chlorid ( <b>3</b> ) <sup>[271]</sup>	258
9.2.3. Synthese von Im-PCP <sup>Ph</sup> ·HCl ( <b>1</b> ·HCl) <sup>[271]</sup>	259
9.2.4. Synthese von $[\text{AgCl}(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ ( <b>11</b> ) <sup>[271]</sup>	260
9.2.5. Synthese von $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ ( <b>4</b> )	261
9.2.6. Versuchte Synthese von $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ ( <b>10</b> )	262
9.2.7. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$ ( <b>9-Cl</b> ) und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{MeCN})_2(\text{PCP})]\text{Cl}_2$ ( <b>8</b> )	263
9.2.8. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>9-BF<sub>4</sub></b> )	264
9.2.9. Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeCN})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>20</b> )	265
9.2.10. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>9-BF<sub>4</sub></b> ) mit CO und 1 Äq. $\text{PMe}_3$	265
9.2.11. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>9-BF<sub>4</sub></b> ) mit CO und 2 Äq. $\text{PMe}_3$	266
9.3. Synthese von Eisen(II)-Präkursoren	268
9.3.1. Synthese von $\text{FeCl}_2$	268
9.3.2. Synthese von $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ <sup>[482]</sup>	268
9.3.3. Synthese von $[\{\text{FeCl}(\text{tmeda})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>12</b> ) <sup>[316]</sup>	269
9.3.4. Synthese von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$ ( <b>14</b> ) <sup>[330]</sup>	270
9.3.5. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ ( <b>18</b> ) – Weg A <sup>[331]</sup>	270
9.3.6. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ ( <b>18</b> ) – Weg B <sup>[331]</sup>	271
9.4. $\text{PN}^{(3)}\text{P}$ -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe	272
9.4.1. Synthese von $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ ( <b>29</b> ) <sup>[337]</sup>	272
9.4.2. Synthese von <i>N,N'</i> -Dimethyl-2,6-diaminopyridin ( <b>34</b> ) <sup>[342]</sup>	273
9.4.3. Synthese von $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ ( <b>30</b> ) <sup>[266]</sup>	274
9.4.4. Synthese von $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ ( <b>31</b> ) <sup>[265]</sup>	275
9.4.5. Synthese von $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ ( <b>28</b> ) <sup>[352]</sup>	276

9.4.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>32</b> ) <sup>[337]</sup> .....	277
9.4.7. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}_3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>35</b> ) <sup>[266]</sup> .....	278
9.4.8. Synthese von $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>33</b> ).....	279
9.4.9. Synthese von $[\text{MoX}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>39</b> ).....	281
9.4.10. Synthese von $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$ ( <b>50</b> ) .....	282
9.4.11. Synthese von $[\text{MoX}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ ( <b>40-Cl</b> ) <sup>[78,119]</sup> .....	284
9.4.12. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) - Natriumamalgamreduktion mit 2 Äq. PMe <sub>2</sub> Ph .....	286
9.4.13. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) - Natriumamalgamreduktion mit 1 Äq. PMe <sub>2</sub> Ph .....	287
9.4.14. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) - Natriumamalgamreduktion mit Überschuss PMe <sub>2</sub> Ph .....	288
9.4.15. Synthese von Molybdän- <sup>15</sup> N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) .....	289
9.4.16. Versuchte Synthese eines N <sub>2</sub> -verbrückten Molybdänkomplexes basierend auf H- PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ).....	289
9.4.17. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) - Natriumamalgamreduktion mit dmpm .....	290
9.4.18. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>29</b> ) - Ligandsubstitutionsreaktion.....	290
9.4.19. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> ( <b>30</b> ).....	291
9.4.20. Synthese von $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ( <b>52</b> ) <sup>[123]</sup> .....	292
9.4.21. Versuchte Synthese von $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ( <b>47</b> ) - Weg A <sup>[78]</sup> .....	293
9.4.22. Versuchte Synthese von $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ ( <b>47</b> ) -Weg B <sup>[123]</sup> .....	293
9.5. PCP-Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe.....	294
9.5.1. Synthese von ((Diphenylphosphoryl)methylen)hydroxid ( <b>55</b> ) <sup>[270]</sup> .....	294
9.5.2. Synthese von 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)tosylat ( <b>56</b> ) <sup>[274]</sup> .....	295
9.5.3. Synthese von 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazol ( <b>57</b> ) <sup>[274]</sup> .....	296
9.5.4. Synthese von 1,3-Bis((diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazolium-tosylat ( <b>58</b> ) <sup>[274]</sup> .....	297
9.5.5. Synthese von 1,3-Bis((diphenylphosphino)methylen)benzimidazolin ( <b>59</b> ) <sup>[274]</sup> .....	298
9.5.6. Synthese von PCP <sup>Ph</sup> ·HPF <sub>6</sub> ( <b>26</b> ·HPF <sub>6</sub> ) .....	299
9.5.7. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$ ( <b>63</b> ) .....	300
9.5.8. Synthese von Molybdän-N <sub>2</sub> -Komplexen basierend auf PCP <sup>Ph</sup> ( <b>26</b> ) - Natriumamalgamreduktion mit 2 Äq. PMe <sub>2</sub> Ph .....	301
9.5.9. Synthese von <i>N,N'</i> -Bis((di- <i>tert</i> -butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol ( <b>60</b> ) <sup>[275]</sup> .....	302



9.5.10. Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(((di- <i>tert</i> -butylphosphino)sulfid)methylen)-1,2-diaminobenzol ( <b>61</b> ) <sup>[79]</sup> .....	303
9.5.11. Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(((di- <i>tert</i> -butylphosphino)sulfid)methylen)-benzimidazolium-hexafluorophosphat ( <b>62</b> ) <sup>[79]</sup> .....	304
9.5.12. Synthese von PCP <sup>tBu</sup> ·HPF <sub>6</sub> ( <b>27</b> ·HPF <sub>6</sub> ) <sup>[79]</sup> .....	305
9.5.13. Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (PCP <sup>tBu</sup> )] ( <b>64</b> ) <sup>[79]</sup> .....	306
9.5.14. Versuchte Synthese von [{Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PCP <sup>tBu</sup> )} <sub>2</sub> (μ-N <sub>2</sub> )] ( <b>54</b> ) <sup>[79]</sup> .....	307
9.6. Projekt Möwe .....	308
9.6.1. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester ( <b>70</b> ) <sup>[420]</sup> .....	308
9.6.2. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäuredihydrazid ( <b>71</b> ) <sup>[420]</sup> .....	309
9.6.3. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediazid <sup>[420]</sup> .....	309
9.6.4. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-di- <i>tert</i> -butyldicarbamat ( <b>72</b> ) <sup>[420]</sup> .....	310
9.6.5. Synthese von <i>N,N'</i> -Dimethyl-4-brompyridin-2,6-di- <i>tert</i> -butylcarbamat ( <b>75</b> ) .....	311
9.6.6. Synthese von <i>N,N'</i> -Dimethyl-4-((Trimethyl)ethinyl)pyridin-2,6-di- <i>tert</i> -butylcarbamat ( <b>73</b> )/(76) .....	312
9.6.7. Synthese von <i>N,N'</i> -Dimethyl-4-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2,6-diamin ( <b>74</b> )/(77) .....	313
9.6.8. Synthese von H-PN <sup>3</sup> P <sub>TMS</sub> ( <b>68</b> ) .....	315
9.6.9. Synthese von Me-PN <sup>3</sup> P <sub>TMS</sub> ( <b>69</b> ) .....	316
9.6.10. Synthese von Me-PN <sup>3</sup> P <sub>H</sub> ( <b>82</b> ) .....	318
9.6.11. Synthese von [Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sub>TMS</sub> )] ( <b>78</b> ) .....	319
9.6.12. Synthese von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sub>TMS</sub> )] ( <b>36</b> ) .....	320
9.6.13. Synthese von [Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sub>TATA</sub> )] ( <b>37</b> ) .....	322
9.7. Sonstige Synthesen .....	324
9.7.1. Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ] ( <b>38-Cl</b> ) <sup>[483]</sup> .....	324
9.7.2. Synthese von [Mo(CO) <sub>3</sub> (PNP <sup>tBu</sup> )] .....	325
9.7.3. Synthese von Lutidiniumtriflat <sup>[385]</sup> .....	326
9.7.4. Synthese von Collidiniumtriflat .....	326
9.7.5. Synthese von Tetrahexylammoniumtriflat <sup>[387]</sup> .....	327
9.7.6. Synthese von 2,6-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridin .....	328
<b>10. METHODEN UND GERÄTE .....</b>	<b>329</b>
10.1. Säulenchromatographie .....	329
10.2. Mikrowellensynthese .....	329
10.3. Ultraschallsynthese .....	329
10.4. NMR-Spektroskopie .....	330

10.5. Schwingungsspektroskopie .....	331
10.6. Elementaranalysen.....	332
10.7. Dünnschichtchromatographie .....	332
10.8. Einkristallstrukturanalyse.....	332
10.9. UV/vis-Spektroskopie.....	333
10.10. Goldsubstrate und Präparation der Monolagen.....	333
10.11. Rastertunnelmikroskopie (STM) .....	333
10.12. XPS und NEXAFS-Spektroskopie.....	333
10.13. Massenspektrometrie .....	334
10.14. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen .....	334
10.15. Elektrochemie .....	335
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>337</b>
<b>ANHANG.....</b>	<b>355</b>
<b>I. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG .....</b>	<b>355</b>
I.1. $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PC}^{\text{HPh}})_2]$ ( <b>13</b> ) .....	355
I.2. $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ ( <b>31</b> ) .....	360
I.3. $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>39-Br</b> ) .....	363
I.4. <i>N,N'</i> -Bis((di- <i>tert</i> -butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol ( <b>60</b> ) .....	367
I.5. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$ ( <b>78</b> ) .....	370
I.6. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$ ( <b>36</b> ) .....	376
<b>II. ATOMKOORDINATEN OPTIMIERTER STRUKTUREN.....</b>	<b>381</b>
<b>III. PUBLIKATIONEN, TAGUNGSBEITRÄGE UND LEBENS LAUF.....</b>	<b>385</b>
III.1. Publikationen .....	385
III.2. Tagungsbeiträge .....	386
III.3. Lebenslauf .....	387
<b>IV. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG .....</b>	<b>389</b>
<b>DANKSAGUNG.....</b>	<b>391</b>

# 1. EINLEITUNG

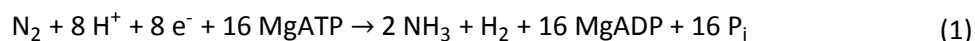
Stickstoff, welcher das fünfthäufigste Element des Sonnensystems darstellt, bildet als  $N_2$  mit 78 Vol.-% den Hauptbestandteil der Luft und kommt in gebundener Form in der DNA, Proteinen und Enzymen vor, sodass er für das Leben, die Biosphäre, ein notwendiger Bestandteil ist.<sup>[1,2]</sup> Die Dreifachbindung des Distickstoffs, die mit einer Dissoziationsenergie von 945.33 kJ/mol die stärkste chemische Bindung darstellt, ist äußerst inert, sodass das  $N_2$ -Molekül für die meisten Organismen nicht zugänglich ist.<sup>[3,4]</sup> Mittels eines Katalysators und ausreichender Energiezufuhr kann die NN-Bindung jedoch gespalten und der Distickstoff in bioverfügbare Verbindungen umgewandelt werden.<sup>[2,5]</sup> Diese sogenannte Stickstofffixierung wird in der Natur von symbiotisch, asymbiotisch oder assoziativ lebenden Bakterien mit dem Enzym Nitrogenase durchgeführt.<sup>[6]</sup> Der auf diese Weise entstandene Ammoniak bzw. das Ammonium ist ein wichtiger Bestandteil des Stickstoffkreislaufs. Dieses  $NH_4^+$  kann von Organismen, wie z. B. Cyanobakterien, zum einen direkt verwendet werden, sodass mittels bestimmter Enzyme, wie Glutamin-Synthetase oder Glutamat-Synthase, organische Stickstoffverbindungen (z. B. Aminosäuren) generiert werden können (Ammoniumassimilation).<sup>[7]</sup> Zum anderen kann das Ammonium von Bakterien zunächst zu Hydroxylamin (durch die Ammoniummonooxygenase), darauffolgend zu Nitrit (durch die Hydroxylaminooxidoreduktase) und schließlich zu Nitrat (durch die Nitritooxidoreduktase) oxidiert werden. In diesem Prozess, der Nitrifikation, entstehen  $N_2O$  und  $N_2$  als Nebenprodukte.<sup>[1,2]</sup> Anaerobe Bakterien reduzieren das Nitrat während der Denitrifikation wiederum zu Nitrit, welches in weiteren Schritten durch verschiedene Enzyme zu  $NO$ ,  $N_2O$  und schließlich  $N_2$  reduziert wird. Eine weitere Möglichkeit ausgehend von Nitrat ist die Umsetzung von Nitrit zu Ammonium über die dissimilatorische Nitratreduktion. Eine spezielle Bakteriengruppe, die Planctomycetes, sind des Weiteren dazu befähigt, die Oxidation von Ammonium mit der Reduktion von Nitrit zu verbinden, sodass wiederum Stickstoff entsteht. Dieser Vorgang wird als Anaerobe-Ammonium-Oxidation, kurz Anammox, bezeichnet.<sup>[1]</sup> Durch Pflanzen, die den Stickstoff in Form von Ammonium oder Nitrat aus dem Boden aufnehmen, Denitrifikation (Entstehung von elementarem  $N_2$ ) und Nitrifikation (u. a. Entstehung von  $N_2O$  und  $N_2$ ), findet ein Verlust von Stickstoffverbindungen im Boden statt. Aus diesem Grund, besonders in Hinblick auf die wachsende Weltbevölkerung und den damit zusammenhängenden gesteigerten Nahrungsmittelbedarf, hat die Produktion und Verwendung von stickstoffhaltigen Düngemitteln in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen.<sup>[8,9]</sup> Das HABER-BOSCH-Verfahren, in welchem die Stickstofffixierung ausgehend von  $N_2$  und  $H_2$  durchgeführt wird, ist somit ein wichtiges großtechnisches Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, welches den Ausgangsstoff für die Synthese von Düngemitteln bildet. Einen dritten Ansatz zur Umwandlung von  $N_2$  zu  $NH_3$  stellt in Anlehnung an die biologische Stickstofffixierung die synthetische Stickstofffixierung an Übergangsmetallkomplexen dar.



## 2. WISSENSCHAFTLICHER HINTERGRUND

### 2.1. Biologische Stickstofffixierung

In der Natur sind nur wenige Organismen dazu befähigt, das inerte Distickstoffmolekül in Ammoniak umzuwandeln. Derartige diazotrophe Bakterien enthalten das Enzym Nitrogenase, welches gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (1) die N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung katalysiert.<sup>[10–13]</sup>



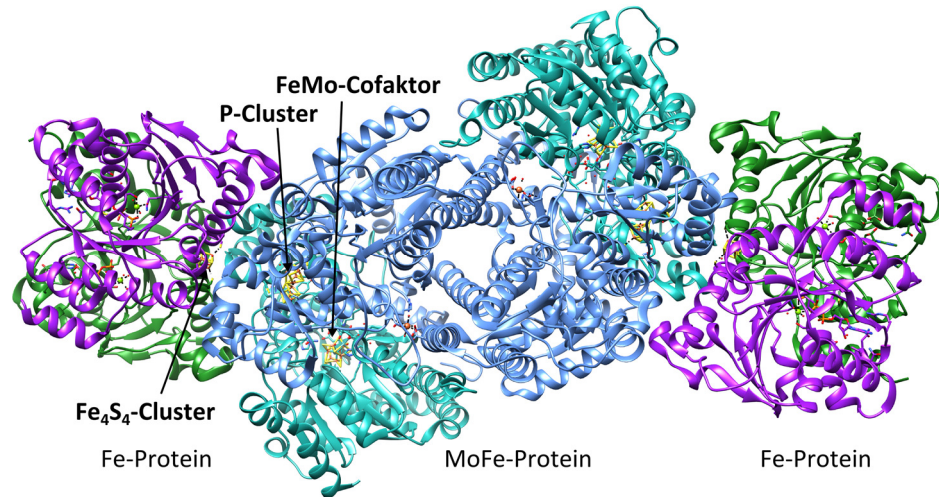
Mittels acht Protonen und Elektronen sowie 16 MgATP als Energielieferant entstehen aus einem Molekül Distickstoff zwei Äquivalente Ammoniak. Zusätzlich wird mindestens ein Äquivalent Wasserstoff generiert. Das MgATP wird in MgADP und Phosphat (P<sub>i</sub>) gespalten.

Die biologische Stickstofffixierung findet in Bakterien statt, die unter verschiedenen physiologischen Bedingungen leben. Sowohl anaerobe Bakterien (*Clostridium pasteurianum*) bzw. fakultativ anaerobe Bakterien (*Klebsiella pneumoniae*) als auch aerobe Bakterien, wie z. B. *Azotobacter vinelandii* oder symbiotisch lebende Knöllchenbakterien, sind in der Lage Stickstoff zu fixieren.<sup>[6]</sup> Allerdings weist die Nitrogenase eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit auf, sodass dieses Enzym durch verschiedene Methoden geschützt werden muss. Die Regulierung der Sauerstoffkonzentration wird z. B. durch eine sauerstoffundurchlässige Barriere oder bei symbiotisch lebenden Bakterien durch sauerstoffbindende Proteine gesteuert.<sup>[6]</sup>

#### 2.1.1 Das Enzym Nitrogenase

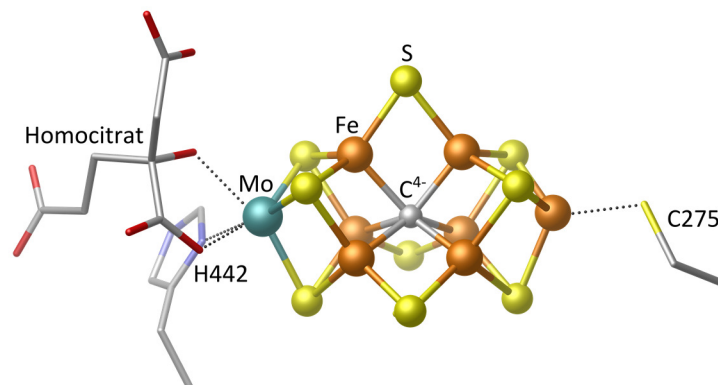
Alle Bakterien weisen grundsätzlich eine Molybdän-Eisen-Nitrogenase auf, die sich aus dem Eisen- und dem Molybdän-Eisen-Protein zusammensetzt. Unter bestimmten Bedingungen, d. h. einer zu geringen Molybdänkonzentration, können einige Bakterien jedoch auch Vanadium oder ausschließlich Eisen assimilieren, sodass VFe- und FeFe-haltige Nitrogenasen hergestellt werden können.<sup>[6,14]</sup> Die am besten erforschte und aktivste Nitrogenase stellt allerdings die MoFe-Nitrogenase dar und soll im Folgenden ausschließlich diskutiert werden (Abbildung 2.1).<sup>[12,13,15–17]</sup>

Das Eisenprotein, welches auch als Dinitrogenase-Reduktase bezeichnet wird, ist ein Dimer und besteht aus zwei identischen Untereinheiten, die über einen Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Cluster verknüpft sind. Dieses Protein dient als Elektronentransferprotein und überträgt über den Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Cluster je ein Elektron zurzeit auf das Mo-Fe-Protein. Zusätzlich weist es in jeder Untereinheit eine Bindestelle für MgATP bzw. MgADP auf.<sup>[6,12,13,15–17]</sup>



**Abbildung 2.1:** Die Nitrogenase setzt sich aus dem Eisen-Protein und dem Molybdän-Eisen-Protein zusammen. Das aktive Zentrum, der Eisen-Molybdän-Cofaktor, ist im MoFe-Protein lokalisiert.<sup>[12,16]</sup> Die Abbildung wurde mit UCSF Chimera angefertigt.<sup>[18]</sup>

Das zweite Protein, das Molybdän-Eisen-Protein, ist ein  $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten sind über den P-Cluster, ein  $\text{Fe}_8\text{S}_7$ -Metallcluster, der für den Elektronentransfer notwendig ist, miteinander verknüpft.<sup>[10,12,15,19]</sup> In jeder  $\alpha\beta$ -Einheit befindet sich zusätzlich der FeMo-Cofaktor, das aktive Zentrum der Nitrogenase, dessen vollständige Struktur im Jahr 2011 aufgeklärt werden konnte.<sup>[20,21]</sup> Dieser Cofaktor, welcher in Abbildung 2.2 gezeigt ist, ist ein  $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}$ -Homocitrat-Cluster, in dem die sieben Eisenatome je vierfach von den Schwefelatomen, einem im Cluster befindlichen zentralen Atom und einem Cysteinrest koordiniert sind.<sup>[22]</sup> Mittels XES, ESEEM und hochauflöser Einkristallstrukturanalyse konnten sowohl SPATZAL *et al.* als auch LANCASTER *et al.* das zentrale Atom als carbidisches Kohlenstoffatom identifizieren. Das Molybdänatom wird von drei Schwefelatomen, dem Homocitrat und einem Histidinrest in einer sechsfachen Koordinationsgeometrie umgeben.<sup>[20–22]</sup>



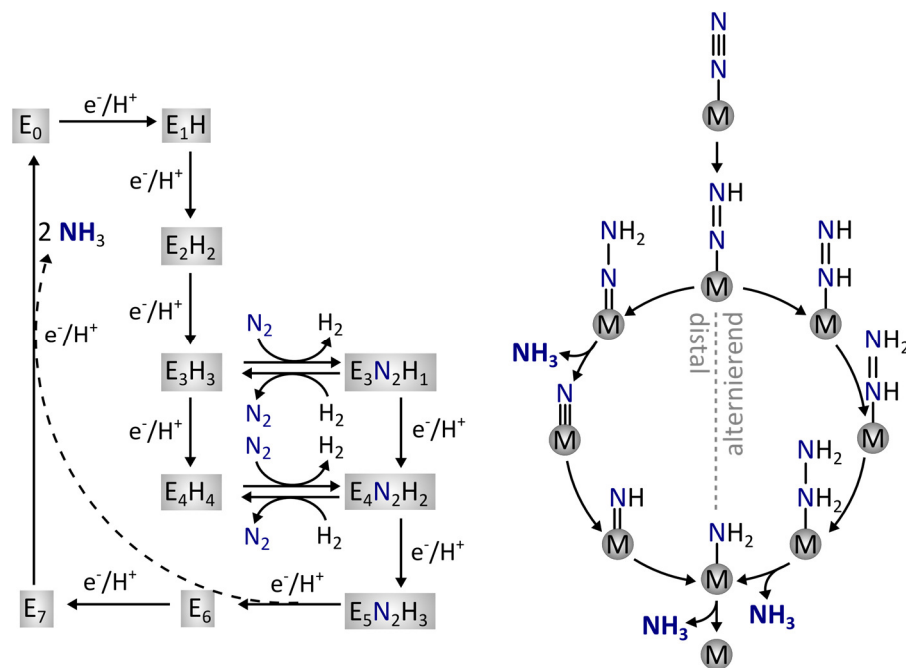
**Abbildung 2.2:** Am Eisen-Molybdän-Cofaktor im Enzym Nitrogenase findet die Protonierung und Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak statt.<sup>[20,21]</sup>

Im Jahr 2014 wurden Ergebnisse zu Untersuchungen des Oxidationszustands des Molybdäns von den Gruppen um EINSLE und DEBEER veröffentlicht. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden in der Literatur drei mögliche Oxidationszustände des FeMo-Cofaktors diskutiert, die sich lediglich in der Anzahl der Fe(II)- und Fe(III)-Zentren unterscheiden. Es wurde in allen Fällen angenommen, dass das diamagnetische Molybdänzentrum im Oxidationszustand +IV vorliegt, sodass sich ein Gesamtspin des FeMo-Cofaktors von  $S = 3/2$  ergibt, welcher anhand von EPR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen wurde.<sup>[23,24]</sup> Mittels HERFD-XAS (*high-energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy*) an der Molybdän K-Kante und theoretischen Berechnungen wurde nun postuliert, dass das Molybdän im aktiven Zentrum der Nitrogenase einem spingekoppelten Mo(III)-Zentrum entspricht.<sup>[19]</sup> Auch wenn ein derartiges Mo(III)-Ion in der Natur beispiellos ist, ziehen die Autoren Parallelen zu dem Modellsystem für die synthetische Stickstofffixierung von SCHROCK *et al.*, welches auf einem Mo(III)-Zentrum basiert (Kapitel 2.3.3).<sup>[19,25]</sup> Die Rolle des zentralen Kohlenstoffs in der  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umwandlung ist nach wie vor unbekannt und somit Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[26–28]</sup> ADAMO *et al.* konnten anhand von theoretischen Berechnungen zeigen, dass der Abstand zwischen den Eisenatomen und dem zentralen Carbid-Ion im Laufe des  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Zyklus deutlich variiert, so dass eine gewisse Flexibilität im FeMo-Cofaktor vorhanden ist.<sup>[28]</sup> GEORGE *et al.* konnten eine Verlängerung der Fe-C-Bindung im FeMoCo bei der Koordination von Propargylalkohol experimentell nachweisen.<sup>[29]</sup> Darüber hinaus konnten PETERS *et al.* eine derartige Veränderung der Fe-X-Bindungslänge ( $X = B, C$ ) anhand von synthetischen Modellsystemen nachweisen und in Bezug auf die Stabilisierung verschiedener  $N_xH_y$ -Derivate als notwendige Eigenschaft der Komplexe definieren.<sup>[30–32]</sup>

### 2.1.2. Reaktionsmechanismus der Nitrogenase

Der Beginn der Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Nitrogenase geht auf THORNELEY und LOWE zurück.<sup>[10,33]</sup> Die für die Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  benötigten Elektronen werden über das Eisenprotein auf das Molybdän-Eisenprotein übertragen. Dieser Elektronentransfer geht mit der Bindung und Hydrolyse von zwei Äquivalenten MgATP zu MgADP einher.<sup>[10,12,13,34]</sup> Die acht Elektronen, von denen zwei für die Reduktion von Wasserstoff benötigt werden, werden schrittweise auf das Molybdän-Eisenprotein übertragen. Hierbei ist die Freisetzung des Eisenproteins vom MoFe-Protein nach der Elektronenübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das oxidierte Eisenprotein wird anschließend von Ferredoxin, Dithionit oder Flavodoxin reduziert und MgADP gegen MgATP ausgetauscht. Es ergibt sich ein Katalysezyklus mit den Intermediaten  $E_0$  (*resting state*) bis  $E_7$ , wobei der Index die Anzahl an übertragenen Elektronen und Protonen widerspiegelt (Abbildung 2.3, links).<sup>[13,33,34]</sup> Drei bzw. vier Elektronen werden im aktiven Zentrum der Nitrogenase akkumuliert bevor ein Distickstoffmolekül an den FeMo-Cofaktor binden kann.<sup>[13,34]</sup> Die Speicherung dieser Elektronen an der Clusteroberfläche geschieht in Form von verbrückenden Hydriden (Fe-H-Mo, Fe-H-Fe), was im Einklang damit steht, dass der FeMoCo lediglich ein Elektron zur Zeit aufnimmt.<sup>[13,35–38]</sup>

Im  $E_3$ - bzw.  $E_4$ -Zustand bindet, nach der Abspaltung von einem Äquivalent Wasserstoff, ein Distickstoffmolekül an das aktive Zentrum.<sup>[12,33,39,40]</sup> Die Umsetzung zu  $\text{NH}_3$  kann nun entweder über einen distalen oder alternierenden Reaktionspfad verlaufen (Abbildung 2.3, rechts).<sup>[41]</sup> Im distalen Reaktionsmechanismus wird zunächst das distale N-Atom mittels Elektronen und Protonen in Ammoniak umgewandelt. Anschließend wird der entstandene Nitridostickstoff zu Ammoniak umgesetzt. Im alternierenden Reaktionspfad werden beide Stickstoffatome abwechselnd protoniert und reduziert. Auch wenn sowohl Diazen als auch Hydrazin von der Nitrogenase umgesetzt werden können, was auf einen alternierenden Mechanismus hindeuten würde, ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ein wichtiger Schwerpunkt aktueller Forschung.<sup>[37,41,42]</sup>



**Abbildung 2.3:** Links: Kinetisches Schema zur  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung in der Nitrogenase nach THORNELEY und LOWE.<sup>[33]</sup> Rechts: Distaler und alternierender Reaktionsmechanismus zur Generierung von Ammoniak.<sup>[41]</sup>

Aktuelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Koordination des  $\text{N}_2$ -Liganden an einem der Eisena-tome stattfindet.<sup>[29]</sup> Das Distickstoffmolekül kann hierbei in *exo*- oder *endo*-Position binden.<sup>[41]</sup> Koordiniert der  $\text{N}_2$ -Ligand in *exo*-Position, findet entweder eine Verlängerung der Fe-C-Bindung statt, welche mittels EXFAS- (*extended X-ray absorption fine structure*) und NRV-Spektroskopie (*nuclear resonance vibrational*) nachgewiesen wurde,<sup>[29]</sup> oder eine Spaltung der Fe-S-Bindung. Dass diese Bindung reversibel gespalten werden kann, wurde durch die Substitution dieser  $\mu_2$ -Sulfidobrücke durch CO oder Selenocyanat gezeigt.<sup>[43,44]</sup> Eine mögliche Koordination in *endo*-Position wurde mittels ENDOR-Spektroskopie (*electron nuclear double resonance*) belegt.<sup>[45]</sup> Darüber hinaus ist die  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -side-on-Koordination des  $\text{N}_2$ -Liganden insbesondere in Bezug auf alternative Nitrogenasen (VFe-Nitrogenase) Gegenstand aktueller Diskussion.<sup>[37,46,47]</sup>



## 2.2. Industrielle Stickstofffixierung – HABER-BOSCH-Verfahren

Ammoniak stellt eine wichtige Grundchemikalie für viele industrielle Prozesse, wie z. B. das OSTWALD-Verfahren zur Synthese von Salpetersäure dar, wobei mit ungefähr 80 % ein Großteil des hergestellten Ammoniaks zu Düngemittel verarbeitet wird. Ein deutlich geringerer Anteil wird in der Produktion von z. B. Sprengstoff, Medikamenten oder Putzmitteln eingesetzt.<sup>[48–50]</sup> Aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts von 17.6 Gew.-% in flüssigem Ammoniak ist ein weiterer interessanter Aspekt von  $\text{NH}_3$  die Verwendung als möglicher Wasserstoffspeicher.<sup>[49,51–53]</sup> Folglich ist die großtechnische Synthese von Ammoniak von großer Bedeutung.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts forschten F. HABER und Mitarbeiter an der Umsetzung von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  zu Ammoniak, wobei besonders das chemische Gleichgewicht der Reaktion im Fokus stand (Gleichung (2)).<sup>[54–56]</sup>

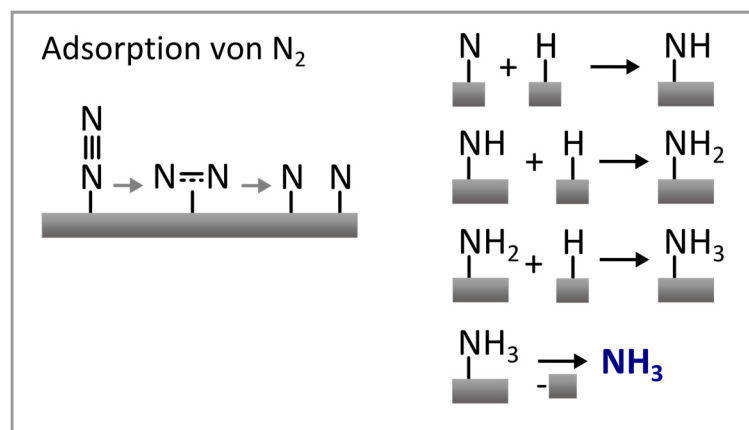


Zusammen mit C. BOSCH und der BASF konnte HABER das Verfahren in den großtechnischen Maßstab überführen, sodass er 1918 den Nobelpreis erhielt.<sup>[57]</sup> Im Jahr 1931 bekam auch BOSCH zusammen mit F. BERGIUS den Nobelpreis für seine Verdienste an der Entwicklung des HABER-BOSCH-Verfahrens.<sup>[58]</sup> Die Reaktion fand anfänglich unter der Verwendung eines Osmiumkatalysators statt. Dieser wurde bereits 1910 von A. MITTASCH durch einen günstigeren, promotierten Eisenkatalysator ersetzt.<sup>[2,59]</sup>

Nach dem Prinzip von LE CHATELIER<sup>[60]</sup> verschiebt sich das Gleichgewicht der oben gezeigten Reaktion bei einer Druckerhöhung und Temperaturerniedrigung auf die Seite der Produkte. Aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere, die auf die inerte NN-Dreifachbindung mit einer Dissoziationsenergie von 945.33 kJ/mol zurückzuführen ist,<sup>[2]</sup> werden jedoch hohe Temperaturen während der Reaktion benötigt. Zusätzlich entwickelt der notwendige Eisenkatalysator erst bei Temperaturen um 400 °C seine katalytische Aktivität, da sich das eingesetzte Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) durch Reduktion mit Wasserstoff zu  $\alpha$ -Eisen umwandelt.<sup>[2,61,62]</sup> Folglich findet die Ammoniaksynthese aus den Elementen großtechnisch bei einer Temperatur von 500 °C und einem Druck von ca. 200 bar statt, sodass bis zu 18 Vol.-% Ammoniak erhalten werden.<sup>[2,50]</sup> Nicht umgesetzte Edukte können wieder in die Reaktion geleitet werden.

Dem Magnetit werden weitere Oxide, wie  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ , zugesetzt und bei 1500 °C zusammen eingeschmolzen.<sup>[2,50]</sup> Das Kaliumoxid dient als elektronischer Promoter, sodass die Reduktion von Distickstoff am Katalysator beschleunigt wird. Aluminiumoxid wird zugesetzt, um die gebildeten  $\alpha$ -Eisenpartikel strukturell zu stabilisieren.  $\text{CaO}$  wird ebenfalls als Stabilisator eingesetzt.<sup>[2,62–64]</sup>

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese aus  $N_2$  und  $H_2$  ist auf G. ERTL zurückzuführen, der für seine Arbeiten 2007 den Nobelpreis erhalten hat.<sup>[65]</sup> Mittels unterschiedlicher Oberflächenspektroskopie-Methoden (TEM, UPS, XPS) konnten verschiedene auf der Oberfläche des Katalysators adsorbierte Stickstoffspezies, die wichtige Intermediate in der Ammoniaksynthese darstellen, nachgewiesen werden.<sup>[66,67]</sup> Das Stickstoffmolekül bindet zunächst über ein Stickstoffatom terminal an die Eisenoberfläche. Durch die anschließende side-on-Anlagerung des  $N_2$ -Moleküls an die Oberfläche wird die NN-Bindung geschwächt und gespalten, sodass atomarer Stickstoff ( $N_{ads}$ ) vorliegt (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Der von ERTL aufgeklärte Reaktionsmechanismus beinhaltet die Spaltung von  $N_2$  und  $H_2$  auf der Eisenoberfläche. Anschließend reagiert der adsorbierte Stickstoff schrittweise mit Wasserstoff, sodass schließlich  $NH_3$  desorbiert.<sup>[66,67]</sup>

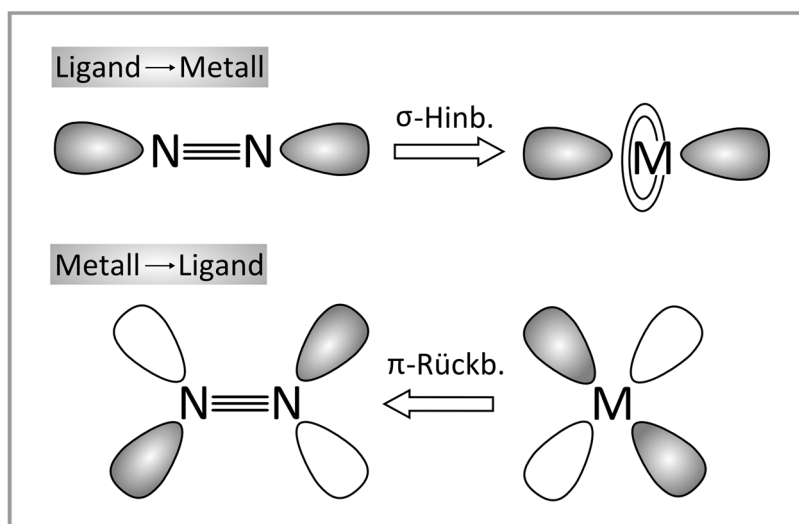
In drei weiteren Schritten kann dieser  $N_{ads}$ -Stickstoff mit ebenfalls auf der Oberfläche dissoziiertem Wasserstoff  $H_{ads}$  reagieren, sodass es zur Ausbildung eines Imids ( $NH_{ads}$ ), eines Amids ( $NH_{2ads}$ ) und schließlich des Ammoniaks ( $NH_{3ads}$ ) auf der Oberfläche kommt. Die Desorption des gebundenen Ammoniaks verläuft zwar endotherm, jedoch ist die Gesamtreaktion mit 46 kJ/mol pro generiertem  $NH_3$  exotherm (Gleichung (2)).<sup>[66,67]</sup>

## 2.3. Synthetische Stickstofffixierung

Im Jahr 1965 legten ALLEN und SENOFF den Grundstein für die synthetische Stickstofffixierung, indem sie den ersten Übergangsmetallkomplex mit einem end-on koordinierten Distickstoffliganden synthetisierten und charakterisierten.<sup>[68]</sup> Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) wurde ausgehend von Rutheniumtrichlorid in wässriger Lösung mit Hydrazinhydrat erhalten. Durch die Koordination des  $\text{N}_2$ -Liganden an das Ruthenium(II)-Zentrum wird dieser aufgrund einer Elektronendichteverteilung aktiviert, sodass die Dreifachbindung geschwächt wird. Das Maß dieser Aktivierung kann mittels schwingungsspektroskopischer Untersuchungen abgeschätzt werden. Durch die Schwächung der Dreifachbindung verschiebt sich die  $\text{N}_2$ -Streckschwingung von koordiniertem Distickstoff im Vergleich zum freien  $\text{N}_2$  ( $2331 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[2]</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen. Folglich kann das koordinierte Distickstoffmolekül z. B. mittels Protonen und Elektronen sukzessive derivatisiert werden, sodass eine Umwandlung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  (unter Normaldruck und bei Raumtemperatur) stattfinden kann. ALLEN und SENOFF ermittelten eine Streckschwingungsfrequenz des Distickstoffliganden in Abhängigkeit des Gegenions (s. o.) von  $2170 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2115 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[68]</sup>

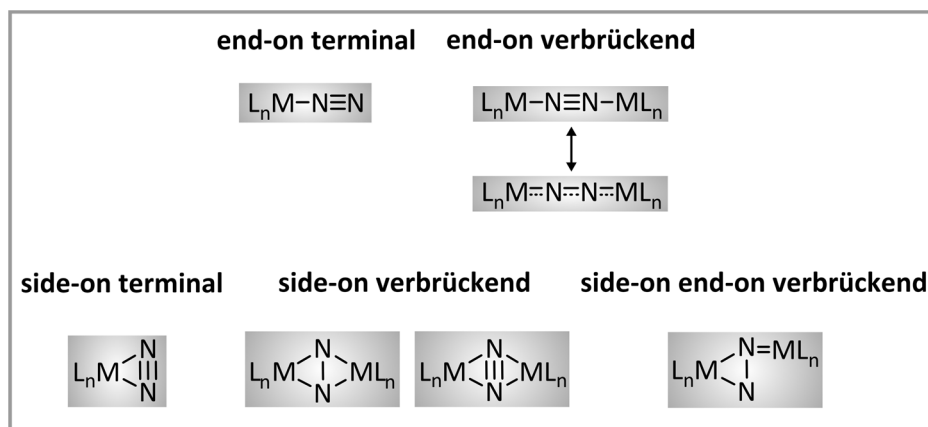
### 2.3.2. Der $\text{N}_2$ -Ligand in der Koordinationschemie

Bei der Koordination eines  $\text{N}_2$ -Liganden an ein Übergangsmetallzentrum findet durch eine  $\sigma$ -Hinbindung aus bindenden Orbitalen des  $\text{N}_2$ -Moleküls in freie d-Orbitale des Metallzentrums und durch eine  $\pi$ -Rückbindung aus besetzten d-Orbitalen des Metallzentrums in freie  $\pi^*$ -Orbitale des  $\text{N}_2$ -Liganden eine Elektronendichteverteilung statt (Abbildung 2.5).<sup>[69–71]</sup>



**Abbildung 2.5:** Durch die  $\sigma$ -Hinbindung vom Liganden zum Metallzentrum und die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Liganden wird die Dreifachbindung des  $\text{N}_2$ -Liganden geschwächt.

Neben dem vorherrschenden end-on terminalen Koordinationsmodus des  $N_2$ -Liganden existieren weitere Möglichkeiten, wie ein Distickstoffmolekül an ein Übergangsmetallzentrum binden kann (Abbildung 2.6).<sup>[70,72–74]</sup> So sind Komplexe mit einem end-on verbrückten  $N_2$ -Liganden seit vielen Jahren in der Literatur bekannt.<sup>[74–79]</sup> Weiterhin kann der  $N_2$ -Ligand über einen side-on-Koordinationsmodus zwei Metallzentren verbrücken.<sup>[80–82]</sup> Die side-on-Koordination des  $N_2$ -Moleküls an *ein* Metallzentrum ist selten und wurde an dem Komplex  $[Os(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$  als ein lichtinduzierter metastabiler Zustand nachgewiesen.<sup>[83]</sup> Ein letzter möglicher Koordinationsmodus des Distickstoffliganden ist eine side-on end-on-Koordination, wobei zwei (oder drei) Metallzentren verbrückt werden. Es existieren wenige Komplexe, die einen derartig verbrückenden  $N_2$ -Liganden aufweisen.<sup>[84–87]</sup>



**Abbildung 2.6:** Mögliche Koordinationsmodi des  $N_2$ -Liganden.<sup>[70]</sup>

In Abhängigkeit des Koordinationsmodus ist der  $N_2$ -Ligand unterschiedlich stark aktiviert. Während der end-on terminal gebundene Distickstoffligand eine schwache bis moderate Aktivierung zeigt (ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  bis  $1920\text{ cm}^{-1}$ ), kann die Bindungsordnung in Komplexen mit verbrückten  $N_2$ -Liganden so weit herabgesetzt werden, dass es zu einer NN-Bindungsspaltung kommt.<sup>[88]</sup> Die Stärke der Aktivierung des  $N_2$ -Liganden ist weiterhin abhängig von der Art und Oxidationsstufe des Metallzentrums. Mit zunehmender Oxidationszahl nimmt die Aktivierung des Distickstoffliganden aufgrund der erhöhten Elektronendichte im Metallzentrum zu.<sup>[73]</sup> Der Einsatz z. B. eines Wolfram- an Stelle eines Molybdän-Metallzentrums führt weiterhin dazu, dass die Elektronendichte in den diffuseren d-Orbitalen des 5d-Metallzentrums leichter verschoben werden kann, sodass die Aktivierung des  $N_2$ -Liganden gesteigert wird.<sup>[73,89]</sup> Mit abnehmender Energie der d-Orbitale innerhalb einer Periode nimmt auch die Aktivierung des Distickstoffliganden ab. Dies kann auf die geringere  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Metallzentrum und dem  $N_2$ -Liganden zurückzuführen sein.<sup>[73]</sup> Die Stärke der Aktivierung des  $N_2$ -Liganden korreliert grundsätzlich ebenfalls mit dem NN-Bindungsabstand, welcher im freien Distickstoffmolekül  $1.0976\text{ \AA}$  beträgt.<sup>[2]</sup> So nimmt dieser mit steigender Aktivierung und geringerer Bindungsordnung zu. Jedoch ist zu bemerken, dass einige Ausnahmen von diesem Trend existieren.<sup>[90–92]</sup>

Seit der Entdeckung von ALLEN und SENOFF wurden verschiedenste Übergangsmetallkomplexe entwickelt, die in der Lage sind,  $N_2$  zu binden, zu aktivieren und zu derivatisieren, sodass Ammoniak generiert werden konnte. Einige wichtige Meilensteine in der synthetischen Stickstofffixierung sollen im Folgenden vorgestellt werden, wobei der Fokus auf den katalytischen  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Systemen liegt. Eine Beschreibung der Reaktionsbedingungen während der Katalyseexperimente ist in Kapitel 6.1 gegeben.

### 2.3.3. Mononukleare Molybdänkomplexe

#### Das CHATT-System

Im Jahr 1975 konnten CHATT *et al.* mit Komplexen der Form  $[M(N_2)_2(PR_3)_4]$ <sup>[71,93,94]</sup> ( $M = Mo, W$ ,  $R = Me, Ph$ ) unter dem Einsatz von  $H_2SO_4$  an Raumtemperatur (sub)stöchiometrisch Ammoniak erzeugen. Eine maximale Ammoniakausbeute von 90 % wurde mit dem Wolframkomplex *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$  erhalten.<sup>[94]</sup> So konnten die Autoren zeigen, dass es möglich war, an einem definierten Komplex ein Molekül Stickstoff in Ammoniak umzuwandeln. Zehn Jahre später gelang es PICKETT und TALARMIN mit einem ähnlichen CHATT-Komplex, dem  $[W(NNH_2)(TsO)(dppe)_2]$ -Komplex, in drei Zyklen 0.73 mol  $NH_3$  zu generieren. Anders als CHATT *et al.* führten die Autoren die Reaktion elektrochemisch an einer Quecksilber-Pool-Kathode mit p-Toluolsulfonsäure als Protonenquelle durch.<sup>[95,96]</sup>

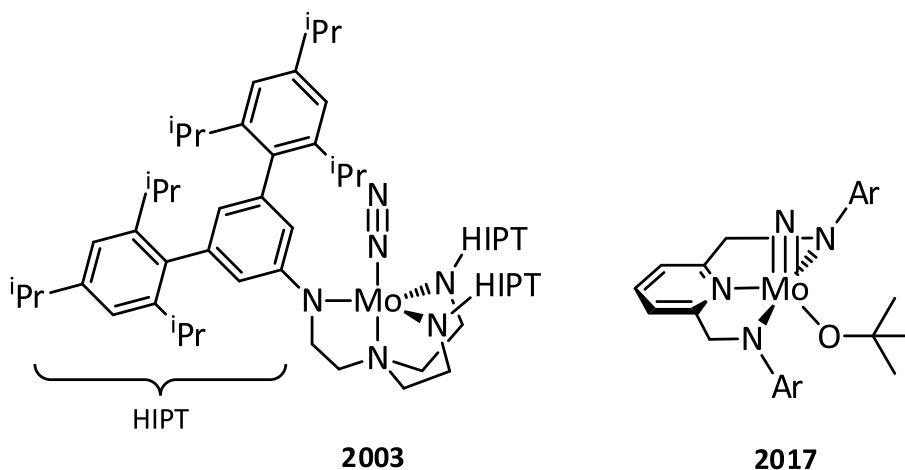
Viele Intermediate der Reaktion konnten isoliert und charakterisiert werden, sodass ein Reaktionsmechanismus, der CHATT-Zyklus, formuliert werden konnte.<sup>[73,93,97]</sup> Hierbei findet zunächst eine Protonierung und Reduktion am distalen Stickstoff statt, sodass dieser in Ammoniak umgewandelt und abgespalten wird. Der verbleibende Nitridoligand wird anschließend mittels weiterer Protonen und Elektronen zu einem zweiten Ammoniakmolekül umgesetzt.<sup>[73,98]</sup> Das Metallzentrum durchläuft während des Zyklus die Oxidationsstufen von 0 bis +IV.

Während des CHATT-Zyklus und der Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak kann es zu verschiedenen Kreuzreaktionen zwischen den einzelnen Intermediaten kommen. Ein Problem hierbei stellt eine Disproportionierungsreaktion im letzten Schritt des Zyklus dar. Um den Ausgangskomplex  $[M(N_2)_2(P)_2]$  ( $P = dppe, depe$ ) erneut zu generieren, muss das Mo(I)-Intermediat  $[MX(N_2)(P)_2]$  reduziert werden. Diese Reduktion verläuft allerdings endergonisch, sodass die Disproportionierungsreaktion zweier Mo(I)-Komplexe zu einem  $[Mo^II X_2(P)_2]$ - und einem  $[Mo^0(N_2)_2(P)_2]$ -Komplex bevorzugt abläuft. Der entstehende Mo(II)-Komplex kann nicht zum Mo(0)-Komplex reduziert werden, sodass 50 % des Katalysators pro Zyklus verloren gehen. Aus diesem Grund ist die Effizienz des CHATT-Sys-

tems gering.<sup>[98]</sup> Gegenstand aktueller Forschung im Arbeitskreis TUCZEK ist die Entwicklung von Modellsystemen, die die Probleme des CHATT-Zyklus umgehen, sodass eine eventuelle katalytische Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  ermöglicht wird (Kapitel 2.3.8).

### Das SCHROCK-System

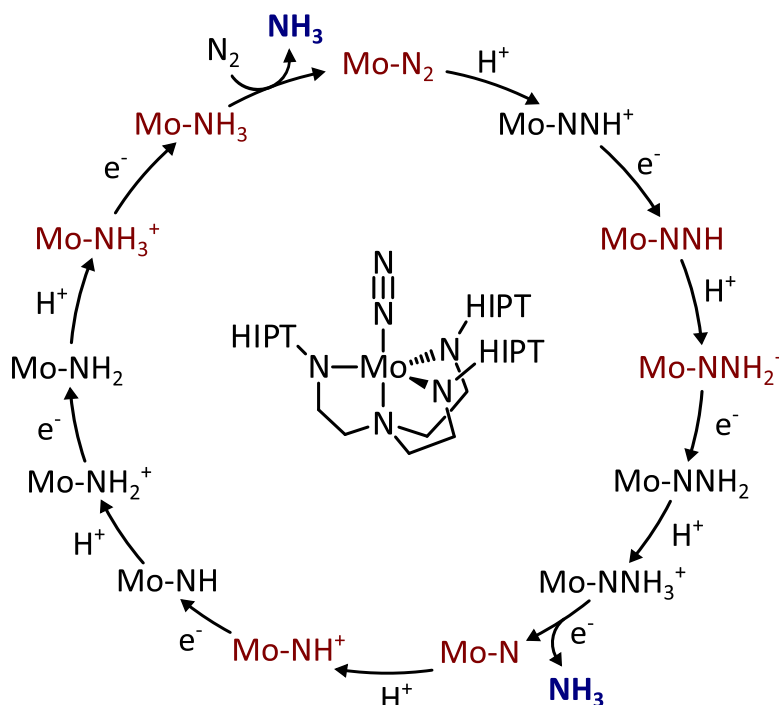
Die Arbeitsgruppe um SCHROCK veröffentlichte im Jahr 2003 den ersten Übergangsmetallkomplex, der in der Lage war, die Umwandlung von Distickstoff in Ammoniak bei Raumtemperatur zu katalysieren (Abbildung 2.7). Der trigonal-bipyramidale Mo(III)-Komplex  $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$  mit einem Triamidoaminliganden war in der Lage, in vier Zyklen bis zu 7.6 Äquivalente Ammoniak zu generieren.<sup>[25]</sup> Der große sterische Anspruch des Liganden mit *iso*-Propylresten sollte verhindern, dass ein  $N_2$ -verbrückter, zweikerniger Komplex der Form  $[MoArN_3N]_2(\mu-N_2)$  (Ar = Aryl) entsteht. Die Autoren postulieren, dass ein derartiger Komplex sehr stabil und folglich unreaktiv ist, sodass die  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umsetzung nicht stattfinden kann.



**Abbildung 2.7:** Links: Der Molybdän(III)-Katalysator von SCHROCK *et al.* stellt das erste System dar, welches die Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  katalysiert.<sup>[25]</sup> Rechts: Nitridokomplex  $[Mo(N)(O^tBu)(Ar_2N_3)]$  von SCHROCK *et al.*<sup>[99]</sup>

Um den Reaktionsmechanismus der  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umwandlung aufzuklären, isolierten SCHROCK *et al.* verschiedene Intermediate des katalytischen Zyklus und charakterisierten diese mittels Einkristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie und  $^{15}N$ -NMR-Spektroskopie.<sup>[100–102]</sup> Ergänzend zu den experimentellen Daten wurden theoretische Berechnungen unter anderem von den Arbeitsgruppen um TUCZEK und REIHER durchgeführt, die den experimentellen Zyklus unterstützen. So konnten mögliche Intermediate identifiziert werden, die aufgrund einer hohen Instabilität und Reaktivität experimentell nicht zugänglich waren.<sup>[103–108]</sup> In Abbildung 2.8 ist der SCHROCK-Zyklus gezeigt. In streng alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten am distalen Stickstoffatom wird nach fünf Schritten

das erste Molekül Ammoniak generiert und freigesetzt. In weiteren sechs Schritten wird der entstandene Nitridokomplex erneut schrittweise protoniert und reduziert, sodass ein zweites Äquivalent Ammoniak entsteht.



**Abbildung 2.8:** Der SCHROCK-Zyklus besteht aus alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten. In rot dargestellt sind die Intermediate, die experimentell nachgewiesen wurden.<sup>[25,100,106]</sup>

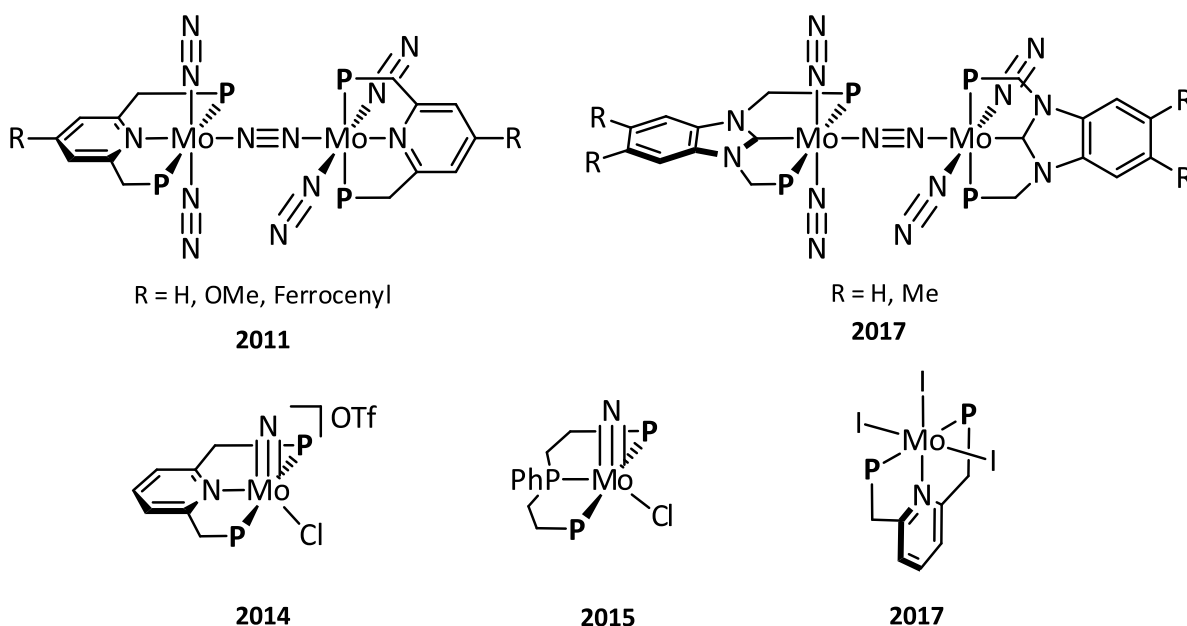
REIHER *et al.* konnten mittels theoretischer Berechnungen zeigen, dass die Eliminierung dieses zweiten  $\text{NH}_3$ -Moleküls und die erneute Koordination eines  $\text{N}_2$ -Liganden über ein sechsfach-koordiniertes Intermediat, welches sowohl  $\text{NH}_3$  als auch  $\text{N}_2$  bindet, verläuft.<sup>[104]</sup> Im Gegensatz zum CHATT-Zyklus durchläuft das Molybdänzentrum die Oxidationsstufen von +III bis +VI.<sup>[25,101]</sup>

Obwohl der SCHROCK-Komplex die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung katalysiert, liegt die maximale Anzahl an durchlaufenen Zyklen bei lediglich vier. Dies ist auf die Protonierung der Amid-Stickstoffatome zurückzuführen, wodurch es zu einer Dekoordination des Liganden und einer Zerstörung des Katalysators kommt.<sup>[25,100]</sup> Auch durch eine Modifikation des Liganden konnte dieses Problem nicht behoben werden.<sup>[109–112]</sup>

Im Jahr 2017 gelang es SCHROCK *et al.* die Ammoniakausbeute unter Verwendung eines neuen Molybdänkatalysators mit einem NNN-Pincerliganden zu steigern (Abbildung 2.7). Der Nitridokomplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Ar}_2\text{N}_3)]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Di-iso-propylphenyl}$ ), in dem das Molybdänzentrum die Oxidationsstufe +VI aufweist, war in der Lage, bis zu 10.3 Äquivalente Ammoniak zu generieren.<sup>[99]</sup>

## 2.3.4. Dinukleare Molybdänkomplexe

Im Jahr 2011 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI eine  $N_2$ -verbrückte, zweikernige Alternative als  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Katalysator (Abbildung 2.9, oben links). Der zweikernige Komplex  $[Mo(N_2)_2(PNP^{tBu})_2](\mu-N_2)$  mit einem PNP-Pincerliganden konnte an Raumtemperatur 23.2 Äquivalente Ammoniak (11.8 Äq.  $NH_3/Mo$ ) generieren.<sup>[78]</sup> Im Laufe der Jahre konnten weitere Katalysatoren der Form  $[Mo(N_2)_2(PNP)]_2(\mu-N_2)$  synthetisiert werden, die sich in der Art ihrer Phosphindonoren und den Resten in 4-Position des Pyridinrings unterscheiden. Auf diese Weise konnte die Ammoniakausbeute mit dem Komplex  $[Mo(N_2)_2(OMe-PCP^{tBu})_2](\mu-N_2)$  und unter Verwendung von mehr Äquivalenten an Protonen- und Elektronenquelle auf 52 Äquivalente  $NH_3$  gesteigert werden (Kapitel 6.1).<sup>[113,114]</sup> Durch die Substitution des Pyridindonors durch einen benzimidazolbasierten NHC-Donor konnten mit dem Komplex  $[Mo(N_2)_2(Me-PCP^{tBu})_2](\mu-N_2)$  sogar 230 Äquivalente Ammoniak (115 Äq.  $NH_3/Mo$ ) erzeugt werden (Abbildung 2.9, oben rechts).<sup>[79]</sup> Die gesteigerte katalytische Aktivität wurde auf eine erhöhte  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Carbens und eine stabilere Bindung zwischen den  $PCP^{tBu}$ -Liganden und dem Molybdänzentrum im Vergleich zu den  $PNP^{tBu}$ -Liganden zurückgeführt.<sup>[79,115,116]</sup> So wurde nach Beendigung des Katalyseexperiments kein freier  $PCP^{tBu}$ -Ligand in der Katalyselösung beobachtet, wohingegen der  $PNP^{tBu}$ -Ligand vom Molybdänzentrum dekoordiniert.<sup>[78,79]</sup> Diese Dissoziation könnte auf eine mögliche Protonierung des Pyridinrings des  $PNP^{tBu}$ -Liganden zurückzuführen sein.<sup>[117]</sup>



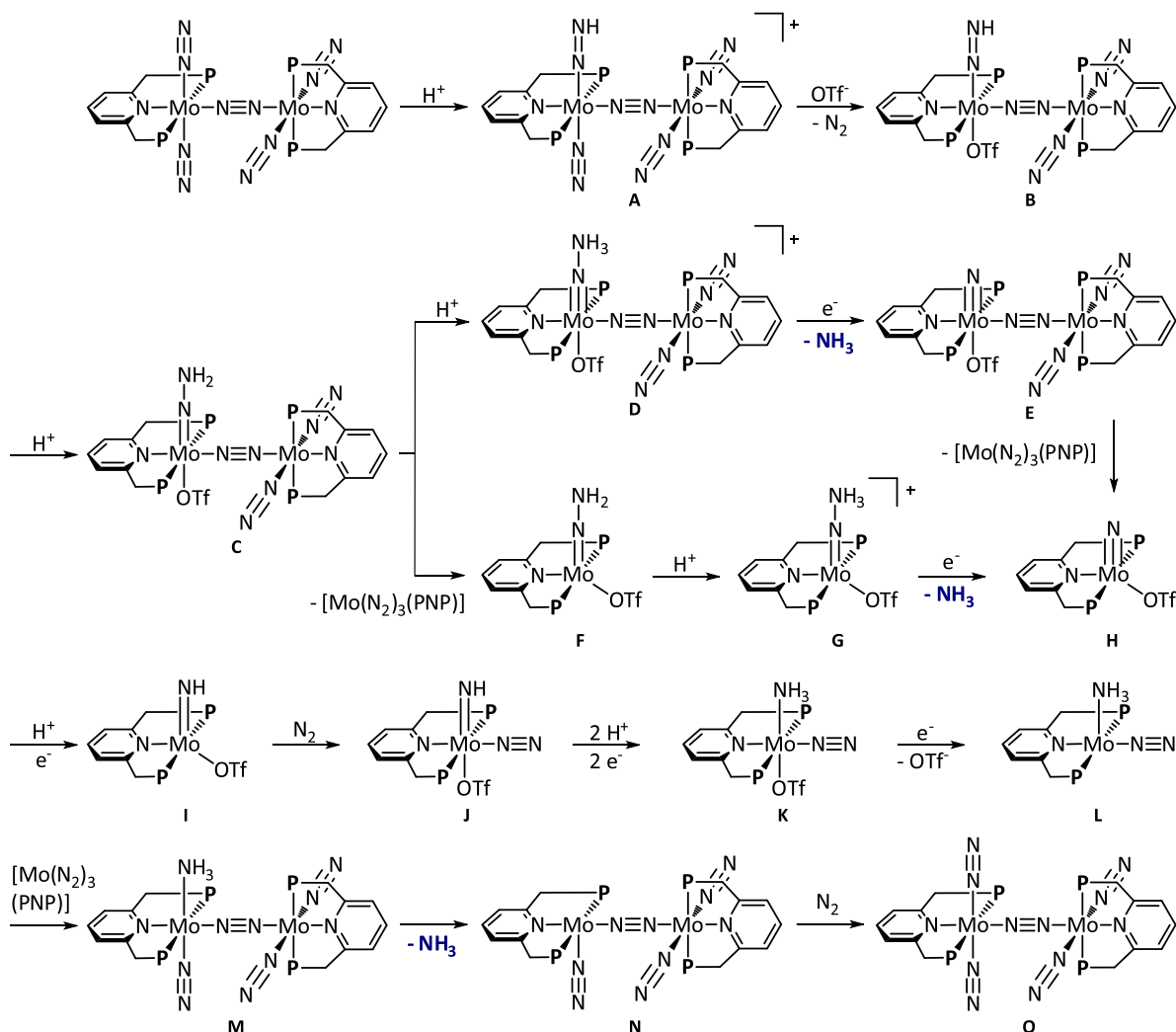
**Abbildung 2.9:** Oben:  $N_2$ -verbrückte, zweikernige Molybdänkomplexe von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[78,79]</sup> Unten: Die gezeigten Komplexe von NISHIBAYASHI *et al.* katalysieren die Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$ , wobei der postulierte Reaktionsmechanismus über ein  $N_2$ -verbrücktes, zweikerniges Intermediat verläuft.<sup>[117–119]</sup>  $P = P^{tBu}_2$ .



NISHIBAYASHI *et al.* konnten zeigen, dass die Verwendung einer Protonenquelle mit einem schwach koordinierenden Gegenion notwendig für die Umwandlung von  $N_2$  zu  $NH_3$  ist. Der Komplex  $[Mo(N_2)_2(PNP^{tBu})_2(\mu-N_2)]$  generierte somit lediglich mit  $[LutH]OTf$  Ammoniak. Die Substitution des Triflatanions gegen das sehr schwach-koordinierende  $BAR^F_4$ -Anion ( $BAR^F_4$  = Tetrakis[3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl]borat) erwies sich als katalytisch inaktiv.

Um den Reaktionsmechanismus der katalytischen  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umsetzung mit dem  $[Mo(N_2)_2(PNP^{tBu})_2(\mu-N_2)]$  zu verstehen und aufzuklären, wurden DFT-Studien der Arbeitsgruppe um YOSHIZAWA in Zusammenarbeit mit NISHIBAYASHI *et al.* sowie der Gruppe um BATISTA durchgeführt.<sup>[118,120]</sup> An dieser Stelle werden nur die Ergebnisse von YOSHIZAWA *et al.* vorgestellt. Für eine detaillierte Diskussion beider Ergebnisse sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[121]</sup> Der 2011 von NISHIBAYASHI *et al.* zunächst veröffentlichte Katalysezyklus, in dem in einem ersten Schritt das Molybdänzentrum protoniert wird, sodass der dinukleare Komplex in zwei mononukleare Komplexe dissoziiert, wurde revidiert.<sup>[78]</sup> In Abbildung 2.10 ist der von YOSHIZAWA *et al.* vorgeschlagene Reaktionsmechanismus dargestellt. In einem ersten Schritt wird ein terminaler  $N_2$ -Ligand protoniert (**A**), wobei die dinukleare Struktur erhalten bleibt. Das zweite Molybdänzentrum mit der entsprechenden Ligandenumgebung dient als mobiler Ligand für das erste, aktive Molybdänzentrum, sodass die Protonierung des  $N_2$ -Liganden an diesem Zentrum ermöglicht wird.<sup>[79,118]</sup> Experimentell wurde diese Hypothese bestätigt, in dem NISHIBAYASHI *et al.* gezeigt haben, dass der mononukleare  $NNH_2$ -Komplex  $[MoF(NNH_2)(py)(PNP^{tBu})]$  katalytisch nicht aktiv ist.<sup>[78]</sup> Das Gegenion  $OTf$  substituiert im folgenden Schritt den zum  $NNH$ -Liganden *trans*-ständigen  $N_2$ -Liganden (**B**). Eine weitere Protonierung zum  $NNH_2$ -Liganden findet statt (**C**). Ausgehend von diesem  $NNH_2$ -Komplex **C** kann die Reaktion über zwei mögliche Wege verlaufen: Der Hydrazidokomplex **C** kann wiederum protoniert und anschließend reduziert werden (**C-E**). An dieser Stelle wird durch eine  $NN$ -Bindungsspaltung das erste Molekül Ammoniak frei (Abbildung 2.10, blau gekennzeichnet), sodass der entsprechende zweikernige Nitridokomplex entsteht (**E**). Sowohl den  $NNH_3^-$  (**D**) als auch den Nitridokomplex (**E**) konnten NISHIBAYASHI *et al.* massenspektrometrisch nachweisen, wobei im ersteren Komplex kein Triflatoligand detektiert wurde.<sup>[118,122]</sup> Anschließend dissoziiert der zweikernige Komplex, sodass die beiden Komplexe  $[Mo(N_2)_3(PNP^{tBu})]$  und  $[Mo(N)(OTf)(PNP^{tBu})]$  (**H**) entstehen. Der letztere Komplex ist ausgehend von dem  $NNH_2$ -Komplex **C** über einen zweiten Reaktionspfad zugänglich (**C-G**). Der Hydrazidokomplex **C** kann in zwei Komplexe gespalten werden, sodass der  $[Mo(N_2)_3(PNP^{tBu})]$ - und ein fünf-fach-koordinierter, einkerniger  $NNH_2$ -Komplex (**F**) entstehen. Der letztere wird erneut protoniert (**G**) und reduziert, sodass wiederum der Nitridokomplex  $[Mo(N)(OTf)(PNP^{tBu})]$  (**H**) gebildet wird. Dieser einkernige Nitridokomplex **H** konnte experimentell mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.<sup>[118]</sup> Auch der Einsatz derartiger Nitridokomplexe als Katalysatoren für die  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umwandlung zeigte, dass diese eine fundamentale Rolle im Reaktionsmechanismus einnehmen müssen

(Abbildung 2.9, unten links). So konnten ausgehend vom Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{PNP}^{\text{tBu}})]\text{OTf}$  7.1 Äquivalente  $\text{NH}_3$  erzeugt werden.<sup>[118]</sup>



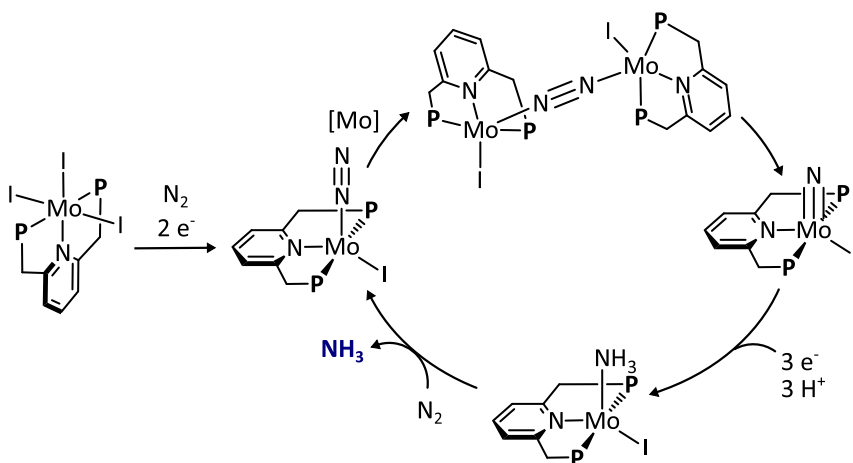
**Abbildung 2.10:** Berechneter Reaktionsmechanismus für die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung mit  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  nach YOSHIZAWA *et al.*<sup>[118,121]</sup>  $\text{P} = \text{P}^{\text{tBu}}_2$ .

Der Nitridokomplex wird in weiteren Schritten protoniert und reduziert (I-L), sodass anschließend auf Stufe des Amminokomplexes L erneut ein zweikerniger Komplex M gebildet wird, der ein weiteres Molekül Ammoniak freisetzt (M, N) (Abbildung 2.10, blau gekennzeichnet).

Der berechnete Mechanismus steht im Einklang mit den bislang nachgewiesenen Intermediaten.<sup>[118,122]</sup> Ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus wird für den PCP-basierten Katalysator  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  angenommen, wobei ausführliche DFT-Rechnungen bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt wurden.<sup>[79]</sup>

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde 2015 ein weiterer Nitridokomplex, der  $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{PPP}^{\text{tBu}})]$ -Komplex, von der Gruppe um NISHIBAYASHI als weiterer Katalysator für die synthetische Stickstofffixierung veröffentlicht (Abbildung 2.9, unten Mitte). Der zentrale Phosphindonor hat im Vergleich zum Pyridindonor den Vorteil, dass dieser eine geringere Brønsted-Basizität aufweist, sodass eine mögliche Protonierung unterdrückt wird. Weiterhin können Intermediate mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Molybdänzentrums im Katalysezyklus durch die Fähigkeit der Phosphingruppen zur Ausbildung einer  $\pi$ -Rückbindung stabilisiert werden. Mit dem Nitridokomplex  $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{PPP}^{\text{tBu}})]$  gelang es, bis zu 63 Äquivalente Ammoniak zu generieren. Auch wenn es nicht möglich war, den analogen  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  zu synthetisieren, vermuten die Autoren, dass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung über ein zweikerniges Intermediat der Form  $[\{\text{MoCl}(\text{PPP}^{\text{tBu}})\}(\mu\text{-N}_2)\{\text{Mo}(\text{PPP}^{\text{tBu}})\}]$  stattfindet. Dieses identifizierten NISHIBAYASHI *et al.* mittels Massenspektrometrie. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Spektren nicht hochaufgelöst aufgenommen wurden.<sup>[117]</sup> Weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus fanden bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht statt.

Ein neuer Ansatz von NISHIBAYASHI *et al.* ist die Verwendung von Mo(III)-Komplexen als Präkatalysatoren (Abbildung 2.9, unten rechts). Hierbei zeigte sich, dass der Komplex  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  im Vergleich zum Trichlorido- und Tribromidokomplex die höchste katalytische Aktivität aufwies, sodass unter Verwendung erheblicher Mengen an Protonen- und Elektronenquelle 415 Äquivalente Ammoniak pro Molybdänzentrum hergestellt werden konnten (Kapitel 6.1).<sup>[119]</sup> Diese erstaunliche Ammoniakausbeute führen die Autoren auf einen neuen Reaktionsmechanismus zurück, in dem eine direkte NN-Spaltung stattfindet (Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** In dem neu postulierten Reaktionsmechanismus von NISHIBAYASHI *et al.* findet auf der Mo(I)-Stufe eine direkte NN-Bindungsspaltung statt.<sup>[119]</sup>  $\text{P} = \text{P}^{\text{tBu}}_2$ .

Der  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -Komplex kann mittels  $\text{CoCp}^*_2$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre direkt in den entsprechenden  $[\text{Mo}(\text{N})\text{I}(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -Komplex überführt werden, welcher ebenfalls in der Lage ist, die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -

Umsetzung zu katalysieren.<sup>[119]</sup> Anhand von DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass dieser Nitridokomplex über den zweikernigen, N<sub>2</sub>-verbrückten Mo(I)-Komplex  $[\{\text{MoI}(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  entsteht. Da NISHIBAYASHI *et al.* zeigen konnten, dass sowohl der Mo(0)-Katalysator  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  als auch der zweikernige Mo(II)-Komplex  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  keine direkte N<sub>2</sub>-Spaltung vermittelt,<sup>[78,123]</sup> postulieren die Autoren, dass ein derartiges Mo(I)-Intermediat notwendig ist, um die direkte NN-Spaltung zu erreichen (Abbildung 2.11). Weiterhin stellte sich heraus, dass die katalytische Aktivität vom Triiodido- über den Tribromido- zum Trichloridokomplex abnimmt, wobei jedoch alle drei Komplexe als N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Katalysator dienen.<sup>[119]</sup> Anhand von CV-Messungen konnten NISHIBAYASHI *et al.* ermitteln, dass der Nitridokomplex  $[\text{Mo}(\text{N})\text{I}(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  im Vergleich zu den entsprechenden Bromido- und Chloridokomplexen leichter zu reduzieren ist. Folglich wird vermutet, dass die Reduktionen im Katalysezyklus einen Einfluss auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der katalytischen Umwandlung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> haben.<sup>[119]</sup> Im Zyklus wird der entstehende Nitridokomplex anschließend mittels drei Protonen und Elektronen in den Amminkomplex überführt, der ein Äquivalent Ammoniak abspaltet, sodass wiederum ein N<sub>2</sub>-Ligand binden kann (Abbildung 2.11).

Basierend auf dem neuartigen Reaktionsmechanismus, der deutlich weniger Protonierungs- und Reduktionsschritte beinhaltet, konnte die Ammoniakausbeute gesteigert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist, dass deutlich weniger Wasserstoff gebildet wird als bei der N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung mit dem ursprünglichen Katalysator  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ .<sup>[78,119]</sup>

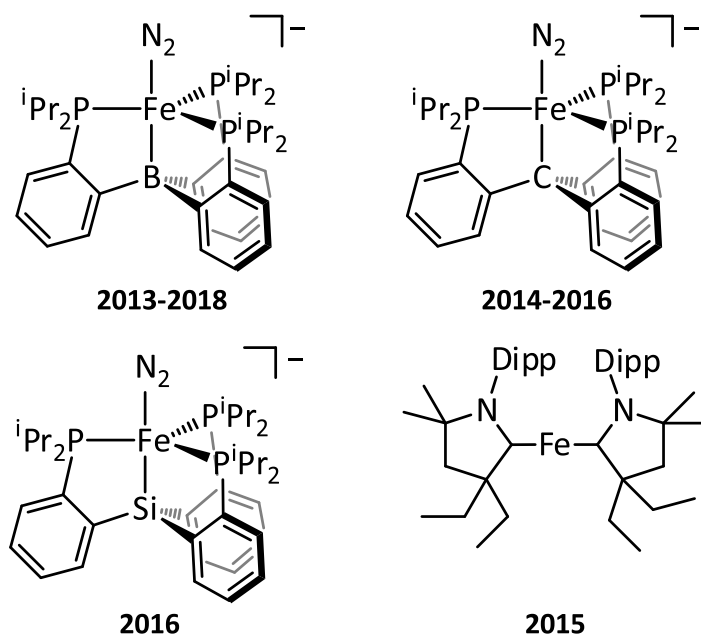
### 2.3.5. Mononukleare Eisensysteme

Die Bindung, Aktivierung und Reduktion von Distickstoff findet in der Nitrogenase höchstwahrscheinlich an einem der Eisenatome des Eisen-Molybdän-Cofaktors statt. Zu dieser Fragestellung wurden im Laufe der Jahre viele spektroskopische, biochemische und theoretische Untersuchungen durchgeführt, sodass diese Bindungsstelle des N<sub>2</sub>-Liganden als am wahrscheinlichsten gilt.<sup>[13,34,124–128]</sup> Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden in den letzten Jahren diverse Eisenkomplexe synthetisiert und charakterisiert, die in der Lage sind, sowohl N<sub>2</sub> als auch N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Derivate zu binden,<sup>[129–134]</sup> den Distickstoffliganden zu funktionalisieren<sup>[135–140]</sup> oder die NN-Bindungsspaltung zu initiieren.<sup>[141]</sup> Allerdings sind nur wenige Eisensysteme, die die N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung katalysieren, bekannt, die im Folgenden vorgestellt werden.

#### **Systeme von PETERS *et al.***

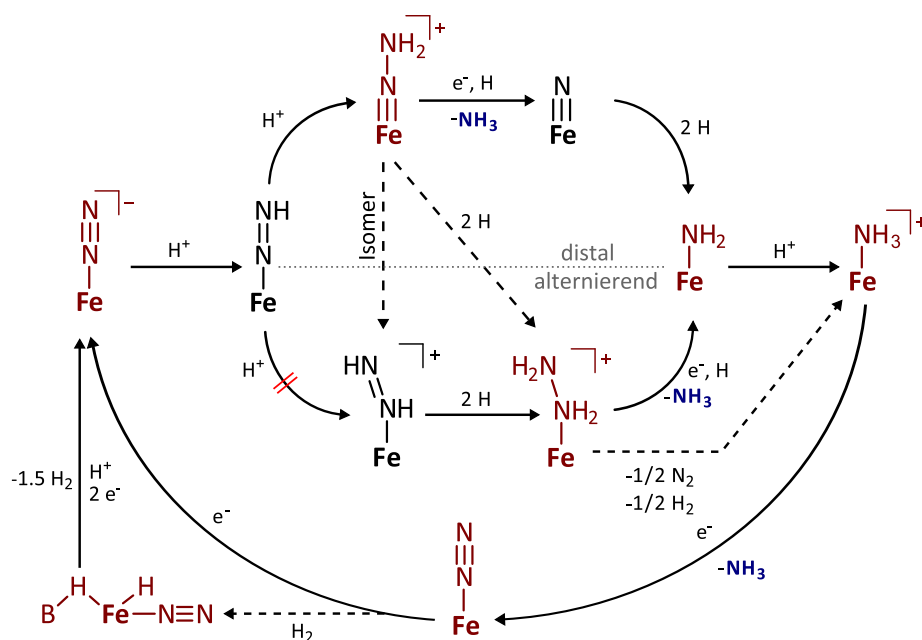
Im Jahr 2013 konnte die Arbeitsgruppe um PETERS den ersten Eisenkomplex synthetisieren, der aus Distickstoff katalytisch Ammoniak generiert.<sup>[30]</sup> Mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)](\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2)$  mit einem tetradentaten Triphosphinboranliganden konnten zu dieser Zeit bis zu 8.5 Äquivalente Ammoniak erzeugt werden.<sup>[30]</sup> Aufgrund des Eisenzentrums als Bindungsstelle für den N<sub>2</sub>-Liganden

weist dieses System eine Ähnlichkeit zur biologischen Stickstofffixierung auf. Ein sehr großer Unterschied zwischen dem Enzym mit dem FeMoCo und diesem synthetischen Modellsystem liegt jedoch in der Oxidationsstufe des Eisens sowie in den Reaktionsbedingungen. Während die Eisenzentren des Eisen-Molybdän-Cofaktors in den Oxidationsstufen +II und +III vorliegen,<sup>[19]</sup> findet die Protonierung und Reduktion von N<sub>2</sub> in dem System von PETERS *et al.* an einem Eisen(-I)-Zentrum statt. Weiterhin ist zu bemerken, dass die N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung lediglich bei tiefen Temperaturen von -78 °C stattfindet.<sup>[30,31,142]</sup> Der Einsatz des starken Reduktionsmittels KC<sub>8</sub> sowie der starken Säure HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub>·2 Et<sub>2</sub>O,<sup>[30,143]</sup> welcher für die katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak anfänglich notwendig schien, konnte 2017 durch die Verwendung der Kombination von CoCp\*<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>OTf vermieden werden. In diesem Zusammenhang konnte auch die Oxidationsstufe des Katalysators erhöht werden, sodass der Eisen(I)-Komplex [Fe(BP<sub>3</sub>)](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) verwendet wurde. Mit dem in Abbildung 2.12 oben links gezeigten Katalysator wurden seit dessen Entwicklung viele Untersuchungen durchgeführt, um die katalytische Aktivität zu steigern, sodass unter geeigneten Reaktionsbedingungen über 90 Äquivalente Ammoniak erzeugt werden konnten (Kapitel 6.1).<sup>[121,143–145]</sup> Erst kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe um PETERS mit dem Eisen(I)-Komplex [Fe(BP<sub>3</sub>)](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) und [CoCp\*<sub>2</sub>](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) 6.7 Äquivalente Ammoniak elektrochemisch zu generieren. Dies stellt das erste Beispiel einer elektrochemischen katalytischen N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung mit einem definierten Übergangsmetallkomplex dar.<sup>[146]</sup> Die Autoren postulieren, dass eine protonierte Metallocenspezies in dieser Reaktion als PCET-Donor (*Protonen-gekoppelter Elektronen-Transfer*) fungiert, sodass die Bildung der N-H-Bindungen in den ersten Schritten des Katalysezyklus begünstigt ist.<sup>[146]</sup>



**Abbildung 2.12:** Eisenbasierte Katalysatoren für die Stickstofffixierung von PETERS *et al.*<sup>[30,31,142–146]</sup>

Die von PETERS *et al.* aufgestellten, möglichen Reaktionsszenarien für die Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)]^-$  sind in Abbildung 2.13 gezeigt.<sup>[143,147,148]</sup> Die zweifache Protonierung des  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)]^-$ -Komplexes führt zum Hydrazidokomplex, welcher spektroskopisch nachgewiesen wurde und das erste Intermediat auf einem distalen Reaktionspfad darstellt. Dieser Komplex kann in weitere Komplexe, wie  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{BP}_3)]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2)(\text{BP}_3)]$  und  $[\text{Fe}(\text{BP}_3)]^+$ , zerfallen. Diese Intermediate kommen sowohl im distalen als auch im alternierenden Reaktionsmechanismus vor.<sup>[134,147]</sup> Eine mögliche Isomerisierung des  $\text{NNH}_2$ -Komplexes zum Komplex  $[\text{Fe}(\text{NH}=\text{NH})(\text{BP}_3)]^+$  konnte nicht ausgeschlossen werden, sodass dieses mit formal zwei Wasserstoffatomen zum Hydrazinkomplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{BP}_3)]^+$  weiterreagieren könnte. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass der  $\text{NNH}_2$ -Komplex wiederum formal mit zwei Wasserstoffatomen am  $\text{N}_\alpha$ -Stickstoffatom zum Hydrazinkomplex reagiert. Dieser Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{BP}_3)]^+$ , welcher ein eindeutiges Intermediat im alternierenden Reaktionspfad darstellt, konnte spektroskopisch nachgewiesen werden. Der weitere Zerfall zum Amminokomplex  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{BP}_3)]^+$  konnte beobachtet werden.<sup>[134,147,148]</sup> Auch wenn der Hydrazidokomplex einen Hinweis auf einen distalen Reaktionsmechanismus gibt, ist es möglich, dass die Weiterreaktion über den alternierenden Weg verläuft.<sup>[134,147,148]</sup>



**Abbildung 2.13:** Mögliche Reaktionsszenarien für die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung mit  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)]^-$  unter dem Einsatz von  $\text{KC}_8$  und  $\text{HBar}^{\text{F}_4} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ .  $\text{Fe} = [\text{Fe}(\text{BP}_3)]$ , rot: Charakterisierte Intermediate.<sup>[143]</sup>

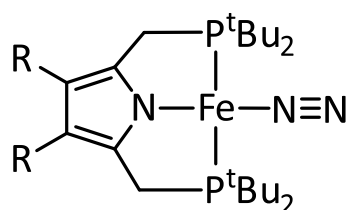
Eine weitere Spezies konnte von PETERS *et al.* charakterisiert werden. Der Hydrido-Borhydridokomplex  $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)](\mu\text{-H})$  entsteht unter den Reaktionsbedingungen für die katalytische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung ( $\text{KC}_8$ ,  $\text{HBar}^{\text{F}_4} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ ) (Abbildung 2.13, unten links). Dieser Komplex nimmt nicht direkt am Zyklus teil, wandelt sich jedoch im Laufe der Reaktion wiederum zum Ausgangskomplex

$[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)]^-$  um. Aus diesem Grund wird der Hydrido-Borhydridokomplex als *resting state* der Reaktion bezeichnet.<sup>[30,143]</sup> Dieser *resting state* wird nicht beobachtet, wenn  $\text{CoCp}^*_2$  als Elektronen- und  $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$  als Protonenquelle verwendet werden. Basierend auf DFT-Rechnungen beschreiben PETERS *et al.* für diesen Fall einen Metallocen-vermittelten PCET-Reaktionsmechanismus, der zusätzlich zum zuvor erwähnten ET-PT bzw. PT-ET Mechanismus stattfinden kann (Abbildung 2.13).<sup>[121,145]</sup>

In Abbildung 2.12 sind weitere Komplexe von PETERS *et al.* gezeigt, die in der Lage sind, die Protonierung und Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren.<sup>[31,142,143]</sup> Eine genaue Darstellung der Reaktionsbedingungen sowie die Anzahl an generierten Ammoniakäquivalenten sind in Kapitel 6.1 gegeben. Besonders hervorzuheben an dieser Stelle ist der Eisen(0)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{CP}_3)]^-$ , welcher in *trans*-Position zum koordinierten  $\text{N}_2$ -Liganden in Anlehnung an den  $\text{FeMoCo}$  ein Kohlenstoffatom aufweist.<sup>[20,21,31,143]</sup> Die in Abbildung 2.12 gezeigten Komplexe sind im Vergleich zum Stammsystem  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{BP}_3)]^-$  über die Jahre weniger intensiv untersucht worden.

#### Systeme von NISHIBAYASHI *et al.*

Neben molybdänbasierten Katalysatoren für die synthetische Stickstofffixierung konnten NISHIBAYASHI *et al.* weiterhin Eisenkomplexe entwickeln, die in der Lage sind, Distickstoff katalytisch in Ammoniak umzuwandeln.<sup>[149,150]</sup> Die in Abbildung 2.14 gezeigten Eisen(I)-Komplexe mit einem pyrrolidbasierten  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden konnten 14.3 ( $\text{R} = \text{H}$ ) bzw. 22.7 ( $\text{R} = \text{Me}$ ) Äquivalente Ammoniak generieren. Auch in diesen Fällen ist lediglich bei  $-78^\circ\text{C}$  eine katalytische Aktivität zu beobachten.



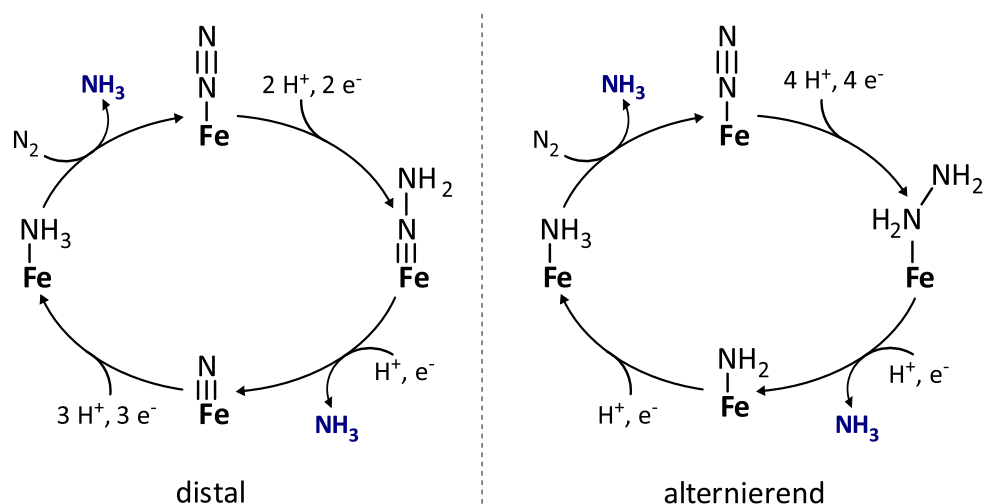
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

2016/2017

**Abbildung 2.14:** Eisenbasierte Katalysatoren für die Stickstofffixierung von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[150,151]</sup>

Im Gegensatz zu den Eisenkatalysatoren von PETERS *et al.* bildete sich unter Verwendung von  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{R-PNP}^{\text{tBu}})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) während der Reaktion zusätzlich zu Ammoniak auch Hydrazin.<sup>[121,149,150]</sup> Aus diesem Grund nehmen die Autoren an, dass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung über einen anderen Reaktionsmechanismus verläuft, als zuvor für die molybdänbasierten Katalysatoren postuliert wurde (Abbildung 2.10).<sup>[118]</sup> In einem alternierenden Reaktionsmechanismus, der in Abbildung

2.15 rechts gezeigt ist, kann über die alternierende Protonierung und Reduktion der beiden Stickstoffatome des  $N_2$ -Liganden der Hydrazinkomplex erhalten werden. Der Hydrazinligand kann an dieser Stelle vom Eisenzentrum dissoziieren und wird als Hydrazin nachgewiesen. Ein neuer  $N_2$ -Ligand kann wiederum an das Eisen koordinieren, sodass der Ausgangskomplex regeneriert wird. Alternativ kann der Hydrazinkomplex durch weitere Protonierung und Reduktion ein erstes und anschließend ein zweites Molekül Ammoniak abspalten. NISHIBAYASHI *et al.* vermuten, dass die Generierung von Hydrazin über diesen alternierenden Mechanismus abläuft. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  zusätzlich über einen distalen Reaktionspfad abläuft (Abbildung 2.15, links).<sup>[149]</sup>



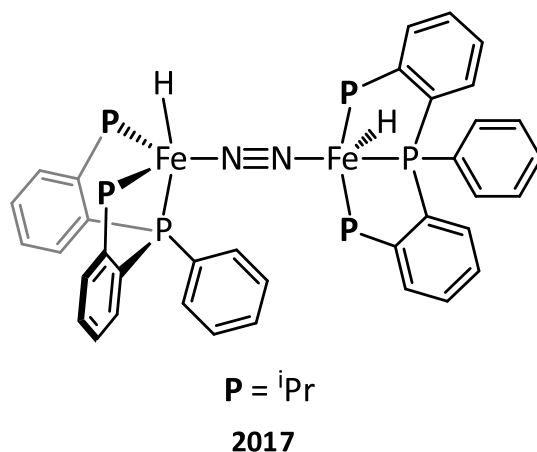
**Abbildung 2.15:** Distaler (links) und alternierender (rechts) Reaktionspfad für die Generierung von Ammoniak und Hydrazin nach NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[149]</sup>

Ein Problem, welches während der katalytischen  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umsetzung auftritt, ist die Protonierung in 3-Position des Pyrrolidrückgrats des Liganden ( $R = H$ ), sodass der Katalysator zerstört wird. Durch die Einführung der Methylgruppen konnte dieses Problem minimiert werden. Zwar findet immer noch eine Protonierung des Liganden in 2-Position statt, diese führt jedoch nicht zu einer Zersetzung des Katalysators.<sup>[149,150]</sup>

### 2.3.6. Dinukleare Eisensysteme

Nach der Charakterisierung des Hydrido-Borhydridokomplexes  $[FeH(N_2)(BP_3)(\mu-H)]$  von PETERS *et al.*, der während der katalytischen Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  gebildet wird,<sup>[143]</sup> und der Entdeckung, dass Eisenhydride auch in der biologischen Stickstofffixierung eine wichtige Rolle spielen,<sup>[13,35,36,39,152]</sup> gelang es den Autoren, einen zweikernigen,  $N_2$ -verbrückten Eisen(I)-Hydridokomplex zu synthetisieren (Abbildung 2.16). Unter Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe konnten mit diesem Katalysator bis zu 70 Äquivalente  $NH_3$  generiert werden.





2017

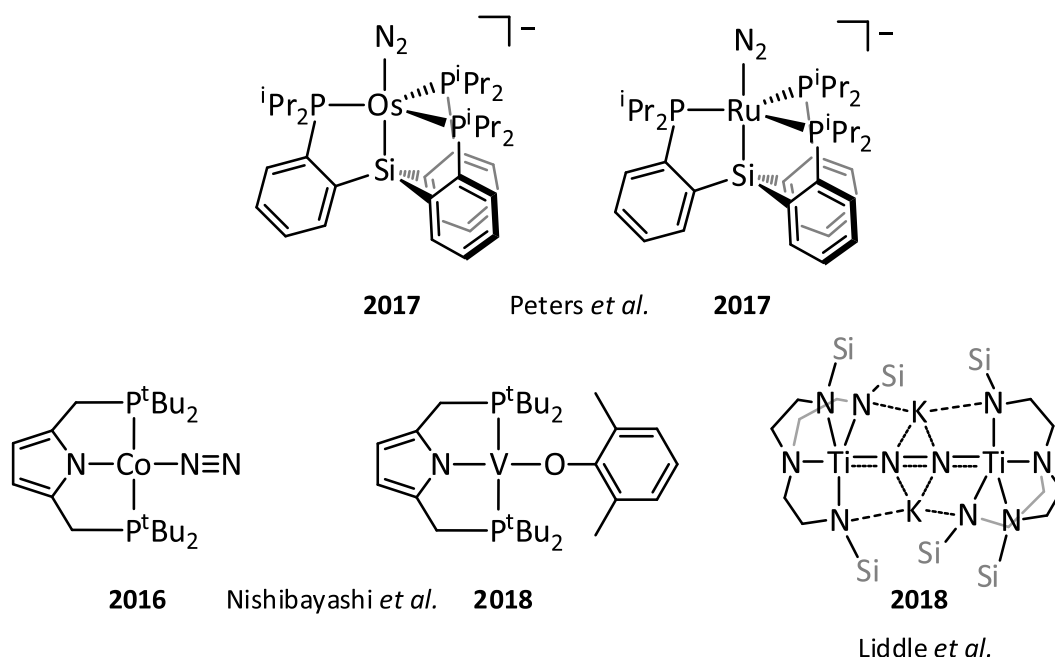
**Abbildung 2.16:** Zweikerniger Eisenkomplex von PETERS *et al.* für die katalytische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung.<sup>[144]</sup>

PETERS *et al.* vermuten, dass eine photoinduzierte Abspaltung von  $\text{H}_2$  im Laufe des Reaktionsmechanismus stattfindet, was zu einer gesteigerten Ammoniakausbeute führt. Die exakte Rolle der Photolyse sowie der Reaktionsmechanismus sind bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt und Bestand aktueller Forschung.<sup>[121,144]</sup>

### 2.3.7. Andere Übergangsmetallkomplexe

Bis zum Jahr 2017 waren keine Osmium- oder Rutheniumkomplexe bekannt, die die Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  katalysieren. Wiederum PETERS *et al.* gelang es im genannten Jahr mit dem Liganden  $\text{SiP}_3^-$  Osmium(0)- und Ruthenium(0)- $\text{N}_2$ -Komplexe zu synthetisieren (Abbildung 2.17). Diese Komplexe konnten als Katalysatoren bei  $-78^\circ\text{C}$  in der synthetischen Stickstofffixierung eingesetzt werden, wobei der Osmiumkomplex bis zu 120 Äquivalente Ammoniak generierte. Der Rutheniumkomplex hingegen zeigte eine geringe katalytische Aktivität und erzeugte lediglich 4.3 Äquivalente.<sup>[153]</sup> Die Protonierung des Komplexes  $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)]^-$  brachte den entsprechenden  $\text{NNH}_2$ -Komplex  $[\text{Os}(\text{NNH}_2)(\text{SiP}_3)]^+$  hervor, welcher einen ersten Hinweis darauf gibt, dass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung über einen distalen Reaktionsmechanismus verläuft.<sup>[121,153]</sup>

Cobalt- $\text{N}_2$ -Komplexe sind seit den späten 60er Jahren bekannt.<sup>[154]</sup> Im Laufe der Zeit wurden weitere Cobaltkomplexe entwickelt und im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung untersucht.<sup>[155–158]</sup> Erst im Jahr 2016 konnten NISHIBAYASHI *et al.* mit dem pyrrolidbasierten Pincerliganden  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$  einen vierfach koordinierten Cobalt(I)-Komplex synthetisieren, der bis zu 15.9 Äquivalente Ammoniak aus Stickstoff generieren konnte.<sup>[121,151]</sup> Zusammen mit Ammoniak wurde ebenfalls Hydrazin nachgewiesen, sodass die Autoren vermuten, dass ein Hydrazinkomplex ein Schlüsselintermediat im Reaktionsmechanismus darstellt. Folglich verläuft die Derivatisierung von koordiniertem  $\text{N}_2$  möglicherweise über einen alternierenden Reaktionspfad.<sup>[149,151]</sup> Weitere Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus müssen durchgeführt werden.



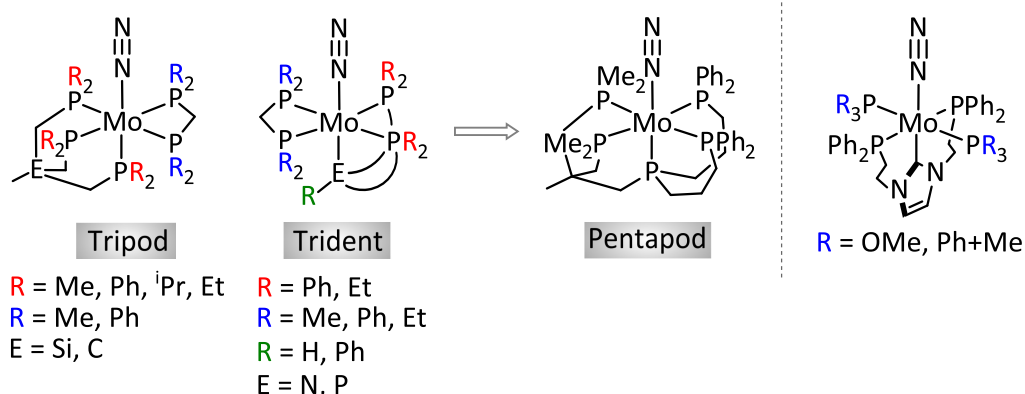
**Abbildung 2.17:** Oben: Osmium- und Rutheniumkatalysatoren für die synthetische Stickstofffixierung von PETERS *et al.* Unten: Cobalt- und Vanadiumkatalysatoren für die synthetische Stickstofffixierung von NISHIBAYASHI *et al.* sowie ein zweikerniger Titankomplex von LITTLE *et al.* Si = SiMe<sub>3</sub>.<sup>[151,153,159]</sup>

Mit dem gleichen pyrrolidbasierten PNP<sup>tBu</sup>-Liganden und einem zusätzlichen Phenolatoliganden, koordiniert an ein Vanadium(II)-Zentrum, konnten 14 Äquivalente Ammoniak hergestellt werden. Wiederum entsteht Hydrazin als Nebenprodukt, sodass erneut davon ausgegangen wird, dass Hydrazin-komplexe wichtige Intermediate im Katalysezyklus sind.<sup>[159]</sup> NISHIBAYASHI *et al.* setzten diese Ergebnisse in Zusammenhang mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus in der Eisen-Vanadium-Nitrogenase.<sup>[159]</sup>

Kürzlich konnten LIDDLE *et al.* einen zweikernigen Titankomplex synthetisieren, der als Katalysator in der synthetischen Stickstofffixierung eingesetzt werden kann. Zusammen mit  $\text{KC}_8$  und der schwachen Säure  $[\text{Cy}_3\text{PH}]\text{I}$  konnten bis zu 18 Äquivalente Ammoniak generiert werden.<sup>[4]</sup> Die Autoren vermuten, dass während des katalytischen Zyklus die Titan(IV)-Zentren zu Titan(III) reduziert werden und der Distickstoffligand anschließend protoniert wird. Das gebildete Hydrazin, welches nicht mehr an die aktive Spezies bindet, kann mittels Protonen und Elektronen zu Ammoniak umgesetzt werden.<sup>[4]</sup>

## 2.3.8. Modellsysteme aus dem Arbeitskreis TUCZEK

Im Arbeitskreis TUCZEK wird unter anderem der Ansatz verfolgt, basierend auf dem CHATT-System, neue Molybdänkomplexe mit einer Tetra- bzw. Pentaphosphinumgebung zu synthetisieren. Da sich in Untersuchungen zum CHATT-Zyklus zeigte, dass die *trans*-Position zum koordinierten N<sub>2</sub>-Liganden eine Schwachstelle des Systems darstellt, gilt es, diese Position durch eine geeignete Donorgruppe abzusättigen. Auf diese Weise kann insbesondere die Disproportionierungsreaktion unterdrückt werden (s. o.). Die Art des *trans*-ständigen Liganden spielt eine bedeutende Rolle, da dieser Ligand und der gebundene N<sub>2</sub>-Ligand über das gleiche Metall-d-Orbital eine Metall-Ligand-Bindung ausbilden. Folglich beeinflusst ein in *trans*-Position befindlicher, starker  $\pi$ -Akzeptor die Metall-N<sub>2</sub>-Bindung dahingehend, dass die  $\pi$ -Rückbindung geschwächt wird und die M-N<sub>2</sub>-Bindung labil werden kann.<sup>[69]</sup> Des Weiteren findet eine weniger starke Aktivierung der NN-Bindung aufgrund der geringeren Elektronendichte am Metallzentrum statt. Im Gegensatz dazu bieten  $\sigma$ -Donoren in *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden den Vorteil, dass Elektronendichte auf das Metallzentrum verschoben wird, sodass die  $\pi$ -Rückbindung zum N<sub>2</sub>-Liganden gestärkt und die NN-Bindung geschwächt wird. Allerdings führen auch sehr starke  $\sigma$ -Donoren dazu, dass die M-N<sub>2</sub>-Bindung, die über das gleiche d-Orbital stattfindet, geschwächt und labil wird.<sup>[69]</sup> Aus diesem Grund ist die Wahl des zum Distickstoffliganden *trans*-ständigen Donoratoms nicht trivial und es bieten sich die Gruppen mit guten  $\sigma$ -Donor- und weniger stark ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten, wie z. B. Phosphine, an.<sup>[160–164]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Aminen, die reine aber moderate  $\sigma$ -Donoren sind.<sup>[165,166]</sup> Auch die Verwendung von *N*-heterozyklischen Carbenen, die sehr starke  $\sigma$ -Donoren sind, wurde im Arbeitskreis TUCZEK untersucht.<sup>[167,168]</sup> Lineare, tridentate PPP-, deren Molybdänkomplexe erstmalig von GEORGE *et al.* synthetisiert und charakterisiert wurden,<sup>[162,169]</sup> sowie PNP-Liganden, koordiniert an Molybdän, wurden eingehend untersucht. Hierbei wurden die Coliganden, die Kettenlänge im tridentaten Liganden (Ethylen vs. Propylen), sowie die Substituenten am zentralen Donoratom variiert (Abbildung 2.18).<sup>[160,161,164,166,170]</sup>

Abbildung 2.18: Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexe aus dem Arbeitskreis TUCZEK.

Da sich zeigte, dass die tridentaten Liganden zum Teil Koordinationsisomere ausbilden, in denen entweder das zentrale Donoratom oder eine terminale Phosphingruppe *trans*-ständig zum N<sub>2</sub>-Liganden positioniert ist,<sup>[160,162,169]</sup> wurden tripodale Liganden synthetisiert und deren Koordination an Molybdän untersucht. Diese Liganden sind lediglich in der Lage, facial zu koordinieren, sodass mit einem zweizähligen Coliganden nur der in Abbildung 2.18 links gezeigte Komplex entstehen kann, in dem der N<sub>2</sub>-Ligand in *trans*-Position zu einem Phosphindonor des Tripodliganden lokalisiert ist.<sup>[171,172]</sup> Die Substituenten an den Phosphingruppen des tripodalen Liganden sowie am Coliganden wurden variiert, sodass dieser Einfluss auf die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden bestimmt werden konnte. Hierbei stellte sich heraus, dass der Einsatz von Alkylphosphinen dazu führt, dass der N<sub>2</sub>-Ligand derart aktiviert ist, dass dieser protoniert werden kann.<sup>[92,171–173]</sup> Die entstandenen NNH<sub>2</sub>-Komplexe stellen ein erstes wichtiges Intermediat im Katalysezyklus dar.

Die Substitution des zentralen Kohlenstoffatoms des Tripodliganden durch ein Siliziumatom führte zunächst dazu, dass die Einführung von Methylgruppen an den Phosphindonoren zugänglich war.<sup>[91,174,175]</sup> Zu einem späteren Zeitpunkt gelang es, Tripodliganden mit einem zentralen Kohlenstoffatom und Methyl- bzw. Ethylsubstituenten an den Phosphingruppen zu synthetisieren.<sup>[161]</sup> Die Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexe mit siliziumbasierten Tripodliganden konnten nicht zum NNH<sub>2</sub>-Komplex protoniert werden, da die Si-C-Bindungen eine erhöhte Instabilität aufweisen, sodass sich der Ligand zersetzt.<sup>[174]</sup>

Um eine möglichst stabile Ligandenumgebung um das Molybdänzentrum zu schaffen, wurden die Ansätze des tridentaten und tripodalen Ligandendesigns zum Pentapodkonzept vereint.<sup>[161,176]</sup> Der entsprechende Molybdänkomplex mit dem Pentapodliganden soll die unterschiedlichen Intermediate während eines möglichen Katalysezyklus stabilisieren, sodass es zu keiner Zersetzung des Katalysators kommt.<sup>[161]</sup> Die Protonierung dieses Mo-N<sub>2</sub>-Komplexes mit dem Pentapodliganden generierte den NNH<sub>2</sub>-Komplex, welcher wiederum ein wichtiges Intermediat im Katalysezyklus darstellt. Der Pentapodkomplex und die Variation des zentralen Donoratoms in *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden sowie die Einführung anderer Substituenten an den Phosphingruppen sind Gegenstand aktueller Forschung.

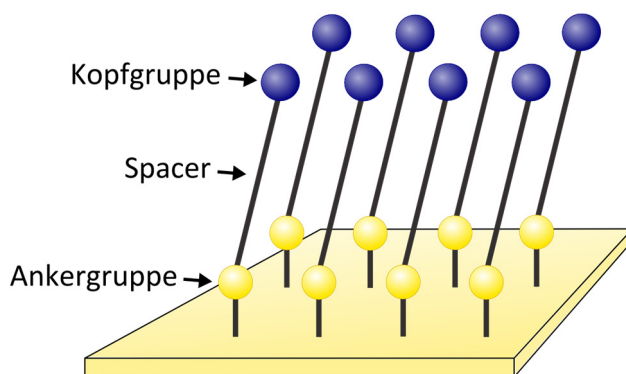
Ein weiterer Forschungsschwerpunkt war die Synthese und Charakterisierung von Molybdänkomplexen mit NHC-Liganden und die Untersuchung eines möglichen Einsatzes dieser Komplexe in der molybdänbasierten Stickstofffixierung.<sup>[167]</sup> Hierbei stellte sich heraus, dass aufgrund der starken  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Carbeneinheit die entstehenden N<sub>2</sub>-Komplexe eine sehr starke Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden aufwiesen. Diese führte jedoch zu einer hohen thermischen Instabilität der Komplexe. Durch die Einführung von Phosphitcoliganden konnte die Elektronendichte am Molybdänzentrum verringert werden, sodass der erste Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplex mit einem gemischten NHC-Phosphinliganden synthetisiert werden konnte.<sup>[167,168]</sup>

## 2.4. Oberflächenfixierung

### 2.4.2. Self-Assembled Monolayers (SAMs)

Die Selbstorganisation von Molekülen bzw. Teilchen zur Ausbildung bestimmter Muster und Strukturen ist ein Phänomen, welches in der Natur weit verbreitet ist.<sup>[177–179]</sup> *Self-Assembled Monolayers*, kurz SAMs, entstehen ebenfalls durch Selbstorganisation als geordnete monomolekulare Schichten auf einer Oberfläche (Abbildung 2.19).<sup>[178,180–182]</sup> Im Laufe der Jahre wurden besonders Alkanthiole als SAMs auf verschiedenen Materialien, wie Gold, Silber, Kupfer, Palladium und Platin untersucht.<sup>[183]</sup> Auch der Einsatz von Metalloxiden, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , als Substrate für die Ausbildung von SAMs ist weit verbreitet.<sup>[178,183]</sup> Die verwendeten Oberflächen können hierbei sowohl planar, was die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung mittels verschiedener Oberflächenspektroskopie-Methoden zulässt (s. u.), als auch gebogen (Nanotubes, Kolloide) sein.<sup>[183]</sup>

Die zu adsorbierenden Moleküle können entweder über nasschemische Verfahren oder über die Gasphasenabscheidung auf der Oberfläche fixiert werden, wobei zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden wird (Kapitel 7).<sup>[183]</sup> Bei der Chemisorption binden die Moleküle kovalent an das Substrat, sodass die ausgebildeten Monolagen eine höhere Stabilität aufweisen als bei einer Wechselwirkung über nicht-kovalente Kräfte.<sup>[178,182,183]</sup> Die Kombination einer Goldoberfläche und Molekülen mit einer schwefel- oder selenhaltigen Ankergruppe zur kovalenten Anbindung an das Substrat ist ein sehr weitverbreiteter Ansatz, um stabile SAMs auszubilden (Abbildung 2.19).<sup>[178,183–186]</sup> Aufgrund der hohen Affinität von Schwefel zu Gold kann die Au-S-Bindung ausgehend von Thiolen (unter Bildung von Wasserstoff) oder durch oxidative Addition von Disulfiden gebildet werden.<sup>[178,183,184]</sup>



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung eines Self-Assembled Monolayers auf einer Oberfläche.

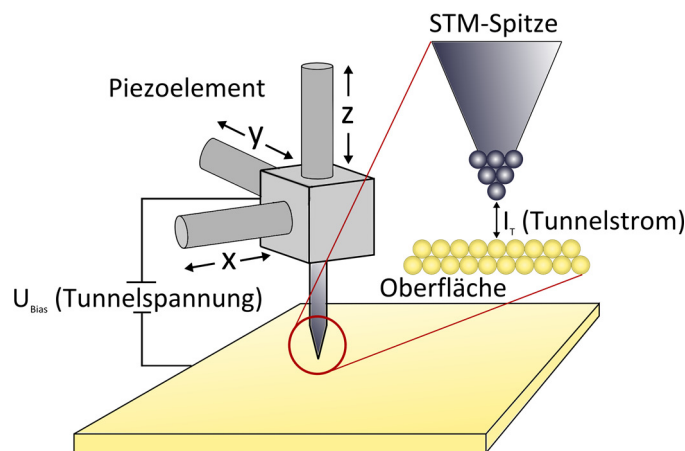
Die Spacergruppe bestimmt den Abstand der Kopfgruppe von der Oberfläche und somit die Schichtdicke des Self-Assembled Monolayers. Aliphatische Ketten oder aromatische Systeme, die untereinander über van-der-Waals- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen interagieren und für die Selbstorganisation

sorgen, bilden oftmals das Rückgrat der SAMs.<sup>[182,183]</sup> Durch das gezielte Design der Kopfgruppe des SAMs können die Eigenschaften der Oberfläche je nach Art der gewünschten Anwendung verändert und angepasst werden (Abbildung 2.19).<sup>[178,182]</sup> Die Verwendung von Hydroxy- oder Carbonsäureresten führt zur Generierung einer hydrophilen Oberfläche, sodass über Wasserstoffbrückenbindungen z. B. Bilayer ausgebildet werden können.<sup>[187]</sup> Die Funktionalisierung der SAMs mit photoaktiven Molekülen, wie einem Azoschalter, kann einen Transport auf der Oberfläche ermöglichen.<sup>[188,189]</sup> Des Weiteren können Übergangsmetallkomplexe als Kopfgruppe des SAMs auf einer Oberfläche deponiert werden. Dabei ist es möglich, über unterschiedliche Spacergruppen den Einfluss des Substrats auf den Komplex zu verändern.<sup>[185,190]</sup>

### 2.4.3. Oberflächenspektroskopie

#### Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Anfang der 1980er Jahre entwickelten G. BINNIG und H. ROHRER die Rastertunnelmikroskopie (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*, STM), bei der der quantenmechanische Tunneleffekt ausgenutzt wird, um eine Oberfläche abzubilden.<sup>[191]</sup> 1986 erhielten die beiden Physiker den Nobelpreis für ihre Entwicklung.<sup>[192]</sup> Mit einer sehr scharfen, metallischen Spitze (z. B. Pt/Ir, W, Mo) wird eine Oberfläche im zweidimensionalen Raum abgerastert (Abbildung 2.20).



**Abbildung 2.20:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops.<sup>[192,193]</sup>

Die STM-Spitze, welche im Idealfall lediglich ein Atom am Ende trägt, sodass eine atomare Auflösung erreicht werden kann, wird der abzubildenden Oberfläche so weit genähert, dass bei Anlegen einer Potentialdifferenz  $U_{\text{Bias}}$  (Tunnelspannung) durch den Tunneleffekt ein Strom  $I_T$  (Tunnelstrom) zwischen Oberfläche und Spitze fließen kann.<sup>[194]</sup> Dieser Strom hängt gemäß folgender Gleichung exponentiell vom Abstand  $s$  zwischen Probe und Spitze ab (Gleichung (3)).<sup>[194,195]</sup>

$$I_T \propto U_{\text{Bias}} e^{-A(\phi_T^{\frac{1}{2}})s} \quad (3)$$

$\phi_T$  ist die Höhe der Potentialbarriere (= Austrittsarbeit),  $s$  ist die Breite der Potentialbarriere (= Abstand zwischen Probe und Spitze).  $A$  ist hierbei  $A = ((4\pi/h)2m)^{1/2}$  und  $\approx 1$ , wenn  $\phi_T$  in eV und  $s$  in Å gemessen wird.

Über Piezoelemente wird die Spitze über die Oberfläche in x- und y-Richtung gesteuert (Abbildung 2.20). Hierbei ist generell das Vermeiden von mechanischen Schwingungen eine Voraussetzung für die erfolgreiche Aufnahme von STM-Bildern.<sup>[191,194,195]</sup> In Abhängigkeit des Messmodus kann entweder der Abstand zwischen Oberfläche und Spitze (z-Richtung) oder der Tunnelstrom konstant gehalten werden. Im *Constant-Current*-Modus wird durch die Regelung der Spannung bzw. der Position der Spitze in z-Richtung die Topographie der Oberfläche (Erhebungen, Vertiefungen) bei einem konstanten Tunnelstrom bestimmt.<sup>[194,195]</sup> Im *Constant-Height*-Modus rastert die Spitze mit einer konstanten Höhe (z-Richtung) über die Oberfläche, sodass ein variierender Tunnelstrom gemessen werden kann. Dieser Messmodus ist lediglich für Oberflächen geeignet, die relativ eben sind, da es ansonsten zu einer Kollision der Spitze mit der Oberfläche kommen kann.<sup>[196]</sup> STM-Messungen können im Vakuum, an Luft und in Lösung durchgeführt werden.

### Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

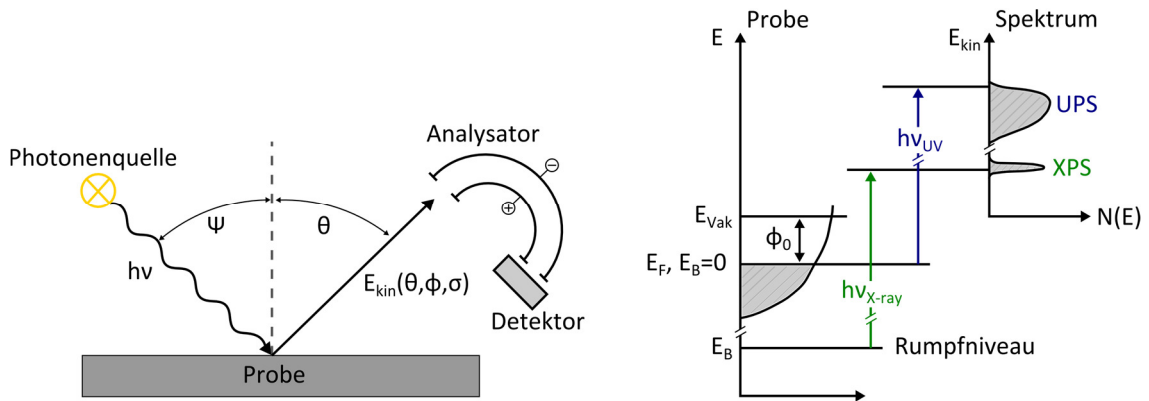
Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) kann die chemische Zusammensetzung von (Molekülen auf) Oberflächen sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden.<sup>[197,198]</sup> Die Methode basiert auf dem Photoelektrischen Effekt, welcher 1887 von den Physikern H. R. HERTZ<sup>[199]</sup> und W. HALLWACHS<sup>[200]</sup> beobachtet und 1905 von A. EINSTEIN erklärt wurde, wofür er 1921 den Nobelpreis in Physik erhalten hat.<sup>[201,202]</sup> Durch Anregung mit Photonen einer geeigneten Energie  $h\nu$  können Elektronen mit einer Bindungsenergie  $E_B$  aus einem Atomverband herausgelöst werden (Gleichung (4)).<sup>[197,201,202]</sup> Hierbei gilt, dass  $h\nu \geq E_B$  ist. Der mathematische Ausdruck, der den Photoelektrischen Effekt beschreibt, ist in Gleichung (4) gegeben.<sup>[201]</sup>

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = h\nu - \phi_0 \quad (4)$$

Die maximale Energie, die ein emittiertes Elektron folglich aufweisen kann, ist abhängig von dem eingestrahlten Licht ( $h\nu$ ) sowie der oberflächenspezifischen Austrittsarbeit  $\phi_0$ .

Der schematische Aufbau, welcher in den sechziger Jahren von K. SIEGBAHN entwickelt wurde,<sup>[203,204]</sup> und die Funktionsweise eines XP-Experiments sind in Abbildung 2.21 gezeigt. Durch monochromatische Röntgenstrahlung (z. B. Al-K $\alpha$ -Röntgenanode, Synchrotronstrahlung)<sup>[198]</sup> können kernnahe Elektronen aus der zu untersuchenden Probe emittiert (Photoionisation) werden. Synchrotronstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen, wie Elektronen, auf einer Kreisbahn beschleunigt und auf diese gezwungen werden. Die emittierte, intensive elektromagnetische Strahlung kann mit Hilfe eines Monochromators exakt durchgestimmt werden, welches ein großer Vorteil dieser Strahlung ist.<sup>[198,205]</sup> Die Synchrotronstrahlung ist in der Ebene des Speicherrings linear polarisiert, d. h. dass

der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  in der horizontalen Ebene liegt.<sup>[206]</sup> Die kinetische Energie der emittierten Elektronen wird in Abhängigkeit der experimentellen Parameter gemessen.<sup>[198,207]</sup> Die Lebensdauer des erzeugten Rumpflochs ist sehr gering, sodass dieses mit einem Elektron aus einem energiereicheren Orbital aufgefüllt wird. Die Energie, die dabei frei wird, kann entweder als Fluoreszenzstrahlung (Röntgenfluoreszenz) vom System abgegeben oder auf ein weiteres Elektron übertragen werden, welches das System als Auger-Elektron verlässt.<sup>[205]</sup>



**Abbildung 2.21:** Links: Schematische Funktionsweise eines XP-Experiments. Monochromatisches Licht mit einer bestimmten Polarisation wird in einem Einfallswinkel  $\psi$  auf die Probe gestrahlt. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen wird in Abhängigkeit von  $\theta$ ,  $\phi$  (Emissionswinkel) und  $\sigma$  (Spinorientierung) gemessen. Rechts: Energieschemata bzw. Zustandsdichte der zu untersuchenden Probe und dazugehöriges XP-Spektrum.  $E_{vak}$  = Vakuumentenergie,  $E_F$  = Fermienergie,  $E_B$  = Bindungsenergie,  $\phi_0$  = Austrittsarbeit,  $N(E)$  = Photoelektronenverteilung. Abb. reproduziert nach Ref.<sup>[197]</sup> und <sup>[198]</sup>.

Gemäß der folgenden Gleichung (5) kann die Bindungsenergie der emittierten Elektronen bestimmt werden, sodass die Elektronen den jeweiligen Ursprungsortalen zugeordnet werden können.<sup>[207]</sup>

$$E_{kin} = h\nu - \phi_0 - E_B \quad (5)$$

Die ermittelten Bindungsenergien sind elementspezifisch und abhängig von der chemischen Umgebung bzw. von dem Oxidationszustand des Elements.<sup>[198,208]</sup> Ist das zu untersuchende Atom von elektronegativen Bindungspartnern umgeben, verringert sich die Elektronendichte an diesem Atom, sodass die effektive Kernladung erhöht wird und die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen ebenfalls zunimmt. Umgekehrt verhält es sich bei elektropositiven Bindungspartnern. Das gleiche Verhalten ist demzufolge bei einer Änderung des Oxidationszustands von z. B. Metallionen zu beobachten. Anhand der Verhältnisse der einzelnen Signale einer Elementsorte kann die Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden.<sup>[197,198]</sup>

Aufgrund des *final-state*-Effekts werden einige gemessene Signale im XP-Spektrum als Dublett erkennbar.<sup>[197,207]</sup> Durch die Wechselwirkung von ungepaarten Elektronen mit einem Spin von  $\pm 1/2$  mit dem Bahndrehimpuls  $l$  ( $l > 0$ ) ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls  $j$ . Dieses Verhalten wird als *jj*-



Kopplung bezeichnet ( $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ ). Wird nun ein Elektron aufgrund des Photoelektrischen Effekts aus dem Atomverband herausgelöst, bleibt im entsprechenden Orbital ein Elektron zurück. Da s-Orbitale einen Bahndrehimpuls von null aufweisen, ergibt sich unabhängig vom Vorzeichen des Spins ein Wert für  $j$  ( $j = 1/2$ ), sodass im Spektrum ein Signal, welches keine Aufspaltung zeigt, beobachtet werden kann.<sup>[197,207]</sup> Ein ungepaartes Elektron aus einem p-Orbital weist aufgrund von  $l = 1$  einen Gesamtdrehimpuls von  $j = 3/2$  oder  $j = 1/2$  auf. Im XP-Spektrum spaltet die Emissionslinie folglich zu einem Dublett auf. Die Flächen unter den jeweiligen Linien eines Dubletts haben in Abhängigkeit von  $j$  ein bestimmtes Verhältnis zueinander, welches sich anhand der Multiplizität  $2j+1$  berechnen lässt. In der folgenden Tabelle sind die Werte für  $l$ ,  $s$  und  $j$  in Abhängigkeit des jeweiligen Orbitals angegeben.

**Tabelle 2.1:** Werte für  $l$ ,  $s$  und  $j$  sowie das Verhältnis der jeweiligen Linien eines Dubletts, welches anhand von  $2j+1$  berechnet wird.

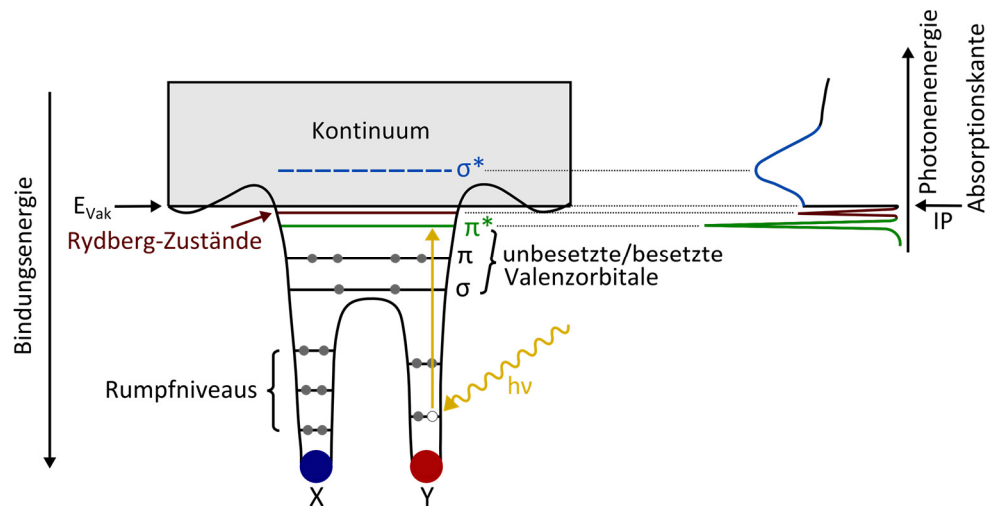
Orbital	$l$	$s$	$j = l+s$	Intensitätsverhältnis aus $2j+1$
s	0	$\pm 1/2$	$1/2$	
p	1	$\pm 1/2$	$1/2, 3/2$	1:2
d	2	$\pm 1/2$	$3/2, 5/2$	2:3
f	3	$\pm 1/2$	$5/2, 7/2$	3:4

Im Spektrum können z. T. weitere Signale (Satelliten) aufgrund von *shake-up* oder *shake-off*-Prozessen detektiert werden. Bei der Anregung eines Rumpfelektrons durch Photonen können aufgrund der frei werdenden Energie beim Auffüllen des Kernlochs Mehrelektronenprozesse auftreten. So kann diese Energie von einem Valenzelektron aufgenommen werden, sodass dieses entweder in ein unbesetztes Orbital (*shake-up*) oder ins Kontinuum (*shake-off*) angeregt wird.<sup>[209]</sup> Die Übergänge des Kernelektrons und des Valenzelektrons finden gleichzeitig statt, sodass die kinetische Energie des Kernelektrons geringer ist als die Energie, die dieses Elektron ohne den *shake-up/off*-Prozess hätte. Aus diesem Grund werden die *shake-up/off*-Satelliten bei höheren Bindungsenergien als das Hauptsignal erkennbar.<sup>[210]</sup>

Im Gegensatz zur XP-Spektroskopie werden mit Hilfe der UP-Spektroskopie (Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie), die auf dem gleichen Prinzip der Photoemission beruht, Valenzelektronen und Molekülorbitale untersucht.<sup>[207]</sup> Beide Photoemissions-Spektroskopiemethoden werden im Ultrahochvakuum durchgeführt. Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass sowohl die XP- als auch die UP-Spektroskopie die Untersuchung von *besetzten* Orbitalen zulässt.

### Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS)

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (engl. *near edge x-ray absorption fine structure*, NEXAFS) wird angewendet, um unbesetzte Molekülorbitale zu untersuchen und die Orientierung eines Moleküls auf Oberflächen zu bestimmen.<sup>[206]</sup> Die NEXAFS-Technik wurde in den 1980er Jahren entscheidend entwickelt, sodass 1981 die ersten NEXAFS-Spektren und deren Interpretation von CO und NO auf Ni(100) veröffentlicht wurden.<sup>[206,211]</sup> Bei der NEXAFS-Spektroskopie werden kernnahe Elektronen mit weicher Röntgenstrahlung angeregt, was dem Prinzip der XP-Spektroskopie ähnelt. Im Gegensatz zur XPS, bei der die Elektronen mit einer bestimmten Strahlungsenergie ins Kontinuum angeregt werden, werden die Elektronen (der K-Schale) nun mit Synchrotronstrahlung, welche sich energieselektiv durchstimmen lässt, in unbesetzte Zustände (z. B.  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) nahe der Ionisierungsenergie angehoben (Abbildung 2.22).<sup>[206,212]</sup>



**Abbildung 2.22:** Schematische Darstellung des Prinzips der NEXAFS-Spektroskopie am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls (X-Y). IP = Ionisationspotential,  $E_{\text{vak}}$  = Vakuumenergie. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. <sup>[206]</sup> erstellt.

Hierbei wird die Energie der einfallenden Synchrotronstrahlung in einem Bereich bis zu 30 eV über der Absorptionskante variiert. Die Röntgenstrahlung wird von der zu untersuchenden Probe dann absorbiert, wenn genug Energie zugeführt wird, um ein Elektron aus der K-Schale (1s-Orbital) in unbesetzte Zustände ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) (resonante Absorption) oder ins Kontinuum anzuregen. Die damit zusammenhängende, sprunghafte Zunahme der Röntgenabsorption wird als Absorptionskante bezeichnet.<sup>[206,213]</sup> So liegt diese Absorptionskante in Bezug auf die 1s-Elektronen von Kohlenstoff bei 285 eV, von Stickstoff bei 400 eV, von Sauerstoff bei 535 eV und von Fluor bei 685 eV.<sup>[206]</sup> Aufgrund der verschiedenen Bindungsenergien ist die NEXAFS-Spektroskopie elementspezifisch und insbesondere auf Moleküle mit einer kleinen Ordnungszahl anwendbar (z. B. C, O, N, F, S). Durch die gerichteten, kovalenten Bindungen zwischen diesen Atomen und die Verwendung von linear polarisierter Synchrotronstrahlung ergeben sich signifikante K-Schalen NEXAFS-Spektren für die jeweilige Spezies, die

eine Winkelabhängigkeit zeigen können.<sup>[206,212]</sup> Anders als die XP-Spektroskopie lässt die NEXAFS-Spektroskopie keine Aussagen über die quantitative Zusammensetzung zu.<sup>[206,212,213]</sup>

Aus der Theorie der resonanten Absorption folgt, dass bei der NEXAFS-Spektroskopie nicht nur die emittierten Photoelektronen detektiert werden, sondern auch Auger-Elektronen oder Fluoreszenzphotonen.<sup>[206,212]</sup> Nach der Anregung des kernnahen Elektrons entsteht ein Kernloch, welches durch ein Elektron aus einem energiereicheren Orbital aufgefüllt wird. Bei diesem Prozess wird Energie frei, die entweder über Fluoreszenz abgeführt oder dazu genutzt wird, ein weiteres Elektron (Auger-Elektron) anzuregen (s.o.). Die Lebensdauer des Zustands nach der Anregung in  $\pi^*$ -Orbitale, welche maßgeblich durch die Stabilität des Kernlochs charakterisiert ist, ist geringfügig größer als die Lebensdauer des Zustands nach der Anregung in  $\sigma^*$ -Orbitale. Folglich ist die natürliche Linienbreite der  $\pi^*$ -Resonanzen kleiner als die der  $\sigma^*$ -Resonanzen (Abbildung 2.22).<sup>[206,214]</sup> Die Lebensdauer des Kernlochs setzt sich aus der Lebensdauer der Auger-Elektronen und der Fluoreszenz-Lebensdauer zusammen. Da die Auger-Lebensdauer für Elemente mit kleiner Ordnungszahl kürzer als die Fluoreszenz-Lebensdauer ist, überwiegen bei der Abregung die Auger-Prozesse.<sup>[206,215]</sup> Diese Auger-Elektronen erzeugen durch Stöße kaskadenartige Sekundärelektronen. Diese Elektronen weisen durch weitere Stöße eine geringere kinetische Energie auf, wenn sie aus tieferen Schichten der Oberfläche kommen. Um nun Moleküle, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, zu untersuchen, wird eine Gegenspannung am Detektor angelegt, um diese Sekundärelektronen zu unterdrücken. Diese Detektionsmethode wird als *Partial Electron Yield* (PEY) Detektion bezeichnet und erhöht die Oberflächenempfindlichkeit der NEXAFS-Messung sowie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.<sup>[206,212,213]</sup> Die NEXAFS-Spektren dieser Arbeit wurden mit dieser Methode aufgenommen (Kapitel 7.4.3). Weitere Detektionsmethoden sind in der Literatur beschrieben.<sup>[206]</sup>

Die Intensität der NEXAFS-Resonanzen hängt von der Orientierung der adsorbierten Moleküle zur Oberfläche ab. Grundsätzlich gilt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{if}$  von einem Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  durch *Fermis Goldene Regel* beschrieben werden kann. Der Übergang wird hierbei als zeitabhängige Störung betrachtet ( $\vec{e} \cdot \hat{p}$ ) (Gleichung (6)).<sup>[206,212]</sup>

$$P_{if} \sim |\langle f | \vec{e} \cdot \hat{p} | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (6)$$

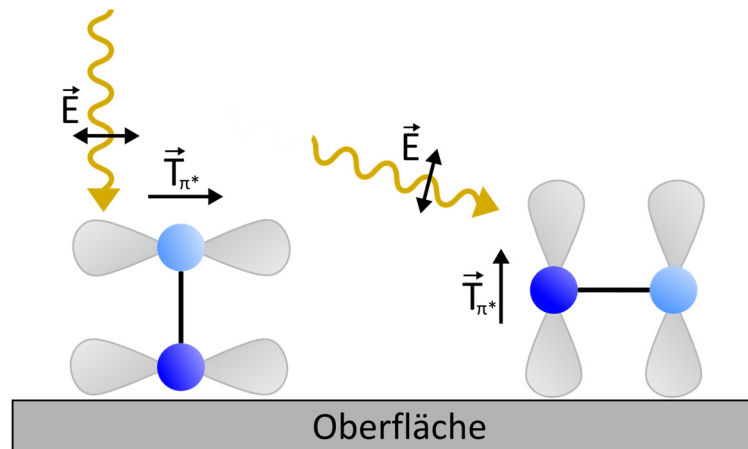
Der Einheitsvektor des elektrischen Feldes ist durch  $\vec{e}$  gegeben,  $\hat{p}$  ist der Übergangsdipolmomentoperator,  $\rho_f(E)$  ist die Dichte der Endzustände. Durch die Verwendung von linear polarisiertem Licht (= Synchrotronstrahlung) und durch die Separation des Einheitsvektors ergibt sich der folgende vereinfachte Ausdruck (Gleichung (7)).<sup>[206,212]</sup>

$$I \sim |\vec{e} \langle f | \hat{p} | i \rangle|^2 = |\vec{e} \cdot \vec{T}|^2 \quad (7)$$

Das Übergangsdipolmoment  $\vec{T}$  ist durch den Ausdruck  $\langle f|\hat{p}|i\rangle$  definiert. Es wird erkennbar, dass die Intensität einer NEXAFS-Resonanz von der Orientierung des elektrischen Feldvektors  $\vec{E}$  (Einheitsvektor) relativ zum Übergangsdipolmoment  $\vec{T}$  abhängt. Durch einen mathematischen Zusammenhang wird deutlich, dass das Skalarprodukt in Gleichung (7) eine  $\cos^2\delta$ -Winkelabhängigkeit zeigt, wobei  $\delta$  der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und dem Übergangsdipolmoment ist.<sup>[206,212,213]</sup> Da der Anfangszustand bei einem NEXAFS-Experiment kugelsymmetrisch ist (1s Orbital), wird die Orientierung des Übergangsdipolmoments lediglich vom Endzustand und somit von der Art der Zielorbitale bestimmt. Das bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment eines Übergangs in ein  $\sigma^*$ -Orbital in der Bindungsebene und in ein  $\pi^*$ -Orbital senkrecht zur Bindungsebene liegt. Aus dem proportionalen Zusammenhang<sup>[212]</sup>

$$I \sim |\vec{E} \cdot \vec{T}|^2 \sim \cos^2\delta \quad (8)$$

folgt, dass die Intensität einer Resonanz groß ist, wenn der Winkel zwischen  $\vec{T}$  und  $\vec{E}$  klein ist. Für den Übergang in ein  $\pi^*$ -Orbital, welches senkrecht zu einer Oberfläche lokalisiert ist, wird dann eine intensive Resonanz beobachtet, wenn das Licht in einem kleinen Winkel zur Oberfläche eingestrahlt wird. Der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor, welcher senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung angeordnet ist, und dem Übergangsdipolmoment ist in diesem Fall ebenfalls klein (Abbildung 2.23, rechts).



**Abbildung 2.23:** Winkelabhängigkeit bei einem NEXAFS-Experiment. Übergänge in  $\pi^*$ -Orbitale parallel zur Oberfläche sind intensiv, wenn das Licht senkrecht zur Oberfläche einfällt (links). Übergänge in  $\pi^*$ -Orbitale senkrecht zur Oberfläche sind intensiv, wenn die elektromagnetische Strahlung nahezu parallel zur Oberfläche einfällt (rechts).  $\vec{E}$  = elektromagnetischer Feldvektor,  $\vec{T}$  = Übergangsdipolmoment.

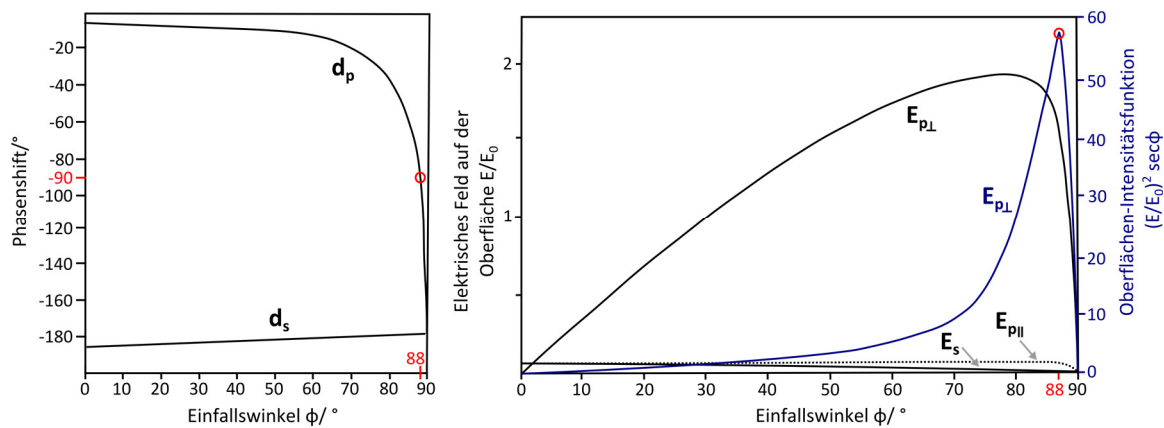
Umgekehrt verhält es sich für ein  $\pi^*$ -Orbital, welches sich parallel zur Oberfläche befindet. Der Winkel zwischen  $\vec{T}$  und  $\vec{E}$  ist dann klein, wenn die elektromagnetische Strahlung senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt wird (Abbildung 2.23, links).<sup>[212]</sup>

Die mit der NEXAFS-Spektroskopie verwandte EXAFS-Spektroskopie (*extended x-ray absorption fine structure*), die auf den gleichen physikalischen Vorgängen basiert, wird verwendet, um die Umgebung (Art und Anzahl der Bindungspartner) einer Elementsorte und den Abstand zwischen den Atomen zu bestimmen.<sup>[206,213,216]</sup> So kann die lokale Umgebung z. B. von Metallionen, die von anderen Atomen koordiniert sind, bestimmt werden.<sup>[217]</sup>

### Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die Entwicklung von Methoden zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung von Molekülen, die auf (Metall-)Oberflächen adsorbiert sind, steht seit vielen Jahren im Interesse der Wissenschaft.<sup>[218–223]</sup> Im Jahr 1966 veröffentlichte GREENLER seine Arbeiten zur Untersuchung von adsorbierten Molekülen auf einer reflektierenden Metalloberfläche mit Hilfe der Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).<sup>[224]</sup> Aufgrund der hohen Sensitivität dieser Methode können (Sub-)Monolagen mit einer Schichtdicke von wenigen Ångström charakterisiert werden.<sup>[222,225,226]</sup>

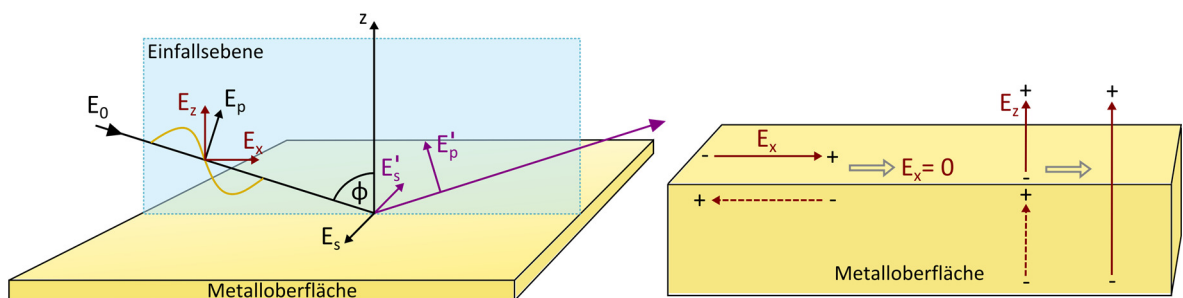
Die einfallende Infrarotstrahlung wird an der Metalloberfläche reflektiert, welches mit einer Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld der Welle, den Elektronen des Metalls und dem adsorbierten Molekül einhergeht.<sup>[221]</sup> Ist der Einfallswinkel zwischen Oberflächennormalen und elektromagnetischer Welle nahezu  $0^\circ$ , kombinieren sich die einfallende und reflektierte Strahlung zu einer stehenden Welle, die auf der Oberfläche einen Knotenpunkt aufweist (Idealbild). Daraus ergibt sich, dass der elektromagnetische Feldvektor auf der Oberfläche null ist, sodass keine Wechselwirkung mit Molekülen, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, stattfinden kann. Folglich muss der Einfallswinkel zur Oberflächennormalen möglichst groß sein (Abbildung 2.24).<sup>[218,224,227]</sup>



**Abbildung 2.24:** Links: Phasenshift  $d_s/d_p$  der reflektierten Welle in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der Polarisation der elektromagnetischen Strahlung. Abbildung reproduziert von Ref.<sup>[221]</sup> Rechts Schwarz: Amplituden der elektrischen Feldkomponente  $E_p$  und  $E_s$  in Abhängigkeit des Einfallswinkels ( $E_0$  = Amplitude der einfallenden Strahlung). Blau: Intensitätsfunktion auf der Oberfläche, die ein Maximum bei einem Einfallswinkel von  $88^\circ$  zeigt. Abbildung reproduziert von Ref.<sup>[223]</sup>.

Ein weiteres wichtiges Merkmal der IRRA-Spektroskopie ist die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und der Polarisation der Strahlung. Elektromagnetische Strahlung, die senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist (s-polarisiertes Licht), zeigt unter Wechselwirkung mit der Oberfläche einen Phasenshift von nahezu  $180^\circ$  unabhängig vom Einfallswinkel. Es ergibt sich eine destruktive Interferenz auf der Oberfläche, sodass keine Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen stattfinden kann (Abbildung 2.25, links).<sup>[221,224]</sup> Im Gegensatz dazu ist der Phasenshift von reflektierter elektromagnetischer Strahlung, die parallel zur Einfallsebene polarisiert und dessen elektrischer Feldvektor nahezu parallel zur Oberflächennormalen ist (p-polarisiertes Licht,  $E_{p\perp}$ ), deutlich abhängig vom Einfallswinkel (Abbildung 2.24).<sup>[221,223,224]</sup> Bei streifendem Einfall ( $\phi \approx 80^\circ$ ) ist das elektrische Feld  $E_p$  groß. Die Intensität der IR-Absorption hängt von diesem Feld ( $E_p^2$ ) und der Anzahl der Moleküle, auf die das Feld wirkt, ab, woraus sich eine Funktion der Oberflächenintensität ergibt ( $E_p^2 \sec \phi$ ).<sup>[221,223,228]</sup> Wie in Abbildung 2.24 zu erkennen ist, zeigt die resultierende Funktion ein Maximum bei einem Einfallswinkel von  $88^\circ$ , wodurch verdeutlicht wird, dass IRRAS-Experimente bei einem großen Einfallswinkel  $\phi$  (experimentell:  $80^\circ$ , Limitierung durch die Dimension der Probe) durchgeführt werden müssen, damit es zu einer Verstärkung der IR-Absorption kommt.<sup>[221,223]</sup> Experimentell wurde diese Theorie 1970 von PRITCHARD und SIMS bei Untersuchungen von CO auf Kupfer bestätigt.<sup>[228]</sup>

Metalle mit ihren freien Ladungsträgern, den Elektronen, sind in der Lage, durch einen elektrischen Stimulus Dipole auszubilden. Befinden sich auf der Oberfläche nun Dipole (Moleküle), erzeugen diese wiederum virtuelle Dipole, die Bildladungen, auf der Oberfläche.<sup>[229,230]</sup> Werden nun verschiedene Schwingungen der adsorbierten Moleküle betrachtet, wird deutlich, dass eine Streckschwingung, dessen Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche lokalisiert ist, eine Änderung des virtuellen Dipols in entgegengesetzte Richtung zur Folge hat (Abbildung 2.25, rechts).



**Abbildung 2.25:** Links: Der eintreffende Strahl wird an der Metalloberfläche reflektiert. Die Amplituden der elektrischen Feldkomponente der einfallenden Welle  $E_0$  (schwarz,  $E_p$  und  $E_s$ ) und der reflektierten Welle (violett,  $E'_p$  und  $E'_s$ ) sind eingezeichnet.  $\phi$  = Einfallswinkel.<sup>[223]</sup> Rechts: Durch die entstehenden Bildladungen auf der Oberfläche findet eine Auslöschung ( $E_x$ ) bzw. eine Verstärkung ( $E_z$ ) der Dipole statt.<sup>[231]</sup>

Die beiden Dipoländerungen heben sich gegenseitig auf, sodass derartige Schwingungen auf der Oberfläche keine Intensität erlangen.<sup>[218]</sup> Der umgekehrte Effekt ist bei Schwingungen zu beobachten, die eine Komponente des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Dieser Dipol wird durch den virtuellen Dipol in der Oberfläche verstärkt, sodass diese Schwingungen auf der Oberfläche an Intensität gewinnen (Abbildung 2.25, rechts).<sup>[229–231]</sup> Diese Oberflächenauswahlregel, die besagt, dass *lediglich Schwingungen, die eine Komponente der Übergangsdipolmomentsänderung senkrecht zur Oberfläche aufweisen, zu beobachten sind*, ist besonders wichtig im Bereich der Infrarotstrahlung, da Metalle hier sehr gute Reflektoren sind.<sup>[230,231]</sup> Folglich können auf diese Weise Aussagen über die Orientierung eines Moleküls auf der Oberfläche getroffen werden. Zusammenfassend sind einige Voraussetzungen notwendig, damit Moleküle auf der Oberfläche mittels IRRASpektroskopie untersucht werden können.<sup>[221]</sup>

- (1) Die Verwendung von p-polarisiertem Licht führt bei großem Einfallswinkel zu einer Interferenz der eingestrahnten und reflektierten Welle, wohingegen sich s-polarisiertes Licht auf der Oberfläche aufgrund eines Phasenshifts von 180° auslöscht.
- (2) Es werden lediglich Schwingungen angeregt, die eine Komponente des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche aufweisen, wodurch die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche untersucht werden kann.<sup>[232]</sup>
- (3) Die Oberfläche muss reflektierend sein, wofür sich Metallsubstrate wie z. B. Gold oder Silber eignen. Weiterhin muss diese chemisch sauber und möglichst eben sein, um die notwendige Reflektion sicherzustellen.

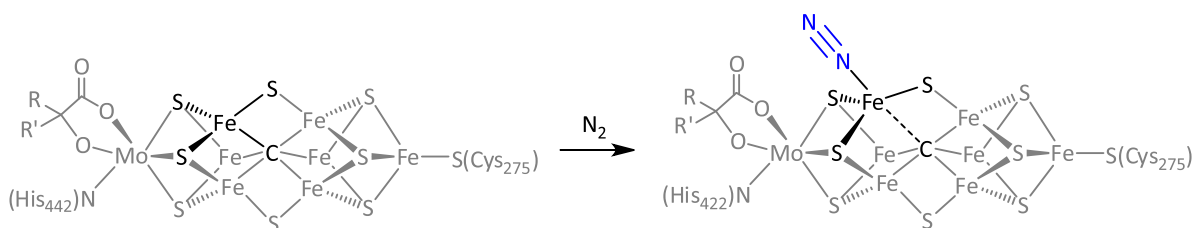
Die gemessenen IRRAS-Intensitäten sind sehr gering ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Absorptionseinheiten),<sup>[224,226,233]</sup> sodass sehr sensitive Detektoren, wie z. B. halbleitende MCT-Detektoren (Mercury-Cadmium-Tellurid), eingesetzt werden. Unter Anwendung der Polarisations-Modulierten Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS) kann die Sensitivität erhöht werden.<sup>[232,234,235]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass z. B. die Rotationsschwingungsbanden von H<sub>2</sub>O, welches als Luftfeuchtigkeit bei jeder Messung vorhanden ist, in einem Bereich von  $1800\text{ cm}^{-1}$ - $1400\text{ cm}^{-1}$  minimiert werden können.<sup>[236,237]</sup> Die Polarisation der einfallenden Strahlung wird bei der PM-IRRASpektroskopie schnell moduliert (p-polarisiert vs. s-polarisiert), sodass die beiden Signale (p- und s-polarisiert) separat gemessen werden können.<sup>[236,238]</sup> Da die s-polarisierte Strahlung keinen Beitrag zum Spektrum der Probe liefert (s.o.), wird diese verwendet, um den Hintergrund (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) zu messen, sodass dieser vom späteren Spektrum abgezogen werden kann.<sup>[239]</sup> Aufgrund der Modulation ist das erhaltene PM-IRRASpektrum auf einer J<sub>2</sub>-Besselfunktion lokalisiert (Besselfunktion zweiter Ordnung), sodass eine Basislinienkorrektur durchgeführt werden muss.<sup>[232,234]</sup>





### 3. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Die synthetische Stickstofffixierung hat sich seit der Synthese und Untersuchung des ersten katalytischen Systems, einem Mo(III)-Komplex mit einem Triamidoaminliganden, von SCHROCK *et al.* besonders in den letzten Jahren stetig weiter entwickelt.<sup>[25]</sup> In Anlehnung an das Enzym Nitrogenase mit dem Eisen-Molybdän-Cofaktor lag der Fokus hierbei lange Zeit auf dem Design und der Synthese neuer molybdänbasierter Modellsysteme.<sup>[25,78,79,91,92,99,113,114,117–119,121,168,172,176,240–245]</sup> So weisen auch heutzutage die Molybdänkomplexe von NISHIBAYASHI *et al.* die höchste katalytische Aktivität hinsichtlich der N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung auf.<sup>[79,119]</sup> Dennoch konnten seit 2013 besonders von der Arbeitsgruppe um PETERS verschiedene Eisensysteme synthetisiert werden, die ebenfalls in der Lage sind, die Protonierung und Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren.<sup>[30,31,142–146]</sup> Da verschiedene Studien gezeigt haben, dass das Distickstoffmolekül am FeMo-Cofaktor der Nitrogenase an einem der Eisenatome bindet (Abbildung 3.1),<sup>[13,34,124–128]</sup> steht die Entwicklung eisenbasierter Modellsysteme immer mehr im Interesse der Wissenschaft.<sup>[90,126,143,144,149,246–253]</sup>



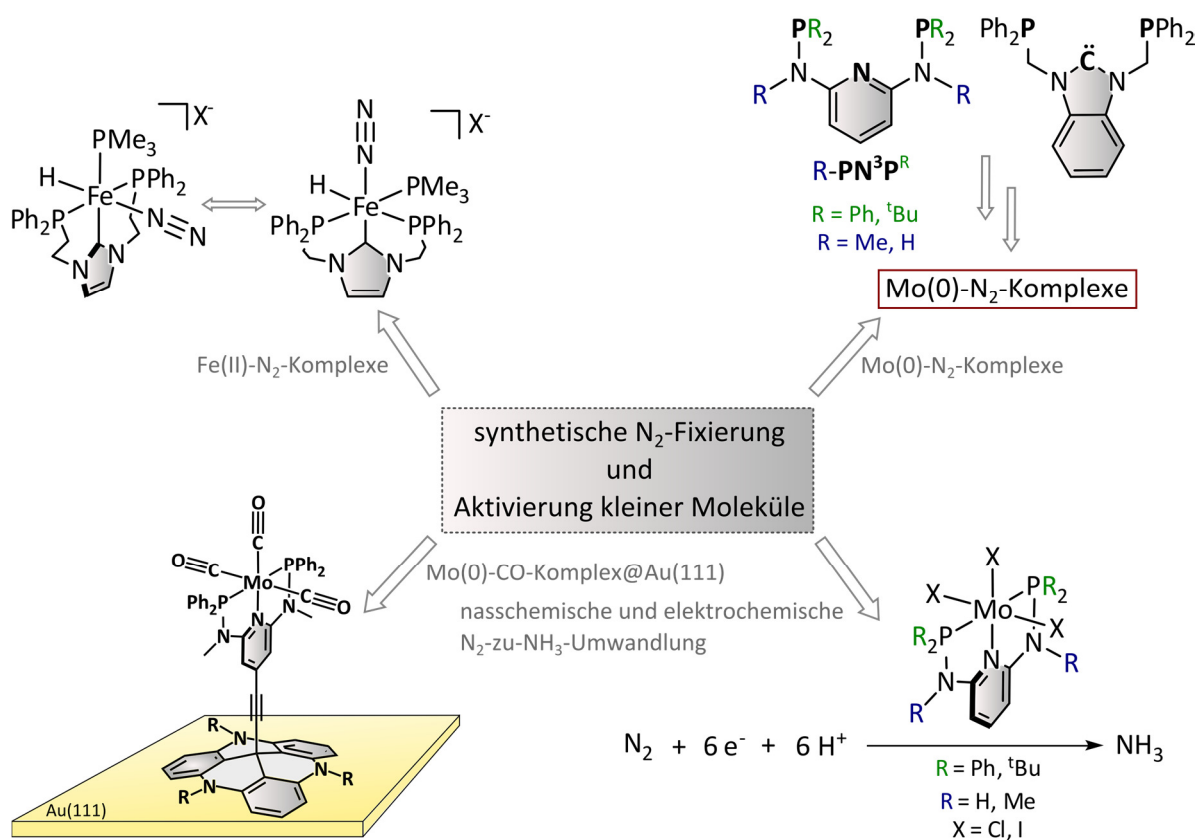
**Abbildung 3.1:** Ein Eisenatom des FeMo-Cofaktors stellt die Bindungsstelle für ein Distickstoffmolekül dar.

Ähnlich wie die synthetische Stickstofffixierung im Allgemeinen gliedert sich auch die vorliegende Arbeit in mehrere Themengebiete, die auf Basis der Ergebnisse der letzten Jahre entwickelt wurden. Hierbei stellten sich drei große synthetische Ansätze im Bereich der eisen- und molybdänbasierten Stickstofffixierung sowie im Bereich der Oberflächenfixierung als vielversprechend heraus (Kapitel 4, 5, 7). In einem vierten Kapitel wird die katalytische Aktivität einiger synthetisierter Komplexe vorgestellt und diskutiert (Kapitel 6). Eine detaillierte, thematische Einordnung der jeweiligen Aufgabenstellung ist in den entsprechenden Kapiteln gegeben, sodass hier nur eine allgemeine Übersicht gegeben werden soll. Alle Ergebnisse dieser Arbeit basieren auf der Verwendung von verschiedenen PEP-Pincerliganden ( $E = N_{Py}, C_{NHC}$ ), sodass die Eigenschaften dieser Liganden sowie deren Bedeutung in der Koordinationschemie im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Pincerliganden sind eine sehr interessante und gut untersuchte Ligandenklasse im Bereich der Koordinationschemie, insbesondere im Bereich der homogenen Katalyse.<sup>[78,79,254–260]</sup> Auch wenn keine offizielle Definition für Pincerliganden existiert, ist es allgemein akzeptiert, dass diese Liganden über drei Donoratome in einer meridionalen (in oktaedrischen Komplexen) bzw. pseudo-meridionalen (in trigonal-bipyramidalen und quadratisch-planaren Komplexen) Geometrie an das Metallzentrum koordinieren.<sup>[259–261]</sup> Das zentrale Donoratom war in den ursprünglichen Pincersystemen häufig ein deprotoniertes  $sp^2$ -Kohlenstoffatom eines Phenylrings, welches über eine Metall-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung an das Metall gebunden ist.<sup>[256,258,262–264]</sup> Aus diesem Grund weisen metallorganische Komplexe mit Pincerliganden eine erhöhte Stabilität auf, da die Dissoziation des Liganden vom Metallzentrum minimiert wird.<sup>[255,259]</sup> Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl an Pincerliganden mit verschiedenen Donoratomen und deren Übergangsmetallkomplexe synthetisiert, charakterisiert und der Einsatz als Katalysatoren in verschiedenen Bereichen untersucht (s. u.).<sup>[258,259]</sup> Als zentrales Donoratom bieten sich neben den Carbanionen weiterhin Stickstoff (z. B. Pyridin, Amid, Amin)<sup>[78,244,265–269]</sup> und Carbenkohlenstoff (*N*-heterozyklische Carbene, NHCs)<sup>[79,270–274]</sup> aber auch Bor<sup>[275–277]</sup> und Silizium<sup>[278,279]</sup> an.<sup>[259,260]</sup> Auch die terminalen Donoratome können vielfältig variiert werden, sodass Pincerliganden z. B. mit terminalen Phosphor-, Carben-, Imin-, Pyridin-, Schwefel-, Selen- oder Sauerstoffgruppen bekannt sind.<sup>[99,259–261]</sup> Ein bedeutender Vorteil von Pincerliganden ist die sterische und elektronische Variabilität durch die Veränderung der terminalen (und der zentralen) Donorgruppen. Je nach Art des Metallzentrums und der gewünschten Funktionalität des Metall-Pincerkomplexes können die Eigenschaften des Liganden modifiziert werden.<sup>[254,255,259,263,270]</sup> Dementsprechend ist der Einsatz derartiger Komplexe in der Katalyse, wie z. B. in C-C-Kupplungsreaktionen (Heck-Reaktion,<sup>[254,280]</sup> Suzuki-Miyaura-Kupplung<sup>[281,282]</sup>), Hydrogenierungsreaktionen von Alkenen oder Ketonen,<sup>[283,284]</sup> Hydrosilylierung<sup>[285]</sup> oder Olefinpolymerisation,<sup>[283,286]</sup> von Bedeutung. Im Jahr 2011 wurde erstmalig ein zweikerniger Molybdänkomplex mit einem  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden in der synthetischen Stickstofffixierung als  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysator eingesetzt.<sup>[78]</sup> Im Laufe der Zeit wurden diese Pincersysteme verändert und die katalytische Aktivität der entsprechenden Molybdänkomplexe erheblich verbessert, indem die zentrale Pyridineinheit des  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Liganden gegen Phosphor- bzw. Carbondonoren ausgetauscht wurde.<sup>[79,117]</sup> Weiterhin konnten NISHIBAYASHI *et al.* zeigen, dass Eisenkomplexe mit  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden ( $\text{N}$  = Pyrrolid) die Umwandlung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  katalysieren.<sup>[149]</sup> Diese Ergebnisse verdeutlichen das Potential derartiger Liganden in der synthetischen Stickstofffixierung.

In diesem Zusammenhang sollte zunächst ein Eisen(II)-Komplex mit dem imidazolbasierten  $\text{Im-PCP}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden synthetisiert werden, der in der Lage ist,  $\text{N}_2$  zu binden und zu aktivieren (Kapitel 4) (Abbildung 3.2, oben links). Derartige Eisen(II)-Distickstoffkomplexe mit einem  $\text{PNP}^{\text{Ph}}$ -Liganden ( $\text{N}$  = Amin) wurden von Dr. F. KLINCKHAMER und Dr. H. BRANDENBURG synthetisiert und untersucht. Da sich hierbei eine geringe Aktivierung des koordinierten  $\text{N}_2$ -Liganden zeigte, sollte dieser  $\text{PNP}^{\text{Ph}}$ -Ligand mit einem zentralen Amindonor durch einen  $\text{Im-PCP}^{\text{Ph}}$ -Liganden mit einer stark  $\sigma$ -donierenden,

zentralen Carbeneinheit ausgetauscht werden. Die elektronischen Eigenschaften sowie die Koordination dieses Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden an Molybdän wurden von Dr. C. GRADERT eingehend untersucht.<sup>[167]</sup>



**Abbildung 3.2:** Übersicht über die verschiedenen Themen der vorliegenden Arbeit.

In einem weiteren Ansatz sollten R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>- und PCP<sup>R</sup>-Pincerliganden (R' = H, Me, R = Ph, <sup>t</sup>Bu) mit einem zentralen Pyridin- bzw. benzimidazolbasierten NHC-Donor an ein Molybdänzentrum koordiniert werden (Kapitel 5) (Abbildung 3.2, oben rechts). Der Pyridinring und die Phosphindonoren der R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Pincerliganden sind über ein Amin, welches entweder ein Proton oder eine Methylgruppe trägt, verknüpft. Der PCP<sup>Ph</sup>-Ligand unterscheidet sich von dem zuvor von Dr. C. GRADERT untersuchten Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden dahingehend, dass die NHC-Einheit und die Phosphindonoren nicht über eine Ethylen- sondern eine Methylenbrücke verbunden sind.<sup>[274]</sup> In Anlehnung an die zweikernigen Molybdänkomplexe mit PNP<sup>tBu</sup>- bzw. PCP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden bzw. an die Mo(III)-Komplexe mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden von NISHIBAYASHI *et al.* sollten die synthetisierten Mo(III)- und Mo(0)-Komplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht werden (Kapitel 6) (Abbildung 3.2, unten rechts). Die erwähnten, literaturbekannten Molybdänkomplexe von NISHIBAYASHI *et al.* sollten in dieser Arbeit als Vergleichssysteme für Katalyseexperimente dienen. Diese Katalyseexperimente sollten zum einen in homogener Lösung mit einer Protonen- und Elektronenquelle und zum anderen elektrochemisch an einer Quecksilber-Pool-Kathode durchgeführt werden. In der Literatur gibt es nur wenige

Studien zur elektrochemischen Generierung von Ammoniak aus Stickstoff.<sup>[95,287–291]</sup> So konnten PEETERS *et al.* mit ihrem Eisenkomplex erst kürzlich die katalytische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung elektrochemisch durchführen (Kapitel 6).<sup>[146]</sup>

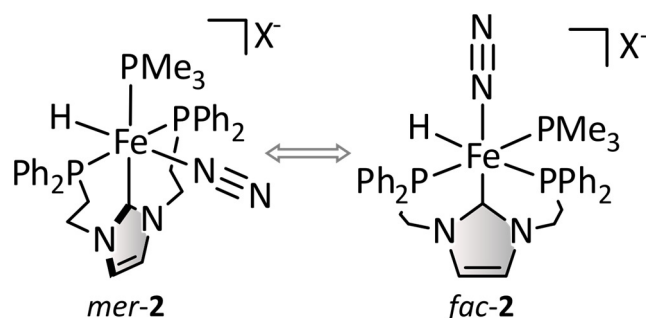
Die Charakterisierung der Modellsysteme für die Stickstofffixierung sowie mechanistische Studien zur katalytischen Aktivität derartiger Komplexe wurden in den letzten Jahren eingehend im Festkörper und in Lösung durchgeführt.<sup>[25,30,78,100,118,148]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur synthetischen Stickstofffixierung ist die Deponierung von  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysatoren auf einer Oberfläche und die Verwendung einer derart funktionalisierten Oberfläche als Elektrode.<sup>[292–294]</sup> Eine solche Reaktionsführung, bei der der Eisen-Molybdän-Cofaktor der Nitrogenase an der Kathode lokalisiert ist, wurde 2017 von MINTEER *et al.* veröffentlicht.<sup>[295]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sollte dementsprechend ein Molybdän(0)-Komplex auf einer Oberfläche deponiert werden, sodass zunächst der Einfluss des metallischen Substrats auf die Aktivierung kleiner Moleküle untersucht werden kann (Kapitel 7) (Abbildung 3.2, unten links). Da Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexe stabiler sind als Mo(0)-Komplexe mit dem isoelektronischen  $\text{N}_2$ -Liganden, sollte zunächst ein Mo(0)-CO-Komplex mit einem  $\text{PN}^3\text{P}$ -Pincerliganden synthetisiert werden. Dieser Ligand weist in 4-Position des Pyridinrings eine Funktionalisierung auf, sodass eine Verknüpfung mit einer TATA-Plattform und die anschließende Physisorption auf einer Au(111)-Oberfläche möglich sind. Der auf der Oberfläche adsorbierte Molybdänkomplex sollte mittels STM, XPS, NEXAFS und IRRAS untersucht werden, sodass die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche sowie der elektronische Einfluss des Goldsubstrats auf die Aktivierung der CO-Liganden untersucht werden konnte. Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit A. SCHLIMM durchgeführt.

## 4. EISENSYSTEME BASIEREND AUF PCP-PINCERLIGANDEN

Seit dem Jahr 2013, in dem die Arbeitsgruppe um PETERS den ersten eisenbasierten Katalysator für die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung publiziert hat,<sup>[30]</sup> liegt der Fokus der synthetischen Stickstofffixierung neben der Entwicklung von molybdänbasierten Systemen vermehrt auf der Synthese entsprechender Eisenkomplexe (Kapitel 2.3).<sup>[30,31,142–146,149,150]</sup> Im Zusammenhang damit steht, dass auf Basis von spektroskopischen, biochemischen und theoretischen Untersuchungen eines der Eisenatome im FeMo-Cofaktor des Enzyms Nitrogenase die mögliche Bindungsstelle für Distickstoff und die entsprechenden Derivate darstellt.<sup>[13,34,124–128]</sup> Die exakte Rolle des in *trans*-Position zum entsprechenden Eisen befindlichen, zentralen Carbidkohlenstoffs<sup>[20,21]</sup> ist nicht eindeutig.<sup>[13,26,31,296]</sup> Anhand von theoretischen und experimentellen Studien wurde die in der Literatur existierende Hypothese jedoch untermauert: Durch die Flexibilität der Eisen- $\text{C}^4$ -Bindung können die gebundenen  $\text{N}_x\text{H}_y$ -Intermediate stabilisiert werden, sodass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung stattfinden kann.<sup>[26,28,30–32]</sup>

Aus diesem Grund stand bei den Modellsystemen von PETERS *et al.* besonders das Donoratom, welches in *trans*-Position zum koordinierten Distickstoff angeordnet ist, im Forschungsinteresse, sodass die Bindungseigenschaften zwischen diesem Atom (B, Si, C) und dem Eisenzentrum evaluiert und mit der katalytischen Umwandlung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  in Zusammenhang gesetzt werden konnten.<sup>[30–32,134,136,297]</sup> So konnten PETERS *et al.* im Jahr 2014 den  $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{CP}_3)](\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2)$ -Komplex, der in Anlehnung an den FeMo-Cofaktor ein  $\text{C}^-$  in *trans*-Position zum  $\text{N}_2$ -Liganden aufweist, synthetisieren und hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität untersuchen. Zwei Jahre später gelang es der Arbeitsgruppe, mit diesem Komplex bis zu 47 Äquivalente Ammoniak zu generieren (Kapitel 6.1). Die gute katalytische Aktivität führten PETERS *et al.* auf eine flexible Fe-C-Bindung zurück, sodass die gebundenen Stickstoffintermediate stabilisiert werden können.<sup>[31]</sup> Im Gegensatz zum FeMo-Cofaktor, in dem das Eisen als Fe(II) und Fe(III) vorliegt,<sup>[19,298–300]</sup> liegen die Eisenzentren in den Katalysatoren von PETERS *et al.* in den Oxidationsstufen +I, 0 und -I vor.<sup>[30,31,142,143,145]</sup> Dies stellt eine deutliche Diskrepanz zum biologischen System dar.

Das Konzept der Eisensysteme mit kohlenstoffhaltigen Liganden sollte in der vorliegenden Arbeit in Anlehnung an das Enzym Nitrogenase auf Basis von Eisen(II)-Komplexen untersucht werden. Hierfür sollte der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) verwendet werden, der über zwei Diphenylphosphingruppen und einen zentralen Carbendonator an das Eisenzentrum koordiniert (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** Eisen(II)-N<sub>2</sub>-Komplexe (*mer-2* bzw. *fac-2*) basierend auf dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**). Der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) ist in der Lage, facial oder meridional zu koordinieren.<sup>[167]</sup>

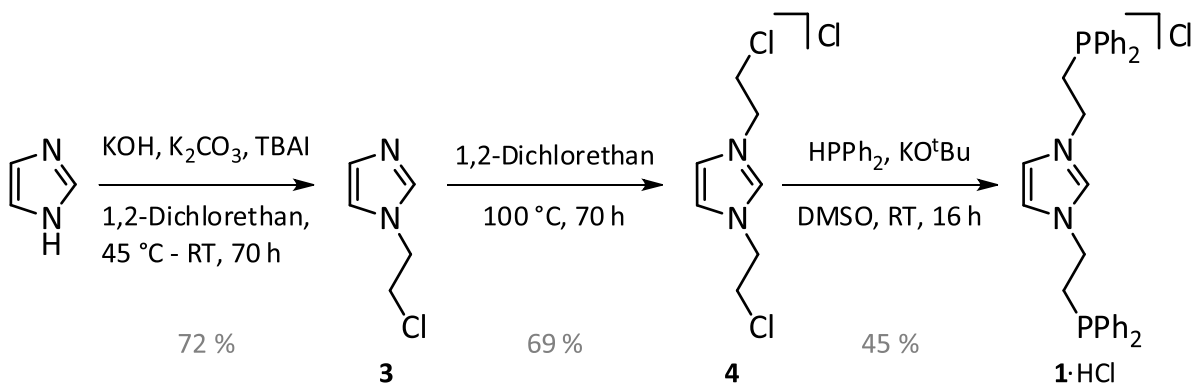
Dieser Ligand **1** wurde bereits von Dr. C. GRADERT in der molybdänbasierten Stickstofffixierung untersucht.<sup>[167,168]</sup> Hierbei stellte sich heraus, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) als reiner  $\sigma$ -Donor an das Molybdän(0)-Zentrum bindet und keine  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeiten aufweist. Als Folge davon wird eine sehr starke Aktivierung des gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden, die mit einer hohen thermischen Instabilität derartiger Komplexe einhergeht, beobachtet. Um die Elektronendichte am Molybdän wiederum zu verringern und die thermische Stabilität zu erhöhen, wurden elektronenziehende Phosphit- anstelle von Phosphincoliganden eingesetzt, sodass der [Mo(N<sub>2</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex hergestellt werden konnte.<sup>[168]</sup> Diese starke  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) sollte dazu führen, dass ein an ein Eisen(II)-Zentrum gebundener Distickstoffligand hinreichend aktiviert wird und eine Derivatisierung (Protonierung) möglich ist. Im Rahmen der molybdänbasierten Stickstofffixierung konnte gezeigt werden, dass der koordinierte N<sub>2</sub>-Ligand eine Streckschwingungsfrequenz von unter 2000 cm<sup>-1</sup> aufweisen muss, damit dieser protoniert werden kann.<sup>[172]</sup> Dr. F. KLINCKHAMER und Dr. H. BRANDENBURG konnten bereits einen Fe(II)-Distickstoffkomplex mit einem tridentaten PNP<sup>Ph</sup>-Liganden synthetisieren, dessen N<sub>2</sub>-Streckschwingung allerdings bei 2088 cm<sup>-1</sup> lokalisiert war. Dieser PNP<sup>Ph</sup>-Ligand mit einem zentralen Amidondor, koordiniert an Eisen(II), war folglich nicht in der Lage, den gebundenen Distickstoff für eine Derivatisierung hinreichend zu aktivieren.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse zur Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) an verschiedene Eisen(II)-Präkursor und die weitere Derivatisierung dieser Komplexe vorgestellt und diskutiert.

## 4.1. Im-PCP<sup>Ph</sup>-Pincerliganden und ihre Fe(II)-Komplexe

### 4.1.1. Ligandensynthese von Im-PCP<sup>Ph</sup>

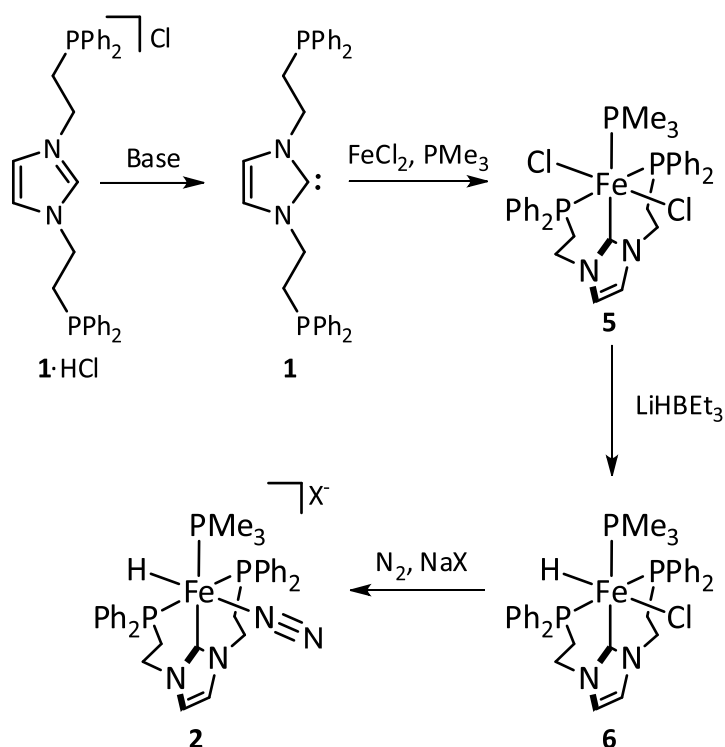
Der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift von JASKOT *et al.* und LEE *et al.* hergestellt (Abbildung 4.2).<sup>[271,301]</sup> Imidazol wird mit Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator in 1,2-Dichlorethan umgesetzt, sodass 1-Chlorethylimidazol (**3**) erhalten wird. Hierbei ist zu beachten, dass dieses Produkt **3** relativ schnell weiter umgesetzt werden muss, da es sich ansonsten nicht mehr im Lösungsmittel lösen lässt, sodass die weitere Reaktion nicht funktioniert. Das 1-Chlorethylimidazol (**3**) reagiert wiederum mit 1,2-Dichlorethan zum entsprechenden Imidazoliumsalz **4**. Mittels Kaliumdiphenylphosphid, welches *in situ* generiert wird, kann dieses Imidazoliumsalz **4** zum gewünschten Produkt Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl) umgesetzt werden.



**Abbildung 4.2:** Ligandensynthese von Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl).<sup>[271,301]</sup>

### 4.1.2. Umsetzung des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden mit Fe(II)-Halogenidoprekursoren

Der zuvor hergestellte Ligand **1**·HCl sollte in Anlehnung an die Syntheseroute von Dr. F. KLINCKHAMER und Dr. H. BRANDENBURG zunächst an FeCl<sub>2</sub> koordiniert werden, sodass der Fe(II)-Halogenidokomplex **5** mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) erhalten wird. Dieser kann anschließend mit LiHBet<sub>3</sub> oder LiAlH<sub>4</sub> zum entsprechenden Fe(II)-Hydridokomplex **6** umgesetzt werden. Unter Zugabe von z. B. NaBPh<sub>4</sub> soll der verbleibende Chloridoligand abstrahiert werden, sodass ein N<sub>2</sub>-Ligand binden kann und der positiv geladene Fe(II)-N<sub>2</sub>-Hydridokomplex **2** entsteht (Abbildung 4.3). Diese Syntheseroute wurde bereits basierend auf dem PNP<sup>Ph</sup>-Liganden (Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) evaluiert, sodass der entsprechende Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex synthetisiert werden konnte.<sup>[302,303]</sup> Dieser zeigte eine Streckschwingungsfrequenz von 2088 cm<sup>-1</sup>, sodass ein schwach aktiviertes System erhalten wurde.<sup>[88,302]</sup> Auch in der Literatur werden Eisen-N<sub>2</sub>-Komplexe hauptsächlich ausgehend von Eisen(II)-Halogenidovorstufen synthetisiert.<sup>[31,149,304–307]</sup>



**Abbildung 4.3:** Syntheseübersicht zum Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplex (**2**) mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) in Anlehnung an die Eisen(II)-PNP<sup>Ph</sup>-Komplexe von Dr. F. KLINCKHAMER und Dr. H. BRANDENBURG.<sup>[302,303]</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich der Komplex *mer*-**2** dargestellt.

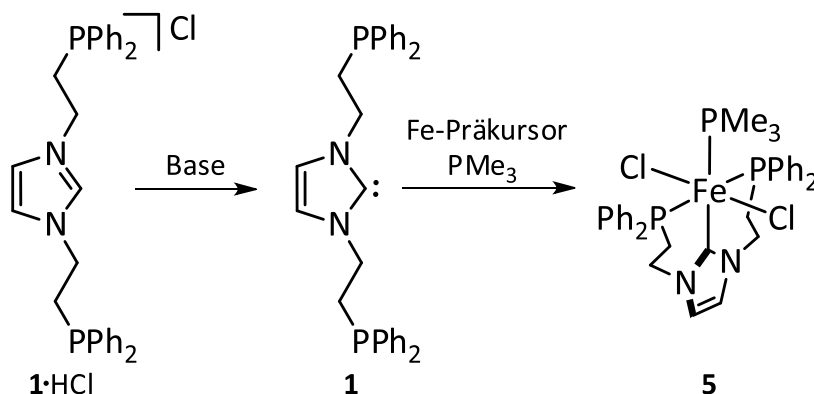
Dr. C. GRADERT konnte zeigen, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) in Abhängigkeit der Coliganden in der Lage ist, meridional oder facial zu koordinieren. In Mo(0)-Tricarbonylkomplexen wurde eine faciale Koordination und in Mo(III)-Trihalogenidokomplexen eine meridionale Koordination beobachtet.<sup>[167]</sup> Somit muss auch der Koordinationsmodus dieses Liganden **1** an Eisen(II) untersucht werden.

#### Syntheseversuche zur Herstellung von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**5**)

Die Synthese des paramagnetischen Komplexes [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**5**) stellte sich als schwierig heraus, sodass verschiedene Parameter der Reaktion variiert und untersucht wurden. Laut Literaturangaben<sup>[302,303]</sup> wird diese Synthese, die Koordination des Liganden **1** an FeCl<sub>2</sub>, in Methanol durchgeführt, welches den Vorteil bietet, dass das FeCl<sub>2</sub> gelöst vorliegt. Da der Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Ligand (**1**·HCl) in Methanol nicht in das freie Carben Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) überführt werden kann, muss Methanol gegen ein geeignetes Lösungsmittel substituiert werden. Zunächst wurden mehrere Versuche unternommen, die Synthese in THF durchzuführen, wobei das Produkt auf unterschiedliche Arten aufgearbeitet wurde (Tabelle 4.1, 1, 2 und 3). Zu Beginn der Reaktion muss der Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Ligand (**1**·HCl) mittels einer Base (z. B. KO<sup>t</sup>Bu) in das freie Carben **1** überführt werden. Hierfür wurde **1** mit einem leichten Überschuss (1.1 Äq.) an Base für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die deutliche Gelb-



färbung des Reaktionsgemisches auf das freie Carben **1** hindeutet.<sup>[167]</sup> Anschließend wurde entstandenes Salz abfiltriert und das Carben **1** sowie der Coligand PMe<sub>3</sub> zu FeCl<sub>2</sub> im entsprechenden Lösungsmittel gegeben (Abbildung 4.4).



**Abbildung 4.4:** Syntheschema zur Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) an Eisen(II).

Grundsätzlich bildete sich während dieser Reaktion ein Feststoff, der abfiltriert und aufgrund einer stark abweichenden Elementaranalyse verworfen wurde. Das Filtrat wurde in unabhängigen Versuchen entweder mit Ether bzw. *n*-Hexan versetzt oder bis zur Trockene eingeeengt (Tabelle 4.1, 1, 2 und 3). In allen Fällen wurde das Produkt **5** nicht sauber erhalten, da es zu deutlichen Abweichungen in den Elementaranalysen kam. Besonders der gemessene Chloridwert stimmt nicht mit dem berechneten überein. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Eisenchlorids in THF wurde das Reaktionsgemisch, bestehend aus FeCl<sub>2</sub>, Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) und PMe<sub>3</sub>, in einem nächsten Ansatz für eine Stunde bei 50 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 4.1, 4). Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Hexan versetzt. Das erhaltene Produkt zeigte wiederum deutliche Abweichungen in der Elementaranalyse, sodass auch auf diese Weise der Komplex **5** nicht (sauber) erhalten werden konnte.

Weiterhin wurden die Kombinationen der Lösungsmittel DMSO und THF bzw. Ethanol und THF untersucht (Tabelle 4.1, 5 und 6). Die Deprotonierung des Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Liganden (**1**·HCl) wurde in THF durchgeführt. Das FeCl<sub>2</sub> wurde in DMSO bzw. Ethanol vorgelegt. Der Feststoff der Reaktion in DMSO/THF wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde mit *n*-Hexan versetzt und der erhaltene Feststoff charakterisiert. Die gemessene Elementaranalyse stimmt wiederum nicht mit der berechneten überein, wobei die Abweichungen teilweise geringer als bei vorherigen Versuchen sind (Tabelle 4.1, 5). Der während der Reaktion in Ethanol/THF entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und untersucht. Die Elementaranalyse zeigt sehr deutliche Abweichungen von der berechneten (Tabelle 4.1, 6). Auch die Verwendung von verschiedenen Lösungsmittelkombinationen brachte kein sauberes Produkt **5** hervor.

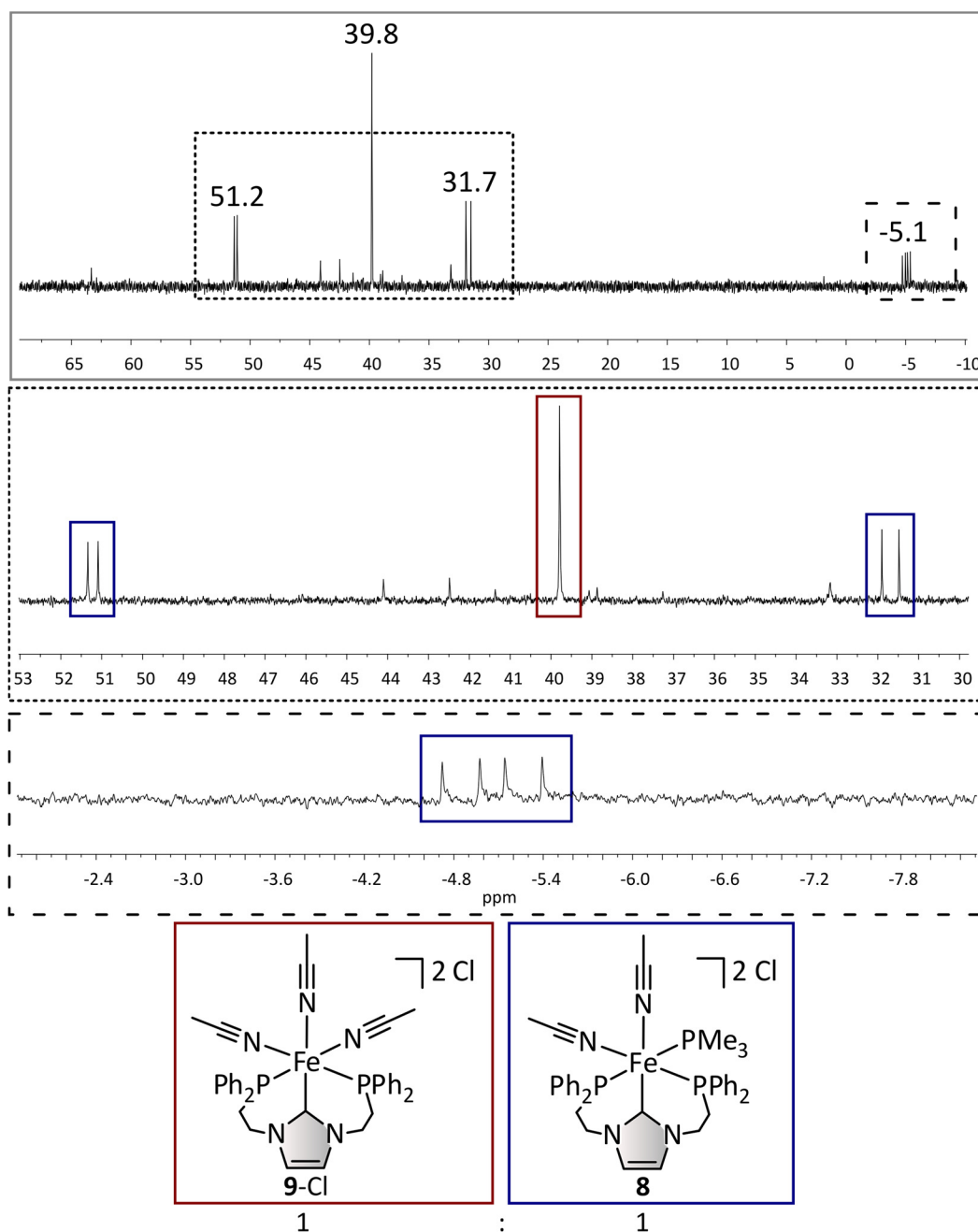
**Tabelle 4.1:** Syntheseveruche zur Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) und PMe<sub>3</sub> an FeCl<sub>2</sub>, sodass der Komplex [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**5**) erhalten werden sollte. FS = Feststoff. \*: Synthetisiertes FeCl<sub>2</sub>.

	Base	Präkursor	LöMi	Bedingungen, Auf- arbeitung	Produkt, EA/% C: 58.7, N: 4.0, H: 5.7, Cl: 10.2
<b>1</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	THF	RT, 1 d, Fällung mit Ether	C: 57.1, N: 4.0, H: 5.5, Cl: 12.1
<b>2</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub> *	THF	RT, 1 d, Fällung mit <i>n</i> -Hexan	C: 57.2, N: 4.5, H: 5.5, Cl: 7.6
<b>3</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	THF	RT, 2 d, Filtrat einge- engt	C: 59.3, N: 4.3, H: 6.0, Cl: 6.8
<b>4</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	THF	50 °C-RT, 1 d, Fällung mit <i>n</i> -Hexan	C: 58.6, N: 4.3, H: 5.5, Cl: 7.7
<b>5</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	DMSO/THF	RT, 3 d, Fällung mit <i>n</i> -Hexan	C: 57.7, N: 4.8, H: 5.4, Cl: 11.9
<b>6</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	Ethanol/THF	RT, 3 d, FS abfiltrie- ren	C: 49.2, N: 3.6, H: 5.4, Cl: 16.7
<b>7</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	MeCN	RT, 1 d, Fällung mit Ether	C: 51.1, N: 4.9, H: 5.1, Cl: 10.9
<b>8</b>	LDA	FeCl <sub>2</sub>	THF	RT, 1 d, FS abfiltrie- ren	C: 40.5, N: 4.0, H: 5.7

In einem weiteren Versuch wurde die gleiche Reaktion, d. h. die Deprotonierung des Liganden **1**·HCl und die Umsetzung mit dem Eisenpräkursor, in Acetonitril durchgeführt. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt wurde, wurde der Feststoff abfiltriert, das Filtrat mit Ether versetzt und der erhaltene rote Feststoff mit Ether gewaschen. Anhand der Elementaranalyse wird deutlich, dass das gewünschte Produkt, der [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex (**5**), nicht erhalten wurde. Da die Synthese in Acetonitril durchgeführt wurde, ist die Substitution der Chloridoliganden gegen das koordinierende Lösungsmittel denkbar. Folglich würde ein kationischer Komplex entstehen, dessen Ladung durch die Chloridanionen ausgeglichen werden würde. Um die Koordinationssphäre genauer zu untersuchen, wurden IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen des Produktes durchgeführt.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) mit FeCl<sub>2</sub> und PMe<sub>3</sub> in Acetonitril (Tabelle 4.1, 7) ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Es werden mehrere Signale erkennbar, die auf unterschiedliche Komplexe hindeuten. Die Signale bei 51.2 ppm, 31.7 ppm und -5.1 ppm können

aufgrund ihrer Aufspaltung und der damit zusammenhängenden Kopplungskonstanten einem Komplex zugeordnet werden.

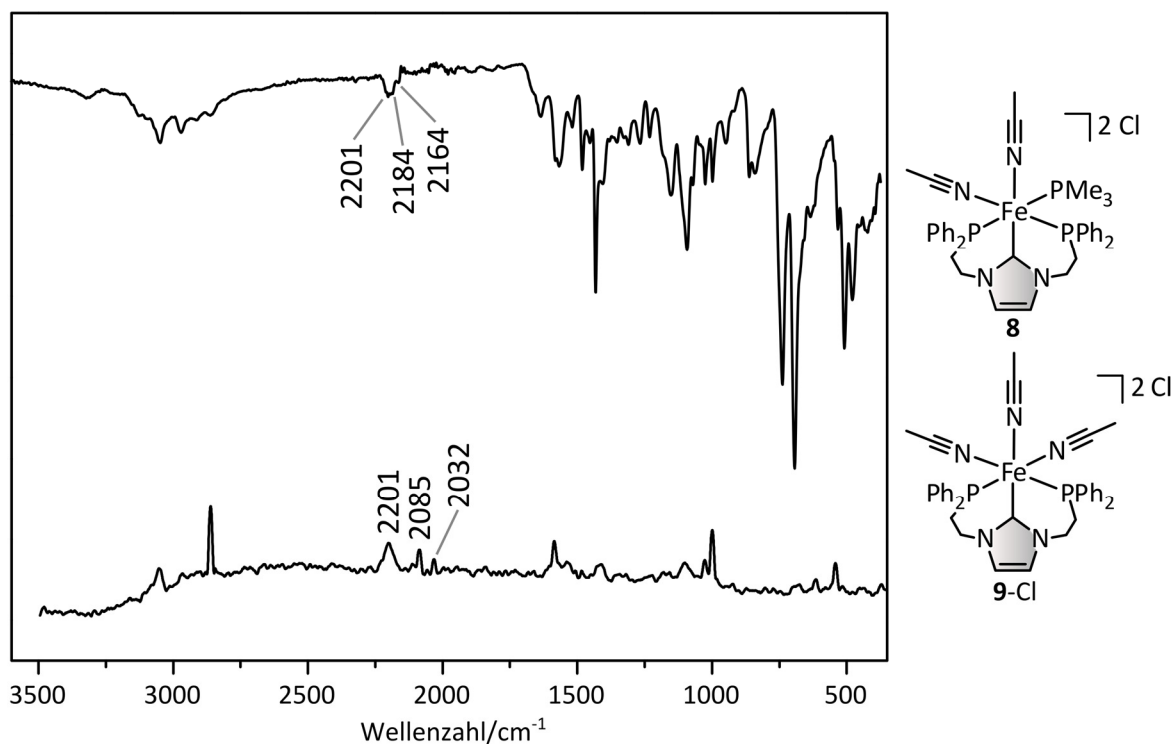


**Abbildung 4.5:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Im-PCP<sup>PH</sup> (**1**) mit FeCl<sub>2</sub> und PMe<sub>3</sub> in Acetonitril (Tabelle 4.1, 7). Aufgenommen in Acetonitril-d<sub>3</sub>. Das Produktverhältnis ist angegeben.

Die mögliche Struktur dieses Komplexes **8** ist in Abbildung 4.5 in blau gezeigt. Das Signal bei -5.1 ppm ist aufgrund der chemischen Verschiebung einem koordinierten PMe<sub>3</sub>-Liganden zuzuordnen. Dieser

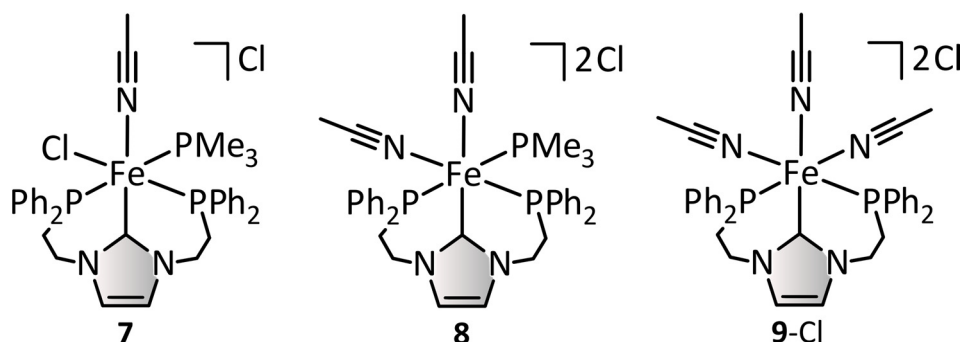
Coligand muss aufgrund der Aufspaltung des Signals zu einem Dublett vom Dublett eine unterschiedliche Kopplung zu den beiden Diphenylphosphingruppen aufweisen. Dies ist nur möglich, wenn das Monophosphin in der gleichen Ebene wie die beiden Diphenylphosphindonoren lokalisiert ist. Weiterhin muss der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) facial an das Fe(II)-Zentrum koordinieren, da sich bei einer meridionalen Koordination und der damit zusammenhängenden magnetischen Äquivalenz der <sup>31</sup>P-Kerne der Diphenylphosphingruppen ansonsten ein Signal mit einer Tripletstruktur für den PMe<sub>3</sub>-Liganden ergeben würde. Die *trans*-Kopplung zwischen dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins und dem <sup>31</sup>P-Kern des einen Diphenylphosphins ist mit 68.0 Hz größer als die *cis*-Kopplung zwischen dem <sup>31</sup>P-Kern des PMe<sub>3</sub>-Liganden und dem <sup>31</sup>P-Kern des anderen Monophosphins ( $J_{PP} = 40.7$  Hz). Folglich ergibt die Diphenylphosphingruppe *trans*-ständig zum Monophosphin ein Dublett bei 31.7 ppm und der Diphenylphosphinrest in *cis*-Position zum PMe<sub>3</sub> ein Dublett bei 51.2 ppm. Eine mögliche Kopplung der beiden <sup>31</sup>P-Kerne der Diphenylphosphindonoren kann nicht beobachtet werden.

Anhand des IR-Spektrums (Abbildung 4.6), welches mehrere NC-Streckschwingungsbanden zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Chloridoligand gegen Acetonitril ausgetauscht wurde.



**Abbildung 4.6:** Oben: IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) mit FeCl<sub>2</sub> und PMe<sub>3</sub> in Acetonitril (Tabelle 4.1, 7). Unten: Raman-Spektrum des genannten Produktes. Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 30 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3).

Ob beide Chloridoliganden substituiert wurden, kann nicht eindeutig bestätigt werden, sodass entweder der  $[\text{FeCl}(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}$ - (**7**) oder der  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$ -Komplex (**8**) entstanden ist (Abbildung 4.7). Die Koordination der Acetonitril- im Vergleich zu Chloridoliganden hat jedoch eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung zur Folge,<sup>[69]</sup> sodass der entstehende Komplex im low-spin-Zustand vorliegt. Da das NMR-Spektrum keinen Hinweis auf ein paramagnetisches Verhalten liefert, wird davon ausgegangen, dass beide Chloridoliganden gegen Acetonitril ausgetauscht wurden.



**Abbildung 4.7:** Links: Strukturvorschlag für den Komplex  $[\text{FeCl}(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}$  (**7**). Mitte: Strukturvorschlag für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$  (**8**). Rechts: Struktur des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$  (**9-Cl**).

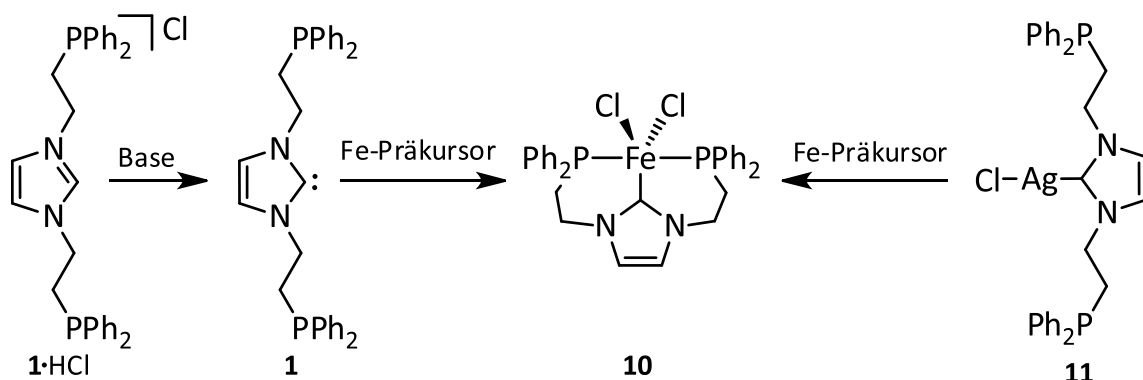
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.5) kann ein weiteres Signal, ein Singulett bei 39.8 ppm, erkannt werden. Auf Basis von weiteren Untersuchungen (s. u.), bei denen der  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ -Komplex (**9-BF<sub>4</sub>**) gezielt hergestellt wurde, kann das Signal bei 39.8 ppm genau diesem Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$  (**9-Cl**) zugeordnet werden (Abbildung 4.7). In diesem Fall wurden beide Chloridoliganden gegen Acetonitril ausgetauscht. Weiterhin koordiniert kein  $\text{PMe}_3$ - sondern ein zusätzlicher Acetonitrilligand. Aufgrund der facialen Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) im zuvor beschriebenen Komplex **7** bzw. **8** wird davon ausgegangen, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) in diesem Fall ebenfalls facial koordiniert. Da sich herausstellte, dass in diesem Trisacetonitrilkomplex **9-Cl** beide Chloridoliganden substituiert wurden, wird weiterhin vermutet, dass ebenfalls nicht der  $[\text{FeCl}(\text{MeCN})(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}$ - (**7**) sondern der  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$ -Komplex (**8**) generiert wurde.

Die Bande bei  $2201\text{ cm}^{-1}$  im IR- und im Raman-Spektrum kann dem Produkt  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]^{2+}$  (**9-Cl**) zugeordnet werden (Abbildung 4.6). Die anderen zu erwartenden Banden für diesen Komplex **9-Cl** können nicht eindeutig lokalisiert werden (Kapitel 4.1.3). Auch wenn die vorgestellte Reaktion zum Teil definierte Produkte lieferte, wurde der gewünschte Fe(II)-Chloridokomplex **5** mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) und einem  $\text{PMe}_3$ -Coliganden nicht erhalten. Weiterhin konnte auch bei der Reaktion in Acetonitril kein sauberes Produkt, sondern lediglich eine Produktmischung hergestellt werden.

Eine weitere Problemquelle dieser Reaktion zum Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**5**) kann die Base zum Deprotonieren des  $\text{Im-PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$  (**1**·HCl) sein. So wurde versucht, den Liganden mittels LDA, welches zuvor aus Diisopropylamin und *n*-BuLi hergestellt wurde, in das freie Carben **1** zu überführen. Nachdem der Ligand **1**,  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{PMe}_3$  über Nacht bei Raumtemperatur in THF gerührt wurden, wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der erneut ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF und MeOH gewaschen (Tabelle 4.1, 8). Eine deutliche Abweichung in der Elementaranalyse ist zu erkennen, sodass auch diese Reaktionsbedingungen nicht geeignet waren.

#### Syntheseversuche zur Herstellung von $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ (**10**)

Die Synthese des Komplexes  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**5**) erwies sich somit als sehr schwierig, da auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine sauberen Produkte erhalten werden konnten. Aus diesem Grund wurde versucht, die Synthese dahingehend zu verändern, dass der Coligand  $\text{PMe}_3$  nicht mehr hinzugegeben werden sollte (Abbildung 4.8). Fünffach koordinierte Eisenkomplexe, insbesondere Eisen(II)-Halogenidokomplexe, mit Pincerliganden sind literaturbekannt, sodass die Synthese des  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**10**) vielversprechend schien.<sup>[304,308,309]</sup>



**Abbildung 4.8:** Synthese von  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) über zwei mögliche Routen.

Wiederum wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht. Zunächst wurde die Synthese analog zu den vorherigen Versuchen in THF durchgeführt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit THF und Ether gewaschen und das Filtrat eingengt. Hier fiel erneut ein Feststoff aus, der ebenfalls gewaschen wurde. Die Elementaranalysen der beiden Produktfraktionen stimmten nicht mit der berechneten überein. Diese wichen sowohl im Kohlenstoffwert als auch im Chloridgehalt deutlich ab (Tabelle 4.2, 1).

In einem nächsten Versuch wurde die Reaktion mit  $\text{FeCl}_2\cdot 1.5 \text{ THF}$ , welches reaktiver als reines  $\text{FeCl}_2$  sein soll, bei  $-70^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur durchgeführt.<sup>[32]</sup> Der Chloridgehalt des Produktes ist wiederum zu hoch, was darauf schließen lässt, dass Verunreinigungen mit dem Präkursor vorhanden sind (Tabelle 4.2, 2). Um demzufolge die Löslichkeit von  $\text{FeCl}_2$  zu erhöhen, wurde die Reaktion analog zu

vorherigen Versuchen (Tabelle 4.1, 6) in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/THF) durchgeführt (Tabelle 4.2, 3). Die Deprotonierung des Liganden **1**·HCl fand in THF statt und das Eisen(II)-Chlorid wurde in Ethanol vorgelegt. Der nach einem Tag ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen und charakterisiert. Erneut konnte das Produkt **10** nicht (sauber) erhalten werden. Auch der Versuch 4, Tabelle 4.2, in dem die Deprotonierung des Liganden **1**·HCl in Toluol durchgeführt und die Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> in THF stattfand, blieb erfolglos.

**Tabelle 4.2:** Synthesversuche zur Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) an FeCl<sub>2</sub>. FS = Feststoff.

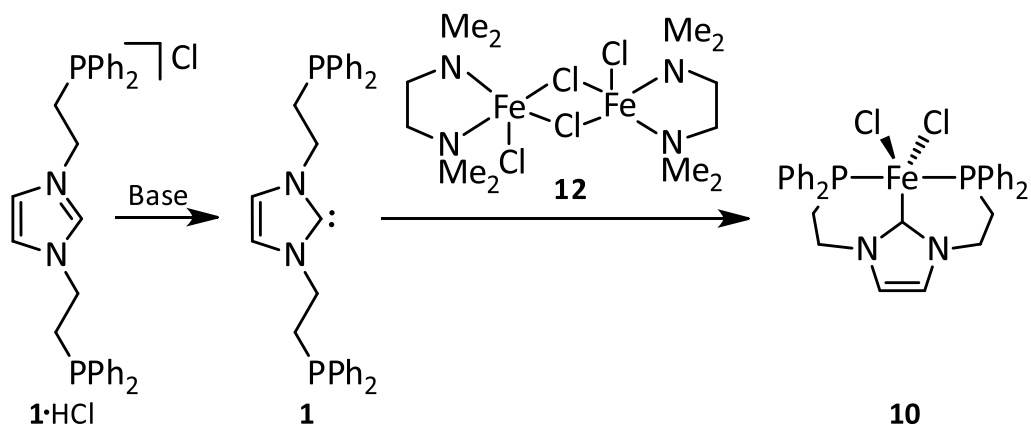
	Base	Präkursor	LöMi	Bedingungen, Aufarbeitung	Produkt C%: 60.1, N%: 4.5, H%: 4.9, Cl%: 11.5
<b>1</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	THF	RT, 1 d, FS abfiltrieren, Filtrat einengen	1. C%: 56.6, N%: 3.9, H%: 5.2, Cl%: 14.3 2. C%: 70.1, N%: 5.4, H%: 6.0, Cl%: 5.9
<b>2</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub> ·1.5 THF	THF	-70 °C-RT, 1 d, FS abfiltrieren	C%: 57.5, N%: 4.6, H%: 5.3, Cl%: 13.9
<b>3</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	Ethanol/THF	RT, 1 d, FS abfiltrieren	C%: 47.5, N%: 3.4, H%: 4.4, Cl%: 15.5
<b>4</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub> ·1.5 THF	Toluol/THF	RT, 3 d, FS abfiltrieren	C%: 50.8, N%: 3.8, H%: 5.1, Cl%: 18.4
<b>5</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeCl <sub>2</sub>	MeCN	Reflux, 3 h, Fällung mit Ether	C%: 69.6, N%: 5.7, H%: 7.1, Cl%: 10.1
<b>6</b>	LDA	FeCl <sub>2</sub> ·1.5 THF	THF	-70 °C-RT, 1 d, FS abfiltrieren	C%: 57.3, N%: 3.9, H%: 5.1, Cl%: 13.5
<b>7</b>	Ag <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub>	MeOH	RT, 1 d, Filt-rat einengen	C%: 52.5, N%: 4.2, H%: 5.3, Cl%: 9.4
<b>8</b>	KO <sup>t</sup> Bu	[FeCl <sub>2</sub> (tmeda)] <sub>2</sub> <sup>[310]</sup>	Toluol	RT, 1 d, FS abfiltrieren	C%: 56.3, N%: 3.7, H%: 4.5, Cl%: 14.1
<b>9</b>		[Fe(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf)], NEt·HCl <sup>[311]</sup>	THF, MeOH	-40 °C-RT, 1 d, FS abfiltrieren	C%: 39.6, N%: 4.7, H%: 4.5, Cl%: 19.3

Weiterhin wurde die Reaktion des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) mit FeCl<sub>2</sub> in Acetonitril untersucht (Tabelle 4.2, 5). Vorherige Versuche zeigten (s. o.), dass die Chloridoliganden gegen Acetonitril ausgetauscht werden. Es wird folglich vermutet, dass während dieser Umsetzung die Substitution durch das Lösungsmittel stattfand und der Komplex [FeCl<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**10**) somit nicht erhalten wurde. Die Base

KO<sup>t</sup>Bu wurde in Versuch 6, Tabelle 4.2, durch LDA ersetzt, um den Liganden **1**·HCl zu deprotonieren. Die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes stimmt wiederum nicht mit der berechneten überein, sodass auch die Verwendung einer anderen Base nicht erfolgreich war.

Eine weitere Möglichkeit, Carbene an ein Übergangsmetall zu koordinieren, ist die Transmetallierung ausgehend vom dem entsprechenden Silber-Carbenkomplex.<sup>[271,312,313]</sup> Diese Methode wird häufig für späte Übergangsmetalle wie Palladium oder Platin verwendet.<sup>[271,314]</sup> In der Literatur sind jedoch auch Beispiele für die erfolgreiche Synthese von Eisen-Carbenkomplexen mittels dieser Transmetallierung bekannt.<sup>[312–315]</sup> Der Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Ligand (**1**·HCl) wurde mit Ag<sub>2</sub>O in Dichlormethan zum entsprechenden Silberkomplex [AgCl(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**11**) umgesetzt.<sup>[271]</sup> Aufgrund der Koordination an Silber und des damit zusammenhängenden Umgehens der Deprotonierung des Liganden **1**·HCl wurde die Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> in Methanol durchgeführt. Dadurch sollte eine höhere Löslichkeit der Edukte gewährleistet sein. Der ausgefallene Feststoff, das entstandene Silberchlorid, wurde abfiltriert. Die Lösung wurde eingeeengt, der Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Die Untersuchung des Produktes mittels Elementaranalyse zeigte erneut eine deutliche Diskrepanz zur berechneten auf. Es wird vermutet, dass das Produkt mit Silberchlorid verunreinigt ist, welches sich nicht vollständig abtrennen lässt. Folglich ist auch dieser Syntheseweg nicht geeignet, um den gewünschten Komplex [FeCl<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**10**) herzustellen.

In Anlehnung an eine Synthese von DENG *et al.* wurde versucht, den gewünschten Komplex [FeCl<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**10**) ausgehend von [{FeCl(tmeda)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] (**12**), welches gemäß einer Vorschrift von LEIGH *et al.* hergestellt wurde,<sup>[316]</sup> zu synthetisieren (Abbildung 4.9, Tabelle 4.2, 8).<sup>[310]</sup>

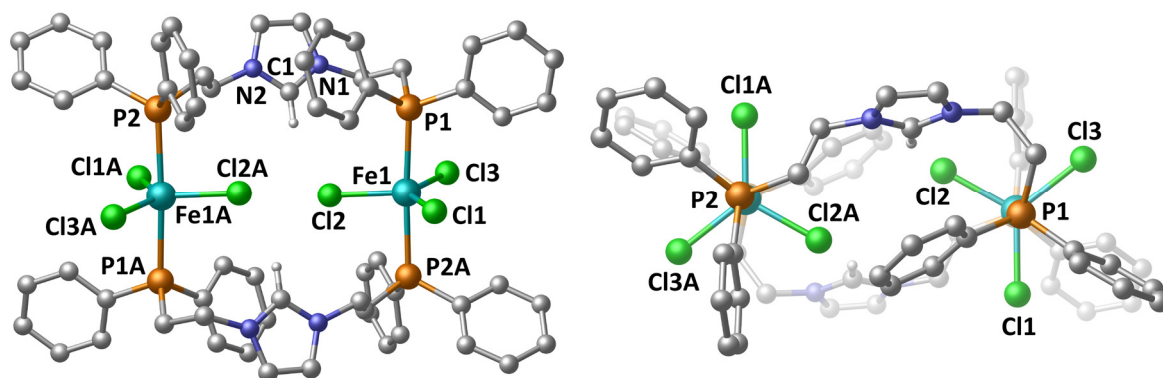


**Abbildung 4.9:** Syntheschema zur Herstellung von [FeCl<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**10**) ausgehend von Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) und [{FeCl(tmeda)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] (**12**).

Der Ligand **1**·HCl wurde mittels KO<sup>t</sup>Bu in Toluol deprotoniert und mit dem Präkursor **12** über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt, der entstandene Feststoff abfiltriert



und mit Toluol gewaschen. Die gemessene Elementaranalyse deutet darauf hin, dass der Zielkomplex  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) wiederum nicht erhalten wurde. Da jedoch Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse durch Diffusion von Ether in eine Methanollösung des Produktes erhalten wurden, konnte die Struktur aufgeklärt und bei *Acta Crystallographica Section E* veröffentlicht werden (Abbildung 4.10).<sup>[317]</sup> Interessanterweise ist ein zweikerniger Eisenkomplex  $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PCP}^{\text{Ph}})_2]$  (**13**) entstanden, dessen Eisenzentren von zwei Im-PCP<sup>H</sup>Ph-Liganden (**1**<sup>H</sup>) verbrückt werden. Die Koordinationssphäre des jeweiligen Eisenions wird von je drei Chloridoliganden vervollständigt, sodass sich jeweils eine trigonal-bipyramidale Geometrie ergibt.



**Abbildung 4.10:** Links: Kristallstruktur von  $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PCP}^{\text{Ph}})_2]$  (**13**) von der Seite. Rechts: Ansicht von oben in Richtung der P-Fe-P-Achse. Die Wasserstoffatome (bis auf das zentrale Imidazol-H) sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

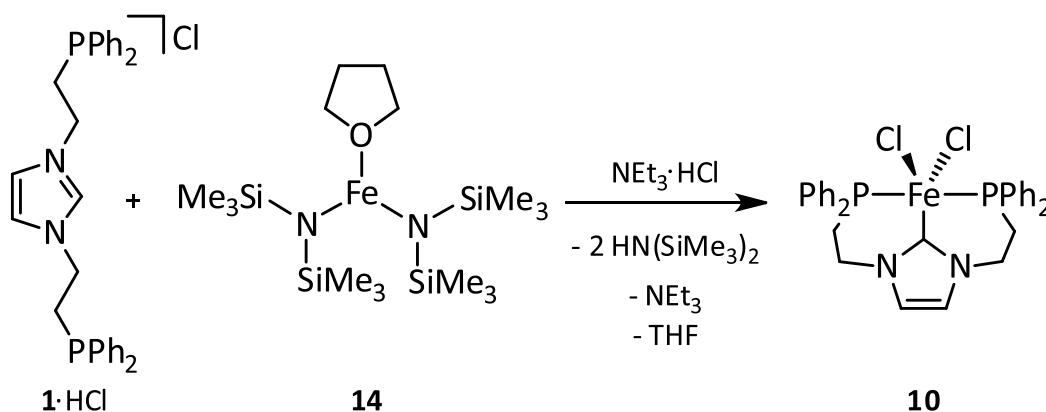
Die beiden Carbengruppen koordinieren an keines der beiden Eisenzentren, da diese protoniert vorliegen. Die erneute Protonierung des freien Carbens **1** ist vermutlich auf das protische Lösungsmittel Methanol, aus dem die Kristalle erhalten wurden, zurückzuführen. Folglich sind die beiden protonierten Im-PCP<sup>H</sup>Ph-Liganden (**1**<sup>H</sup>) einfach positiv geladen. Die beiden Eisenzentren liegen somit in der Oxidationsstufe +II vor, sodass sich mit sechs Chloridoliganden ein neutraler Komplex  $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PCP}^{\text{H}}\text{Ph})_2]$  (**13**) ergibt.<sup>[317]</sup> Derartige Eisen(II)-Komplexe, die von drei Chloridoliganden umgeben sind, sind literaturbekannt und weisen oftmals eine negative Ladung auf.<sup>[318–320]</sup> Die Bindungslängen zwischen Fe1 und den drei Chloridoliganden entsprechen den Bindungslängen zwischen Fe1A und den dazugehörigen drei Chloridoliganden, sodass in Tabelle 4.3 jeweils nur ein Wert angegeben ist. Die Fe-Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2.319 Å und 2.350 Å. In trigonal-bipyramidalen Eisen(III)-Komplexen, die ebenfalls von drei Chloridoliganden umgeben sind, sind die Fe-Cl-Bindungslängen mit  $\approx 2.21$  Å – 2.27 Å signifikant kürzer. Dieser Unterschied in den Bindungslängen deutet ebenfalls darauf hin, dass die Eisenzentren in **13** in der Oxidationsstufe +II vorliegen.<sup>[321,322]</sup> Die Phosphor-Eisen-Bindungen betragen 2.633 Å und 2.601 Å und sind somit länger als in einigen bekannten Eisen(II)-Phosphinkomplexen, deren Fe-P-Bindung ungefähr zwischen 2.20 Å und 2.45 Å liegt.<sup>[173,323–326]</sup> Dennoch gibt es auch literaturbekannte Beispiele von Eisen(II)-Komplexen, in denen eine Fe-P-

Bindung größer als 2.60 Å ist.<sup>[327,328]</sup> Durch die Vororientierung der beiden Eisenzentren im zweikernigen Eduktkomplex  $[\{\text{FeCl}(\text{tmeda})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**12**) ist die Verbrückung der beiden Fe-Ionen durch den Im-PC<sup>H</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**1<sup>H</sup>**) begünstigt, sodass auf diesem Weg nicht der mononukleare Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) erhalten werden konnte.

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes  $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PC}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})_2]$  (**13**).

Fe1-Cl1	2.3194(5)	Cl1-Fe1-Cl2	119.70(2)
Fe1-Cl2	2.3285(5)	Cl1-Fe1-Cl3	127.44(2)
Fe1-Cl3	2.3500(5)	Cl2-Fe1-Cl3	112.83(2)
Fe1-P2A	2.6013(5)	Cl1-Fe1-P2A	88.192(17)
Fe1-P1	2.6332(5)	Cl2-Fe1-P2A	86.938(16)
Fe1A-P2	2.6012(5)	Cl3-Fe1-P2A	92.918(16)
C1-N2	1.327(2)	Cl1-Fe1-P1	87.538(17)
C1-N1	1.331(2)	Cl2-Fe1-P1	96.662(17)
		Cl3-Fe1-P1	88.328(16)
		P2A-Fe1-P1	175.403(17)

In einem letzten Versuch wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von KÜHN *et al.* und DANOPOULOS *et al.*, die auf diese Weise Eisen(II)-Carbenkomplexe ohne die Zugabe einer externen Base herstellen konnten,<sup>[311,329]</sup> versucht, den Eisenkomplex **10** zu synthetisieren (Tabelle 4.2, 9). Als Eisen(II)-Präkursor wurde  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$  (**14**) verwendet, welcher zuvor aus  $\text{FeBr}_2$  und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  hergestellt wurde.<sup>[330]</sup> Eine Amidgruppe des Präkursors soll *in situ* den Im-PCP<sup>H</sup>·HCl-Liganden (**1·HCl**) deprotonieren. Der andere Trimethylsilylamidligand wird durch hinzugefügtes Triethylammoniumchlorid protoniert, sodass dieser nicht mehr an das Eisen koordinieren kann. Das freie Carben **1** sowie die beiden Chloridanionen können unter Verdrängung des Tetrahydrofurans folglich an das Eisenzentrum koordinieren, sodass  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) hergestellt werden soll (Abbildung 4.11).

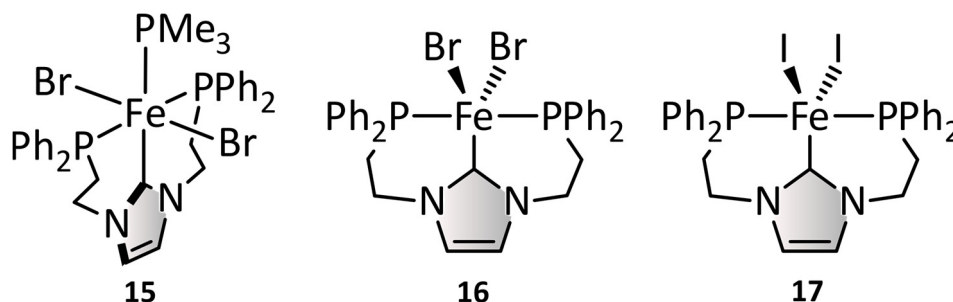


**Abbildung 4.11:** Syntheseroute zum Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) ausgehend von  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$ -Komplex (**14**) und Im-PCP<sup>H</sup>·HCl (**1·HCl**) in Anlehnung an KÜHN *et al.* und DANOPOULOS *et al.*<sup>[311,329]</sup>

Eine THF-Lösung des Präkursors  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$  (**14**) wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  langsam mit dem Imidazoliumsalz **1**·HCl in THF versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde Triethylammoniumchlorid aufgrund der schlechten Löslichkeit in reinem THF in einer Methanol-THF-Mischung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und mittels Schwingungsspektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Erneut zeigte sich, dass die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Elementaranalyse sehr groß ist. Der Kohlenstoffwert liegt weit unter dem berechneten, wohingegen deutlich mehr Chlorid nachgewiesen wurde. Die vorgestellte Syntheseroute brachte somit ebenfalls nicht den Komplex  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) hervor.

#### Syntheseveruche zur Herstellung von $[\text{FeX}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ ( $\text{X} = \text{Br}$ (**15**), **16**), **17**)

Da über die bisherigen Synthesen die Komplexe  $[\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**5**) bzw.  $[\text{FeCl}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**10**) nicht (sauber) erhalten wurden, wurde versucht, den Liganden Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) an  $\text{FeBr}_2$  bzw.  $\text{FeI}_2$  zu koordinieren (Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.12:** Dargestellt sind die Komplexe  $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**15**),  $[\text{MoBr}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**16**) und  $[\text{MoI}_2(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**17**).

Die ersten beiden Versuche in Tabelle 4.4 (1 und 2) wurden analog zu den zuvor vorgestellten Synthesen durchgeführt (s.o.) Der Ligand **1**·HCl wurde mittels  $\text{KO}^t\text{Bu}$  deprotoniert und mit  $\text{FeBr}_2$  und  $\text{PMe}_3$  bei Raumtemperatur in THF gerührt. Im ersten Fall wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Benzol extrahiert (Tabelle 4.4, 1) und der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Im zweiten Fall wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Hexan versetzt (Tabelle 4.4, 2). Der Feststoff wurde wiederum abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Charakterisierung der jeweiligen Produkte zeigte erneut z. T. deutliche Abweichungen in der Elementaranalyse, sodass auch in diesem Fall nicht sichergestellt sein kann, dass der gewünschte Komplex  $[\text{MoBr}_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  (**15**) auf diese Weise erhalten wurde. Eine eindeutige Charakterisierung des Produktes ist aufgrund des paramagnetischen Charakters nicht möglich.

**Tabelle 4.4:** Synthesversuche zur Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) an FeBr<sub>2</sub> bzw. FeI<sub>2</sub>.

	Base	Präkursor	PMe <sub>3</sub>	LöMi	Bedingungen, Auf- arbeitung	Produkt C%: 52.1, N%: 3.6, H%: 5.0, Br%: 20.4
<b>1</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeBr <sub>2</sub>	ja	THF	RT, 3 h, Aufgenommen in Benzol	C%: 56.5, N%: 3.2, H%: 5.5, Br%: 18.9
<b>2</b>	KO <sup>t</sup> Bu	FeBr <sub>2</sub>	ja	THF	RT, 1 d, Fällung mit <i>n</i> -Hexan	C%: 53.0, N%: 4.3, H%: 4.6, Br%: 22.5
<b>3</b>	Ag <sub>2</sub> O	FeBr <sub>2</sub>	nein	DCM/THF	RT, 1 d, Fällung mit <i>n</i> -Hexan	C%: 43.8, N%: 3.6, H%: 4.8
						<b>Produkt</b> C%: 46.4, N%: 3.5, H%: 3.8, I%: 31.6
<b>4</b>	Ag <sub>2</sub> O	FeI <sub>2</sub> <sup>[315]</sup>	nein	DCM/THF	RT, 1 d, Fällung mit Ether	C%: 37.3, N%: 3.3, H%: 2.8

Zusätzlich wurde eine Transmetallierung ausgehend von dem [AgCl(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex (**11**) und FeBr<sub>2</sub> bzw. FeI<sub>2</sub> (Tabelle 4.4, 3 und 4) durchgeführt (s.o.).<sup>[313,315]</sup> Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und die Reaktionslösung mit *n*-Hexan bzw. Ether versetzt. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die gemessenen Elementaranalysen stimmen nicht mit der berechneten Analyse überein. Der Kohlenstoffwert liegt weit unter dem theoretischen Wert, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das entstandene Silberchlorid nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Die Synthese eines [FeBr<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]- (**15**) bzw. [FeX<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplexes (X = Br (**16**), I (**17**)) basierend auf dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) war über die verschiedenen Syntheserouten ebenfalls nicht erfolgreich.

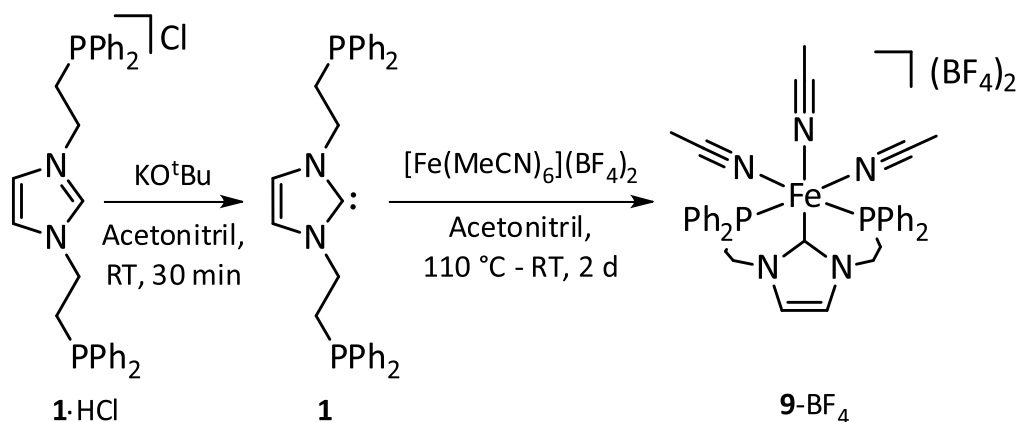
Es wurde gezeigt, dass die Umsetzung des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) mit verschiedenen Eisen(II)-Präkursoren keine sauberen Eisen(II)-Halogenidokomplexe mit dem Pincerliganden **1** hervorbrachte. Ein möglicher Grund für dieses Ergebnis könnte unter anderem die Deprotonierung des Pincerliganden **1** sein. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen in THF zeigte sich, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-HCl-Ligand (**1**·HCl) zwar deprotoniert wird, aber auch, dass sich während dieser Reaktion einige Nebenprodukte bilden. Folglich verläuft die Deprotonierung nicht mehr quantitativ, sodass das Produkt mit Eisenpräkursor verunreinigt sein kann. Allerdings stellte sich heraus, dass auch unter Verwendung von deutlich weniger Eisen(II)-Chlorid (0.6 Äq.) kein sauberes Produkt **5** bzw. **10** erhal-

ten werden konnte. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) aufgrund seiner Flexibilität nicht optimal geeignet ist, an lediglich *ein* Eisenzentrum zu koordinieren. So wurde gezeigt, dass dieser Ligand **1** in der Lage ist, zwei Eisenzentren zu verbrücken.

Derartige Eisen(II)-Halogenidokomplexe stellen jedoch die Basis für alle weiteren Synthesen auf dem Weg zu Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) dar, sodass die in Abbildung 4.3 gezeigte Syntheseroute nicht weiter verfolgt werden konnte.

#### 4.1.3. Synthese eines Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplexes

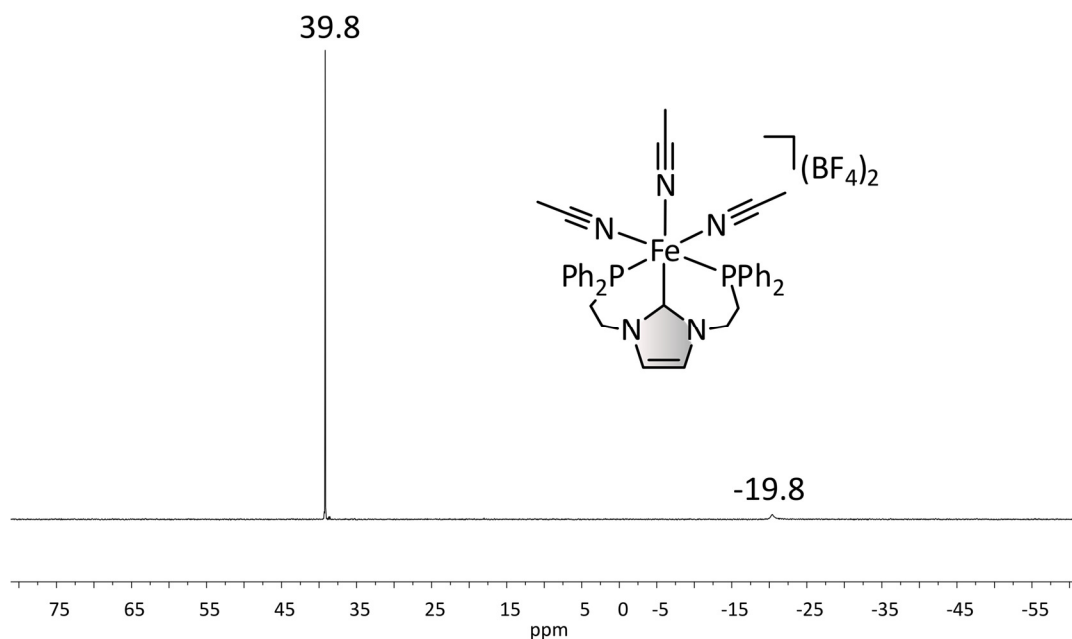
Um den Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) dennoch an Eisen(II) zu koordinieren und die entsprechenden Komplexe zu untersuchen, sollte ein diamagnetischer Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplex **9-BF<sub>4</sub>** synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Abbildung 4.13). Für die Synthese dieses Komplexes [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) wurde zunächst ausgehend von [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> der [Fe(MeCN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Präkursor (**18**) hergestellt.<sup>[331]</sup> Anschließend wurde der Ligand Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl) mittels KO<sup>t</sup>Bu *in situ* in Acetonitril deprotoniert, entstandenes KCl abfiltriert und das freie Carben **1** zu einer Lösung von [Fe(MeCN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**18**) in Acetonitril gegeben.<sup>[332]</sup> Die Reaktionslösung wurde fünf Stunden refluxiert und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 4.13). Das Produkt **9-BF<sub>4</sub>** wurde nach dem Ausfällen mit Ether als roter Feststoff erhalten, welcher schwingungs- und NMR-spektroskopisch sowie mittels Elementaranalyse untersucht wurde.



**Abbildung 4.13:** Synthese des Komplexes [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) ausgehend von [Fe(MeCN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**18**) und dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**).

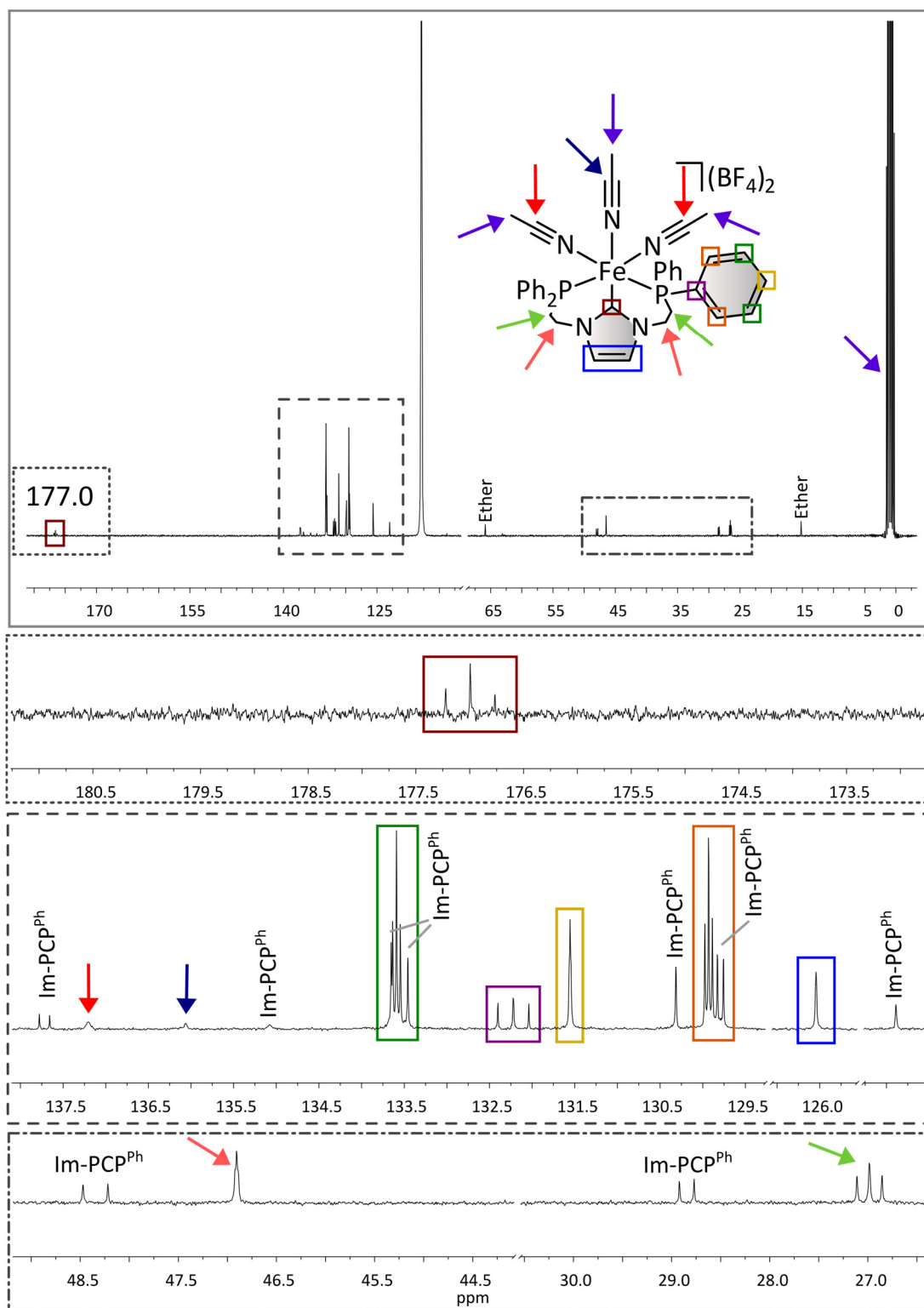
Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dieses Produktes **9-BF<sub>4</sub>** ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Aufgrund der chemischen und magnetischen Äquivalenz der beiden <sup>31</sup>P-Kerne der Diphenylphosphingruppen ist ein Singulett bei 39.8 ppm zu erkennen. Anhand dieses Spektrums kann der Koordinationsmodus des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) an das Eisen(II)-Zentrum nicht bestimmt werden. Da sich allerdings in vorherigen Untersuchungen zeigte (Kapitel 4.1.2), dass der Ligand **1** in dem Komplex

$[\text{Fe}(\text{MeCN})_2(\text{PMe}_3)(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$  (**9-Cl**) facial koordiniert, wird erneut davon ausgegangen, dass auch im Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) eine faciale Koordination von Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) vorliegt. Bei -19.8 ppm ist ein weiteres Singulett vorhanden, was aufgrund der chemischen Verschiebung dem nicht-koordinierten Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Liganden (**1**·HCl) zugeordnet werden kann.



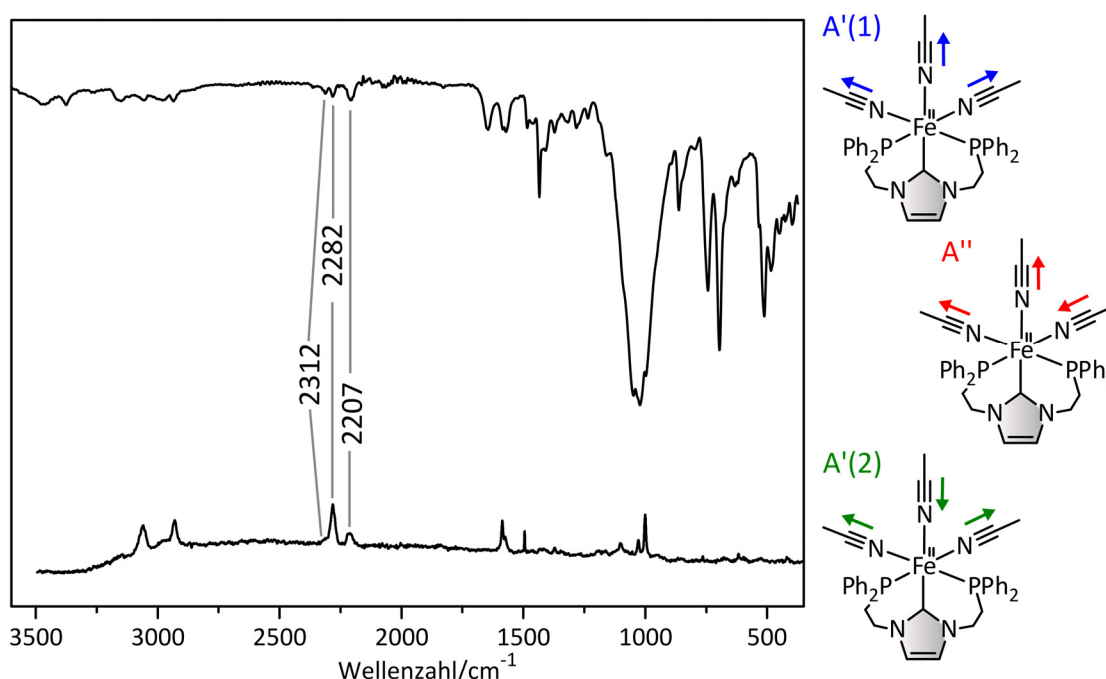
**Abbildung 4.14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) aufgenommen in Acetonitril- $d_3$ . Das Signal bei -19.8 ppm kann nicht-koordiniertem Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Liganden (**1**·HCl) zugeordnet werden.

Anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) bzw. des Signals bei 177.0 ppm kann die eindeutige Koordination des Carbens an das Eisen(II)-Zentrum bestätigt werden (Abbildung 4.15). Eine derartige Tieffeldverschiebung ( $\approx 180$  ppm) koordinierter Carbene an Eisen-Zentren ist literaturbekannt.<sup>[313,333]</sup> Aufgrund der  $^2J$ -Kopplung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns des Carbens mit den beiden koordinierten  $^{31}\text{P}$ -Kernen spaltet das Signal bei 177.0 ppm zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante von 23.0 Hz auf. Somit ist diese *cis*-Kopplung zwischen dem Carben und den Phosphinen über das Eisen(II)-Zentrum größer als die entsprechende Kopplung in dem Molybdän(0)-Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  von Dr. C. GRADERT ( $^2J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz).<sup>[167]</sup> Alle weiteren Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) zugeordnet werden (Abbildung 4.15). Zudem kann auch in diesem Spektrum unkoordinierter Ligand (**1**·HCl) identifiziert werden. Die entsprechenden Signale sind in Abbildung 4.15 gekennzeichnet.



**Abbildung 4.15:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) aufgenommen in Acetonitril- $d_3$ .

Das IR- und Raman-Spektrum des Komplexes **9**-BF<sub>4</sub> sind in Abbildung 4.16 gezeigt. In einem Bereich von 2320 cm<sup>-1</sup> bis 2200 cm<sup>-1</sup> sind erwartungsgemäß die NC-Streckschwingungsbanden des Acetonitrilliganden lokalisiert. Aufgrund der facialen Koordination ergibt sich durch Symmetrierniedrigung als Folge der unterschiedlichen Donorgruppen des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) (P vs. C) aus einer C<sub>3v</sub>-Symmetrie eine C<sub>s</sub>-Symmetrie für den Komplex. Folglich werden drei NC-Streckschwingungsbanden (A'(1), A'', A'(2)) im Spektrum erkennbar, da die zweifach entartete E-Schwingung (C<sub>3v</sub>-Symmetrie) in zwei Schwingungen mit einer A'- und A''-Symmetrie aufspaltet.<sup>[334,335]</sup> In bekannten facialen Fe(II)-Trisacetonitrilkomplexen mit Tripodliganden, die über drei Phosphorgruppen koordinieren, werden laut Literaturangaben zwei oder drei NC-Streckschwingungen beobachtet, die in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechenden Schwingungen des [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]<sup>2+</sup>-Komplexes (**9**-BF<sub>4</sub>) lokalisiert sind.<sup>[332,336]</sup> Eine genauere Beschreibung bzw. eine Erklärung zur Anzahl dieser Banden ist jedoch nicht gegeben.



**Abbildung 4.16:** Oben: IR-Spektrum von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9**-BF<sub>4</sub>). Unten: Raman-Spektrum von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9**-BF<sub>4</sub>). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 10 multipliziert. Rechts: Schematische Darstellung der A'(1)-, A''- und A'(2)-Schwingungen.

Grundsätzlich ist die Intensität aller drei Banden im IR-Spektrum sehr gering, wobei die erste A'-Schwingung (2312 cm<sup>-1</sup>) sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum die geringste Intensität aufweist. Aus diesem Grund kann die faciale Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) auch anhand der Schwingungsspektroskopie bestätigt werden. Bei einer meridionalen Koordination des Liganden **1** würde der Komplex eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweisen und die erste A<sub>1</sub>-Schwingung würde im Raman-Spektrum die höchste Intensität zeigen (Kapitel 7). Die zweite Schwingung, die A''-Schwingung, ist

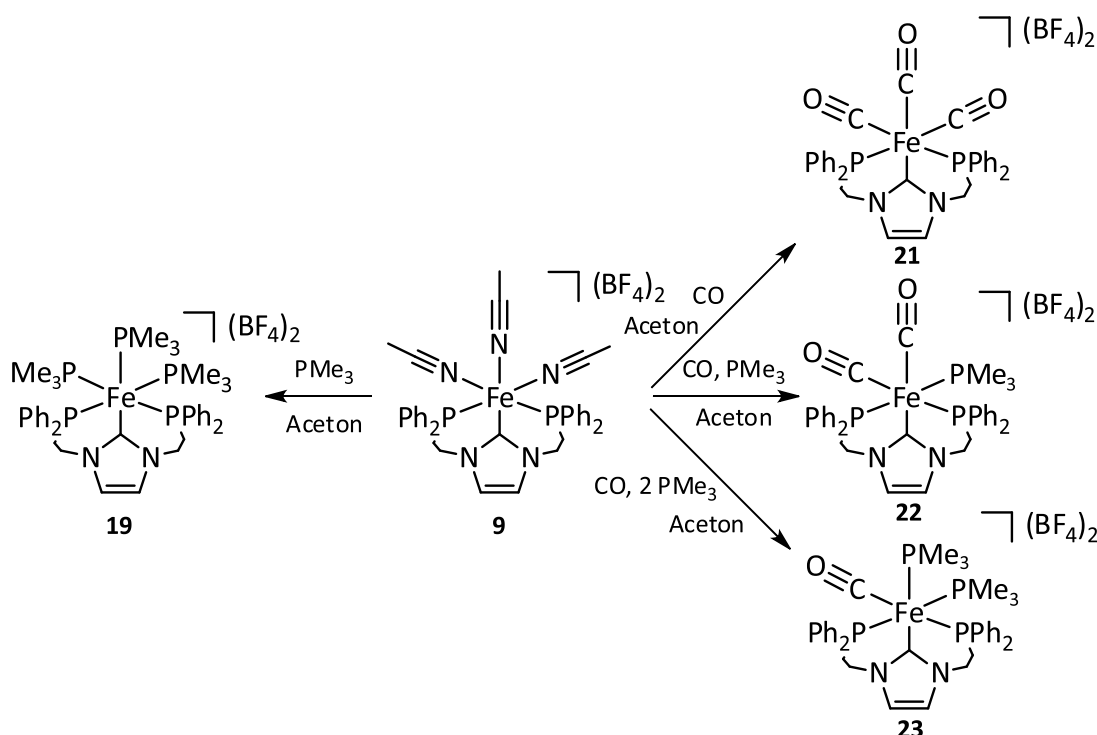


bei 2282 cm<sup>-1</sup> im IR- und im Raman-Spektrum zu erkennen und weist im Raman-Spektrum die höchste Intensität auf. Die Lage dieser beiden Schwingungen stimmt sehr gut mit den publizierten Daten für facial koordinierte Fe(II)-Trisacetonitrilkomplexe überein.<sup>[332,336]</sup> Die dritte Schwingung, die A'(2)-Schwingung, ist bei 2207 cm<sup>-1</sup> als intensivste NC-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum lokalisiert. Im Raman-Spektrum weist diese Schwingung ebenfalls eine deutlich höhere Intensität als die A'(1)-Schwingung auf. Ein derartiges Intensitätsverhältnis kann ebenfalls in facial koordinierten Mo(0)-Tricarbonylkomplexen mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) beobachtet werden.<sup>[167,334]</sup> Aufgrund der höheren Symmetrie (C<sub>3v</sub>) der literaturbekannten, facial koordinierten Fe(II)-Komplexe mit Tripodliganden wird eine derartige dritte Bande in der Regel nicht erkennbar.<sup>[332,336]</sup>

Der Komplex [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) konnte somit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Anhand der NMR-Spektroskopie wurde deutlich, dass zusätzlich nicht-koordinierter Im-PCP<sup>Ph</sup>-HCl-Ligand (**1**·HCl) im Produkt enthalten ist. Die faciale Koordination des Liganden **1** an das Eisen(II)-Zentrum konnte anhand von Schwingungsspektroskopie bestätigt werden.

#### 4.1.4. Derivatisierung von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)]<sup>2+</sup>

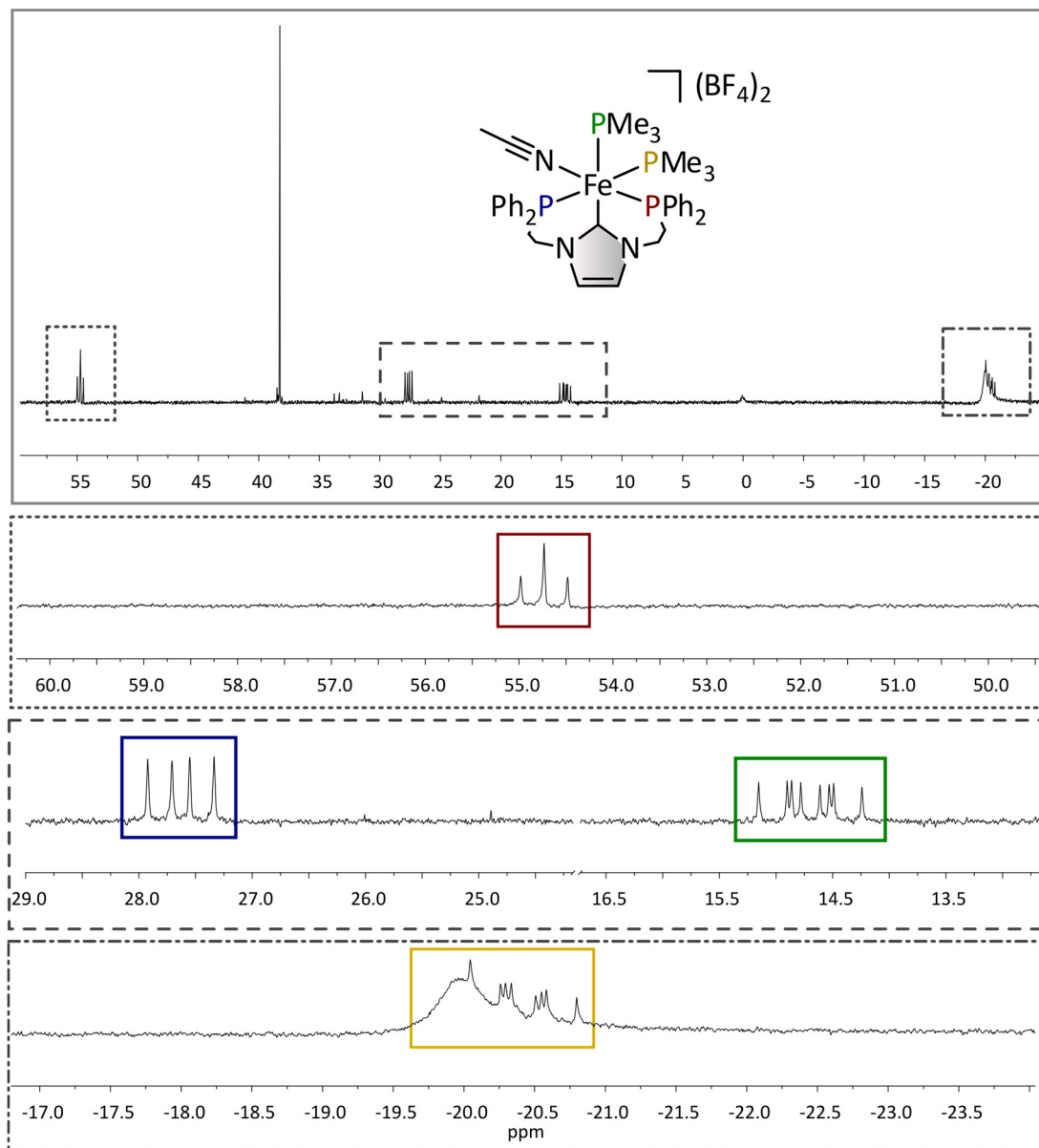
Der zuvor synthetisierte [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komplex (**9-BF<sub>4</sub>**) sollte im Folgenden derivatisiert werden, um die Reaktivität des Komplexes zu untersuchen. Hierfür sollten die Acetonitrilliganden gegen PMe<sub>3</sub>- bzw. gegen Carbonylliganden ausgetauscht werden (Abbildung 4.17).



**Abbildung 4.17:** Derivatisierung des Komplexes [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) mittels PMe<sub>3</sub> und CO.

Zunächst wurde der  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ -Komplex (**9-BF<sub>4</sub>**) in Aceton mit einem leichten Überschuss an  $\text{PMe}_3$  (3.5 Äq.) versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ether versetzt. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Der in Abbildung 4.17 dargestellte Pentaphosphinkomplex  $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]^{2+}$  (**19**) würde aufgrund seiner facialen Geometrie ein AA'XX'M-Aufspaltungsmuster im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen. Bei einer meridionalen Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) müssten sowohl für die beiden Diphenylphosphin- als auch für die äquatorialen  $\text{PMe}_3$ -Gruppen ein Signal mit einer td-oder dt-Struktur erkennbar werden. Für das äquatoriale Monophosphin würde ein Triplett vom Triplett erwartet werden.

Anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums in Abbildung 4.18 wird deutlich, dass keine dieser beiden Signalstrukturen erhalten wurde. Das intensive Singulett bei 39.8 ppm ist auf den Eduktkomplex **9-BF<sub>4</sub>** zurückzuführen. Weiterhin werden vier Signale mit einem Aufspaltungsmuster sichtbar, denen aufgrund ihres Integralverhältnisses jeweils ein  $^{31}\text{P}$ -Kern zugeordnet werden kann. Folglich kann der entstandene Komplex keine Penta- sondern lediglich eine Tetraphosphinumgebung aufweisen. Die Struktur dieses Komplexes, welche sich aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergibt, ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Basierend auf dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) wurden zwei Acetonitrilliganden gegen zwei Monophosphine ausgetauscht, sodass der Komplex *fac-cis*- $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeCN})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**20**), in dem die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden *cis*-ständig zueinander sind, entstanden ist. Der  $^{31}\text{P}$ -Kern der Diphenylphosphingruppe, welche sich in *trans*-Position zu einem Acetonitrilliganden befindet, ergibt ein Signal mit einer Pseudotriplettstruktur bei 54.7 ppm. Aufgrund der gleichen *cis*-Kopplung dieses  $^{31}\text{P}$ -Kerns zu den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen der Monophosphine von 40.5 Hz erscheint dieses Signal nicht erwartungsgemäß als Dublett vom Dublett sondern als Triplett. Das Signal bei 27.5 ppm, welches dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des anderen Phosphindonors zugeordnet wird, spaltet hingegen zu einem Dublett vom Dublett auf. Die *trans*-Kopplung zwischen dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des Diphenylphosphins und dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des äquatorialen  $\text{PMe}_3$ -Liganden ist mit 60.0 Hz größer als die *cis*-Kopplung zum axialen Monophosphin mit 34.7 Hz. Die  $^{31}\text{P}$ -Kerne des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) zeigen keine Kopplung bzw. eine so kleine Kopplung untereinander, dass diese nicht aufgelöst werden kann. Der  $^{31}\text{P}$ -Kern des äquatorialen Monophosphins ergibt ein Signal mit einer ddd-Struktur bei 14.7 ppm. Die Kopplungen zu den  $^{31}\text{P}$ -Kernen der Diphenylphosphingruppen mit den dazugehörigen Konstanten sind bereits beschrieben worden (s. o.). Die  $^{31}\text{P}$ -Kerne der beiden *cis*-ständigen Monophosphine koppeln mit einer Kopplungskonstante von 46.9 Hz. Das ddd-Signal bei -20.4 ppm mit den beschriebenen Kopplungskonstanten kann folglich auf den  $^{31}\text{P}$ -Kern des axialen  $\text{PMe}_3$ -Liganden zurückzuführen sein. Das breite Singulett in diesem Bereich (-20.0 ppm) ist dem unkoordinierten Im-PCP<sup>Ph</sup>-HCl-Liganden (**1**·HCl) zuzuordnen.



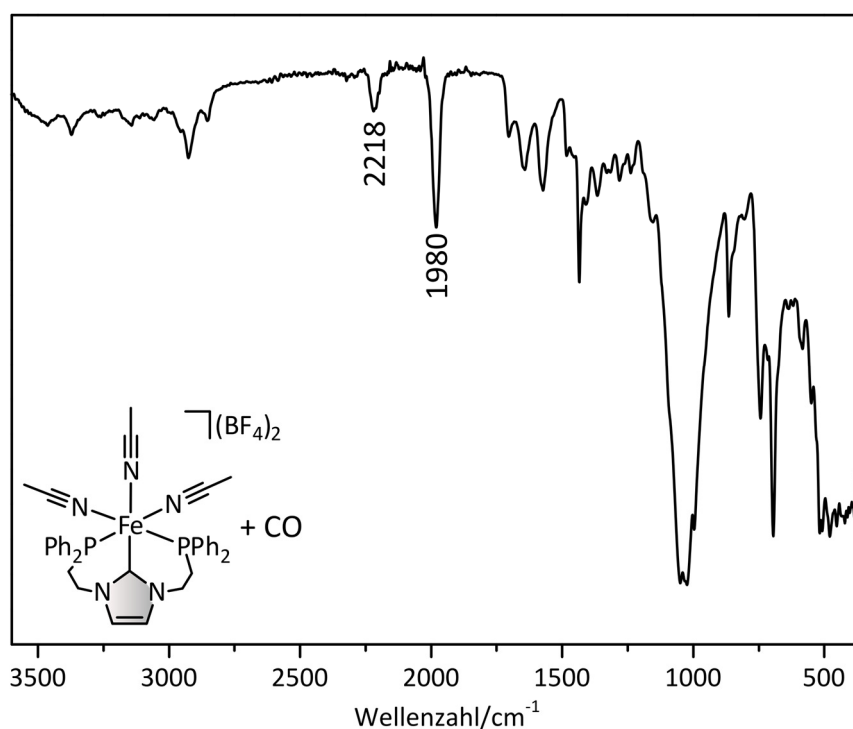
**Abbildung 4.18:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**) aufgenommen in THF-d<sub>8</sub>. Das Signal bei 39.8 ppm kann dem Eduktkomplex [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum des Produktes wird lediglich eine sehr schwache Bande im Bereich um 2200 cm<sup>-1</sup> erkennbar, die einer NC-Schwingung von koordiniertem Acetonitril zugeordnet werden kann. Da im Produkt ebenfalls der Trisacetonitrilkomplex [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) vorhanden ist, können keine genaueren Aussagen über die Existenz dieser Bande getroffen werden.

Der Komplex [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) konnte derivatisiert werden, indem zwei Acetonitril- gegen PMe<sub>3</sub>-Liganden ausgetauscht wurden. Allerdings war es nicht möglich, alle drei MeCN-

Liganden zu substituieren, sodass gezeigt werden konnte, dass diese Liganden relativ stark an das Fe(II)-Zentrum binden.

In weiteren Experimenten wurde versucht, die Acetonitrilliganden gegen Carbonylliganden zu substituieren (Abbildung 4.17). Hierfür wurde der Komplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) in Aceton über Nacht unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde Ether hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde schwingungs- und NMR-spektroskopisch untersucht. Im IR-Spektrum des Produktes ist eine relativ intensive CO-Bande bei  $1980\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert (Abbildung 4.19). Weiterhin wird eine weniger intensive Bande bei  $2218\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die koordiniertem Acetonitril zugeordnet werden kann. Anhand des Schwingungsspektrums wird folglich deutlich, dass die Acetonitrilliganden lediglich zum Teil gegen CO substituiert wurden.



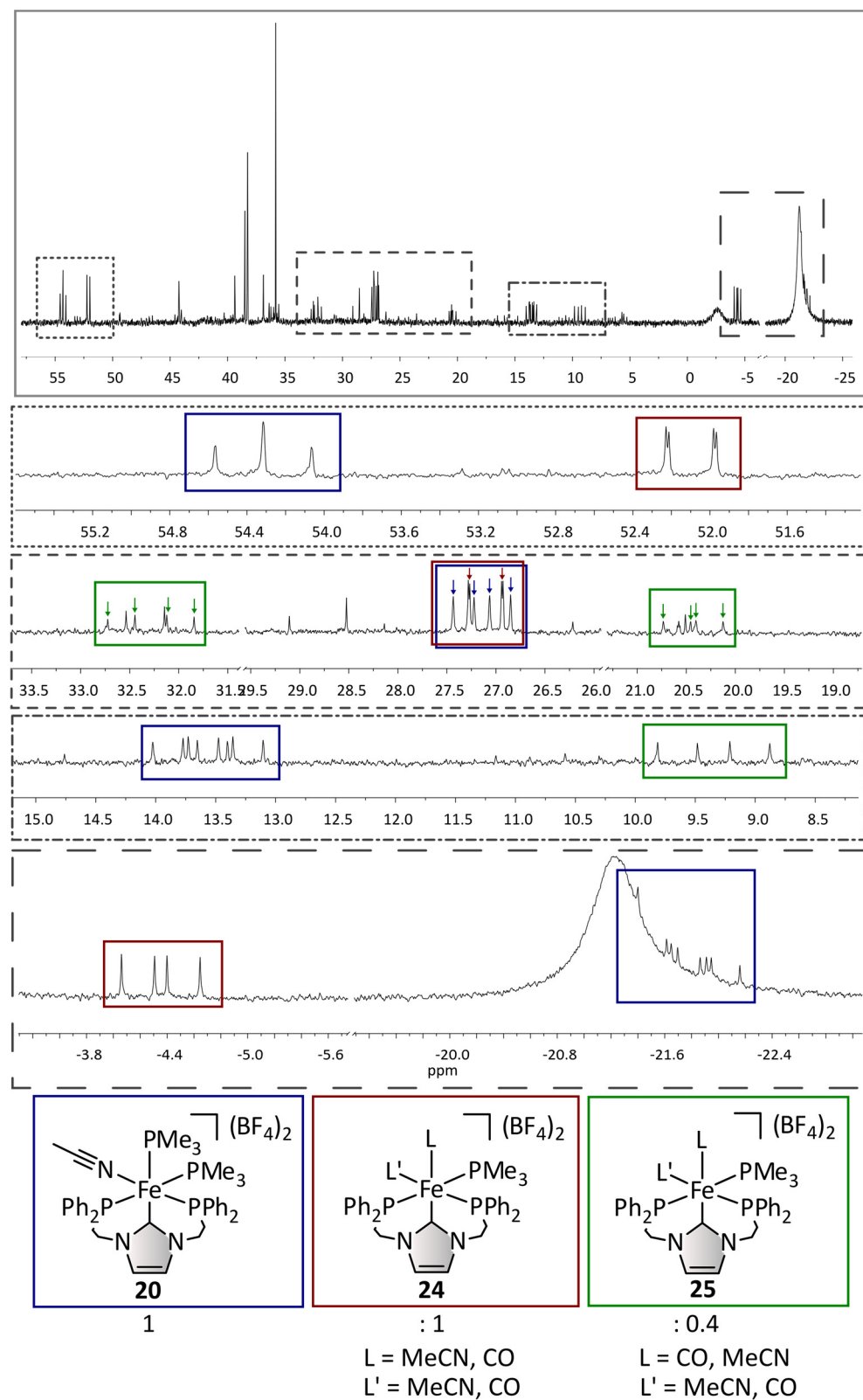
**Abbildung 4.19:** IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO.

Eine genaue NMR-spektroskopische Charakterisierung des Produktes konnte nicht durchgeführt werden, da dieses überraschenderweise einen starken Paramagnetismus zeigt. Aufgrund der starken  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeit der CO-Liganden, der damit zusammenhängenden großen Ligandenfeldaufspaltung und des Diamagnetismus des Eduktkomplexes ist dieses Ergebnis fragwürdig. Um genauere Einblicke in eine mögliche Struktur eines Eisen(II)-Carbonylkomplexes zu bekommen, wurde die Reaktion unter Zugabe eines Äquivalents  $\text{PMe}_3$  wiederholt, da sich herausstellte, dass die Acetonitrilliganden von  $\text{PMe}_3$  (zum Teil) ausgetauscht werden können. Das Produkt wurde wiederum mit-

tels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums wird deutlich, dass neben verschiedenen Komplexen vermutlich ebenfalls Zersetzungsprodukte in der Produktmischung vorhanden sind. Eines der Singulett zwischen 35 ppm und 40 ppm deutet auf den Trisacetonitrilkomplex **9**-BF<sub>4</sub> hin, sodass dieser folglich nicht vollständig umgesetzt wurde. Es können drei Fe(II)-Komplexe identifiziert werden, deren Acetonitrilliganden zum Teil ausgetauscht wurden. Interessanterweise ist analog zur Reaktion von **9**-BF<sub>4</sub> mit drei Äquivalenten PMe<sub>3</sub> wiederum der *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komplex (**20**) entstanden. Die dazugehörigen Signale sind in Abbildung 4.20 blau gekennzeichnet und werden an dieser Stelle nicht erneut diskutiert (s. o.).

Im gleichen Verhältnis ist ein weiterer Komplex **24** entstanden, in dem ein Acetonitril gegen einen PMe<sub>3</sub>-Coliganden ausgetauscht wurde (Abbildung 4.20, rot). Dieser bindet in der äquatorialen Ebene an das Eisen(II)-Zentrum. Das Signal mit einer dd-Struktur bei 52.1 ppm wird dem <sup>31</sup>P-Kern der Diphenylphosphingruppe, welche *cis*-ständig zu PMe<sub>3</sub> ist, zugeordnet. Die dazugehörige *cis*-Kopplung beträgt 39.9 Hz und ist vergleichbar mit der entsprechenden Kopplung im Komplex *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**). Die zusätzliche Kopplungskonstante von 2.4 Hz resultiert aus der Kopplung der beiden magnetisch inäquivalenten <sup>31</sup>P-Kerne der Diphenylphosphingruppen untereinander. Im Komplex *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**) wird diese sehr geringe Kopplung vermutlich nicht aufgelöst. Das Signal des <sup>31</sup>P-Kerns des anderen Diphenylphosphinrestes erscheint als Dublett vom Dublett bei 27.1 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen diesem <sup>31</sup>P-Kern und dem des PMe<sub>3</sub>-Liganden beträgt 55.0 Hz und ist somit geringfügig kleiner als die entsprechende Kopplung in *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**) (60.0 Hz). Bei -4.4 ppm ist das Dublett vom Dublett, welches auf den äquatorial koordinierenden PMe<sub>3</sub>-Liganden zurückzuführen ist, zu erkennen. Da viele verschiedene Produkte entstanden sind, ist die Intensität der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu gering, sodass keine Aussagen über mögliche koordinierende CO-Liganden im eben diskutierten Produkt getroffen werden können. Folglich kann die Identität der zusätzlichen zwei Liganden im genannten Produkt **24** nicht eindeutig geklärt werden. So könnten entweder zwei Acetonitrilliganden, ein Acetonitril- und ein CO-Ligand oder zwei CO-Liganden koordiniert sein. Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung des Signals für den <sup>31</sup>P-Kern des Diphenylphosphins *cis*-ständig zum äquatorialen PMe<sub>3</sub> in *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**) und in Komplex **24** kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Acetonitrilligand *trans*-ständig zur erwähnten Diphenylphosphingruppe koordiniert ist. Als axialer Ligand kann entweder MeCN oder CO koordinieren, sodass der Komplex *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(MeCN)(L)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**24**) (L = MeCN oder CO) erhalten wurde.

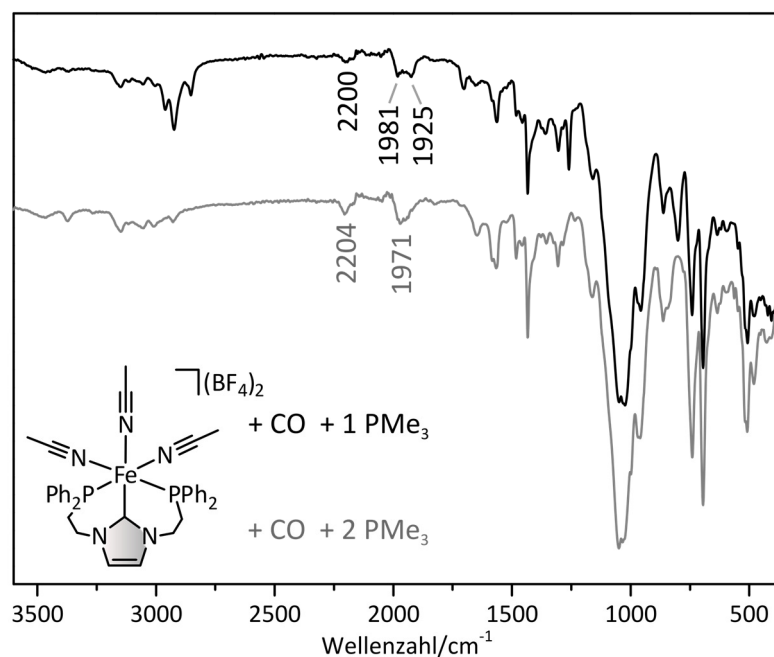
In Abbildung 4.20 sind in grün weitere Signale gekennzeichnet, die einem Eisenkomplex mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) zuzuordnen sind.



**Abbildung 4.20:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und einem Äquivalent  $\text{PMe}_3$  aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Das Produktverhältnis ist angegeben.

Dieser Komplex **25** weist eine ähnliche Struktur wie *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(MeCN)(L)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**24**) auf. Wiederum koordiniert der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) facial an das Eisen(II)-Zentrum. Ein weiteres Monophosphin PMe<sub>3</sub>, welches ein Dublett vom Dublett bei 9.35 ppm ergibt, ist in der äquatorialen Ebene gebunden. Die *trans*-Kopplung zwischen dem <sup>31</sup>P-Kern von PMe<sub>3</sub> und dem <sup>31</sup>P-Kern des entsprechenden Diphenylphosphins beträgt 97.6 Hz und ist somit deutlich größer als in den anderen beiden Komplexen **20** und **24**. Auch die *cis*-Kopplung zwischen dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins und dem <sup>31</sup>P-Kern des anderen Diphenylphosphins ist mit 53.8 Hz größer als die selbige Kopplung in Komplex **20** und **24**. Weiterhin auffällig ist, dass die Signale der beiden <sup>31</sup>P-Kerne der Diphenylphosphingruppen im Vergleich zu Komplex **20** und **24** verschoben sind: Diese liegen bei 32.3 ppm und 20.4 ppm, wobei ersteres dem <sup>31</sup>P-Kern der Diphenylphosphingruppe *trans*-ständig zum PMe<sub>3</sub> entspricht. Die Kopplung dieser beiden Kerne der PPh<sub>2</sub>-Donoren untereinander ist mit 44.9 ppm deutlich größer als in **20** und **24** und liegt in der Größenordnung einer erwarteten *cis*-Kopplung. Wiederrum kann nicht eindeutig festgestellt werden, welche zusätzlichen zwei Liganden an das Eisen koordinieren. Da sich die chemische Verschiebung der Signale und auch die Kopplungskonstanten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum allerdings deutlich von denen der Komplexe **20** und **24** unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass mindestens ein Carbonylligand an das Eisenzentrum koordiniert, sodass der Komplex *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(CO)(L)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25**) (L = CO, MeCN) erhalten wird.

Das in Abbildung 4.21 in schwarz gezeigte IR-Spektrum bestätigt die Koordination von CO an das Eisenzentrum.



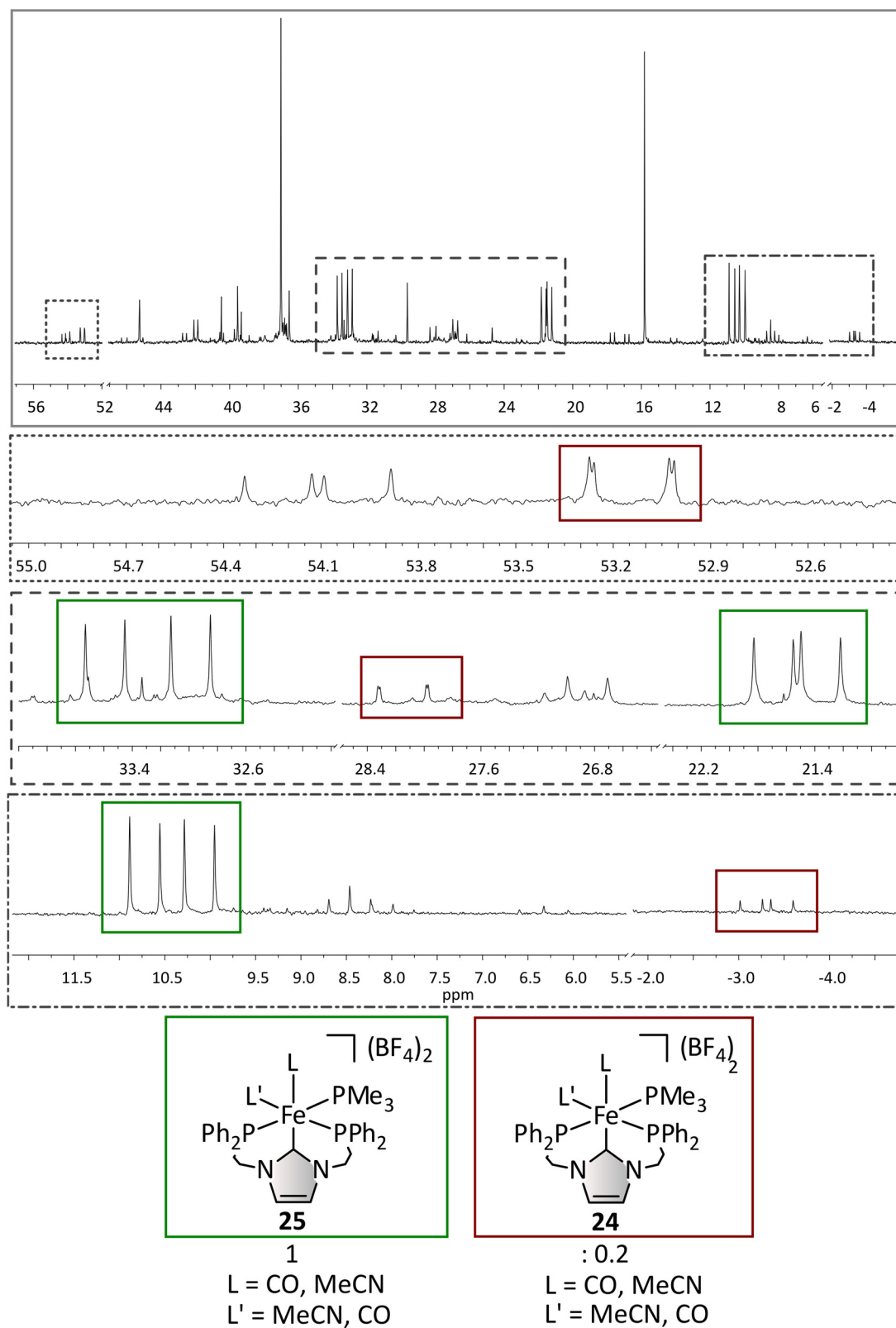
**Abbildung 4.21:** Schwarz: IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und einem Äquivalent PMe<sub>3</sub>. Grau: IR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und zwei Äquivalenten PMe<sub>3</sub>.

Im Bereich von  $1981\text{ cm}^{-1}$  und  $1925\text{ cm}^{-1}$  sind Banden zu erkennen, die der CO-Streckschwingung zuzuordnen sind. Aufgrund der geringen Intensität dieser Banden zeigt sich erneut, dass der *fac-cis*- $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeCN})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$ -Komplex (**20**), welcher kein CO bindet, das Hauptprodukt der Reaktion ist. Da nicht eindeutig ist, ob bzw. wie viele CO-Liganden der Komplex *fac*- $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{MeCN})(\text{L})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**24**) bzw. *fac*- $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{CO})(\text{L})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**25**) (L = MeCN, CO) bindet, können die CO-Banden im IR-Spektrum nicht weiter zugeordnet werden. Anhand der wenig intensiven Bande bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  ist wiederum bestätigt, dass ebenfalls koordiniertes Acetonitril im Produkt vorliegt.

Das zweite IR-Spektrum, welches in Abbildung 4.21 in grau dargestellt ist, resultiert aus dem Produkt der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  unter CO-Atmosphäre in Aceton. Die Bande der NC-Streckschwingung bei  $2204\text{ cm}^{-1}$  sowie die Bande bei  $1971\text{ cm}^{-1}$  verdeutlichen, dass sowohl koordiniertes MeCN als auch koordiniertes CO im Produkt vorliegen. Die Intensitäten der Banden sind wiederum sehr gering und auch die breite Bandenstruktur verhindert eine genauere Interpretation der Schwingungsbanden.

Um die Struktur möglicher Komplexe in diesem Produkt aufklären zu können, wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Zunächst fallen die beiden Singulets bei 37.0 ppm und 15.8 ppm auf, wobei letzteres keinem Produkt zugeordnet werden kann. Ersteres ist auf den Eduktkomplex  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]^{2+}$  (**9-BF<sub>4</sub>**) zurückzuführen. Weiterhin wird deutlich, dass auch während dieser Reaktion viele verschiedene (Zersetzungs-)Produkte entstanden sind, die nicht näher charakterisiert werden können. Bei 33.3 ppm, 21.5 ppm und 10.4 ppm kann ein Signalset erkannt werden, welches dem Signalset in Abbildung 4.20 in grün (Umsetzung  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit einem Äq.  $\text{PMe}_3$  und CO) entspricht. Dieses stellt das Hauptprodukt **25** der entstandenen Komplexe dar. Eine Diskussion der Kopplungskonstanten wurde bereits durchgeführt und wird an dieser Stelle nicht wiederholt (s. o.). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist im Bereich über 200 ppm, bei 207.0 ppm, ein Signal lokalisiert, welches die Koordination von CO an das Eisenzentrum bestätigt. Da sich anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums herausstellte, dass der  $\text{PMe}_3$ -Coligand äquatorial koordinieren muss, müssten zwei koordinierende CO-Liganden in axialer und äquatorialer Position zwei unterschiedliche Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergeben. Da jedoch nur eines beobachtet werden kann, ist vermutlich nur ein CO-Ligand im Hauptprodukt **25** erhalten. Ob dieser Ligand axial oder meridional koordiniert, kann nicht geklärt werden, da ein mögliches Kopplungsmuster des Signals bei 207.0 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der geringen Intensität nicht aufgelöst werden kann. Zusammengefasst koordiniert im entstandenen Komplex folglich der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**), ein  $\text{PMe}_3$  in der äquatorialen Ebene, ein Acetonitril- und ein CO-Ligand, sodass sich das Produkt *fac*- $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**25**) ergibt.





**Abbildung 4.22:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_3$  aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Das Produktverhältnis ist angegeben.

Dieser Komplex entspricht dem Komplex *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(CO)(L)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25**), dessen Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in Abbildung 4.20 in grün gekennzeichnet sind. Als Konsequenz dieser Struktur kann nun davon ausgegangen werden, dass in Komplex *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(MeCN)(L)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**24**) (Abbildung 4.20, rot) zwei Acetonitrilliganden gebunden sind und kein CO-Ligand koordiniert, sodass sich der Komplex *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**24**) ergibt (s. o.). Dieser Komplex **24** ist während der Umsetzung von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) mit zwei Äquivalenten PMe<sub>3</sub> unter CO-Atmosphäre ebenfalls entstanden (Abbildung 4.22, rot). Interessanterweise scheint der Komplex *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**), in dem zwei PMe<sub>3</sub>-Liganden und ein Acetonitrilligand koordinieren, nicht entstanden zu sein.

Die Derivatisierung des Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplexes **9-BF<sub>4</sub>** mit dem Monophosphin PMe<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub>- bzw. CO-Atmosphäre brachte zwar neue Eisenkomplexe mit PMe<sub>3</sub>- und CO-Liganden hervor, jedoch stellte sich heraus, dass das koordinierte Acetonitril nicht vollständig ausgetauscht werden konnte. Eine Koordination von N<sub>2</sub> konnte grundsätzlich nicht beobachtet werden. Aus genannten Gründen ist der Komplex [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) kein geeigneter Präkursor für die Synthese von Eisen(II)-Distickstoffkomplexen.

## 4.2. Zusammenfassung und Ausblick

Die Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**), welcher von LEE *et al.* erstmalig synthetisiert wurde,<sup>[271]</sup> an ein Eisen(II)-Zentrum wurde untersucht. Dieser Ligand **1**, koordiniert an Mo(0), wies eine hohe  $\sigma$ -Donor- und fehlende  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit auf, sodass sehr viel Elektronendichte auf dem Molybdänzentrum zu einer starken Aktivierung eines gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden führte.<sup>[167,168]</sup> Diese hohe  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) sollte dazu genutzt werden, einen an ein Fe(II)-Zentrum gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden stärker als in Eisensystemen mit PNP<sup>Ph</sup>-Liganden zu aktivieren.<sup>[302,303]</sup>

Die bereits von Dr. F. KLINCKHAMER und Dr. H. BRANDENBURG untersuchte Syntheseroute wurde auf den Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) übertragen (Abbildung 4.3), sodass versucht wurde, den Liganden **1** an Eisen(II)-Halogenidopräkursoren zu koordinieren. Der Ligand **1**·HCl wurde zum einen mittels KO<sup>t</sup>Bu in verschiedenen Lösungsmitteln deprotoniert und anschließend mit FeCl<sub>2</sub>(·1.5 THF), FeBr<sub>2</sub> oder [FeCl(tmeda)]<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub> (**12**) und zum Teil mit dem Monophosphin PMe<sub>3</sub> umgesetzt. Zum anderen wurde die Reaktion mit [Fe(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(thf)] (**14**), welches den Liganden **1**·HCl *in situ* deprotonieren soll, durchgeführt. Auch die Transmetallierung ausgehend von [AgCl(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**11**) mit FeCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub> und FeI<sub>2</sub> wurde untersucht. Es stellte sich heraus, dass keine Syntheseroute zu einem sauberen und definierten Eisen(II)-Komplex mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) führte. Möglicherweise liegt das Problem teilweise in der Deprotonierung des Liganden **1**·HCl, da sich hierbei zusätzlich zu Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) Nebenprodukte bilden. Weiterhin zeigte sich, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) in der Lage ist, zwei Eisenzentren über die Phosphindonoren zu verbrücken, sodass das Carben an keines der Metallzentren bindet. Dieses Verhalten könnte ein weiteres Problem bei der Synthese von Fe(II)-Halogenidokomplexen darstellen. Da diese Komplexe mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) das Ausgangsprodukt für weitere Umsetzungen auf dem Weg zu Eisen(II)-Distickstoffkomplexen darstellten, blieb die Synthese von genannten N<sub>2</sub>-Komplexen (z. B. **6**) erfolglos.

Ein diamagnetischer Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplexes **9**-BF<sub>4</sub> mit dem Liganden **1** wurde zusätzlich synthetisiert, um die Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) an Fe(II) zu untersuchen. Dieser konnte mit einer Verunreinigung des unkoordinierten Liganden **1**·HCl erhalten werden. Anhand von schwingungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigte sich, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) facial an das Fe(II)-Zentrum koordiniert. Ausgehend von diesem [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Komplex (**9**-BF<sub>4</sub>) wurde die Substitution der Acetonitrilliganden gegen PMe<sub>3</sub> und CO untersucht. Auf diese Weise konnten die neuen Komplexe *fac-cis*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**20**), *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**24**) und *fac*-[Fe(PMe<sub>3</sub>)(CO)(MeCN)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25**) erhalten werden, die jedoch stets als Produktmischung vorliegen. Die Acetonitrilliganden konnten nicht vollständig durch das Monophosphin oder CO substituiert werden. Aus diesem Grund dient der Ei-

sen(II)-Trisacetonitrilkomplexes (**9**-BF<sub>4</sub>) nicht als Präkursor für die Synthese von Fe(II)-Distickstoffkomplexen. Das Ziel der Synthese eines Fe(II)-N<sub>2</sub>-Komplexes konnte mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) somit nicht erreicht werden.

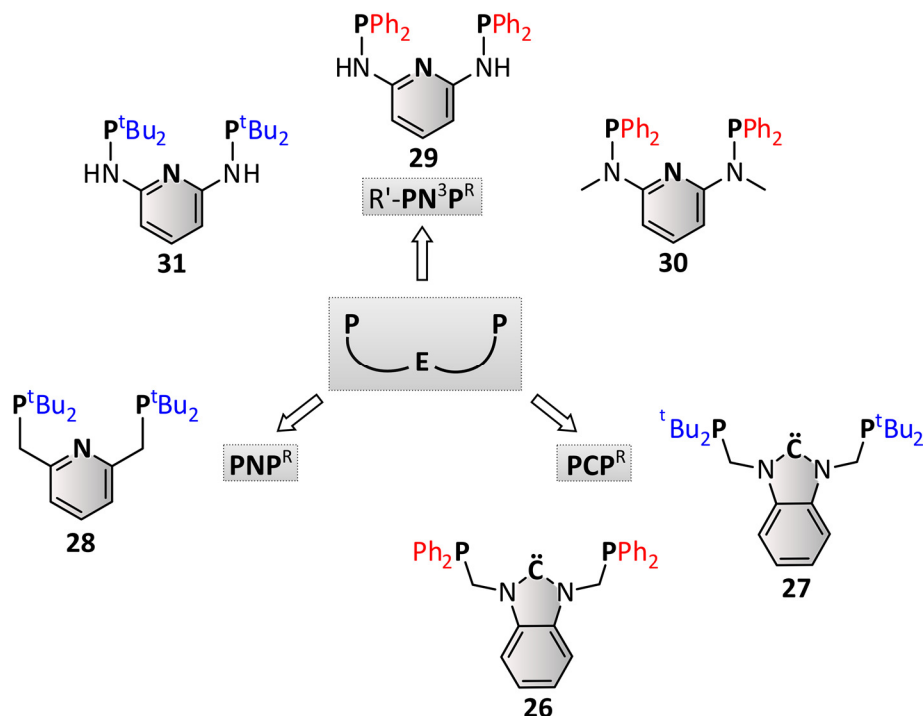
Eine Möglichkeit zur erfolgreichen Synthese derartiger Komplexe mit einem carbenbasierten Liganden ist die Verwendung von weniger flexiblen benzimidazolbasierten PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph (**26**), <sup>t</sup>Bu (**27**)), welche in Kapitel 5.3 vorgestellt werden. Durch die Methylenbrücke zwischen der NHC-Einheit und den Phosphindonoren in diesen Liganden **26** und **27** anstelle der Ethylenbrücke in Im-PCP<sup>Ph</sup> (**1**) ist die Flexibilität des Liganden eingeschränkt. Diese Liganden **26** und **27** können lediglich im meridionalen Koordinationsmodus an das Metall binden, sodass eine mögliche Bildung von Isomeren unterdrückt ist. Die Synthese von Eisen(II)-Komplexen mit diesen PCP<sup>R</sup>-Liganden **26** und **27** wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit jedoch nicht mehr verfolgt.

## 5. MOLYBDÄNSYSTEME BASIEREND AUF PEP-PINCERLIGANDEN ( $E = N_{PY}, C_{NHC}$ )

Im Jahr 2011 konnten NISHIBAYASHI *et al.* den zweikernigen molybdänbasierten Katalysator  $[\{Mo(N_2)_2(PNP^{tBu})\}_2(\mu-N_2)]$  mit einem  $PNP^{tBu}$ -Pincerliganden (**28**) synthetisieren, der molekularen Stickstoff in Ammoniak umwandelt.<sup>[78]</sup> Durch die Substitution der zentralen Pyridineinheit des Pincerliganden durch ein *N*-heterozyklisches Carben konnte die Ausbeute an Ammoniak von 23.2 Äquivalente auf 230 Äquivalente deutlich gesteigert werden.<sup>[78,79]</sup> Die Bildung des zweikernigen Molybdänkomplexes ist abhängig von den Resten an den Phosphingruppen, sodass sich herausstellte, dass die Verwendung von Di-*tert*-butylphosphingruppen im Gegensatz zu Di-*iso*-propyl- oder Diadamantylphosphingruppen notwendig ist, um den  $N_2$ -verbrückten Mo(0)-Komplex zu generieren.<sup>[78]</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass die sterische und elektronische Anpassung eines Pincerliganden (Pyridin vs. Carben, unterschiedliche Reste an den Phosphinen) zu einem effizienten Katalysator für die Stickstofffixierung führt.<sup>[78,79]</sup>

Basierend auf diesen Ergebnissen sollten im Rahmen dieser Doktorarbeit weitere Pincerliganden synthetisiert und ihre mögliche Anwendung in der molybdänbasierten Stickstofffixierung untersucht werden. Hierfür erwiesen sich die  $PN^3P$ -Pincerliganden, die z. T. seit den 1980er Jahren bekannt sind<sup>[337]</sup> und deren Koordination an verschiedene Übergangsmetalle von KIRCHNER *et al.* untersucht wurde, als interessante Systeme (Abbildung 5.1).<sup>[265,266,338,339]</sup> Analog zu dem  $PNP^{tBu}$ -Pincersystem (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.* koordinieren die  $PN^3P$ -Liganden über die Pyridineinheit und zwei Phosphingruppen, deren Reste variiert werden können. Diese Donoratome sind über eine Aminfunktion im Ligandenrückgrat miteinander verbunden. Die Aminfunktion lässt eine Funktionalisierung zu, sodass die Eigenschaften des Liganden unabhängig von den Donoratomen variiert werden können.<sup>[265,266,338]</sup> In Anlehnung an die Liganden von MOCK *et al.*, die ebenfalls eine Aminfunktion im Rückgrat aufweisen, könnten die sekundären bzw. tertiären Amine in den  $R'-PN^3P^R$ -Liganden (**29-31**) ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) einen Einfluss auf die Protonierung des Molybdänkomplexes haben.<sup>[242]</sup> Ein weiterer Vorteil der  $PN^3P$ -Liganden ist eine mögliche Variation der Phosphingruppen. In diesem Zusammenhang sollten die Unterschiede der Pincerliganden **29/30** und **31** mit Diphenylphosphin- und Di-*tert*-butylphosphinresten, koordiniert an Molybdän, untersucht werden. Basierend auf diesen  $PN^3P$ -Liganden **29-31** wurde zusätzlich ein neuer, in 4-Position des Pyridinrings funktionalisierter Li-

gand entwickelt und synthetisiert, welcher Anwendung in der Oberflächenfixierung finden sollte (Kapitel 7). So sollten die Eigenschaften dieser Pincerliganden in Lösung und auf der Oberfläche untersucht werden.



**Abbildung 5.1:** Übersicht der synthetisierten PEP-Pincerliganden (E = N<sub>py</sub>, C<sub>NHC</sub>).

In einem nächsten Schritt sollte das zentrale Donoratom ausgetauscht werden, sodass wiederum in Anlehnung an das PCP<sup>tBu</sup>-System (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[79]</sup> der PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**26**), welcher erstmals von RIEGER *et al.* synthetisiert und an Rhodium und Palladium koordiniert wurde,<sup>[274]</sup> synthetisiert werden sollte (Abbildung 5.1). Die Koordination an Molybdän hinsichtlich der Stickstofffixierung sollte untersucht werden. Die in Abbildung 5.1 gezeigten Liganden PNP<sup>tBu</sup> (**28**) und PCP<sup>tBu</sup> (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* wurden zusätzlich hergestellt, da diese als Vergleichssysteme in Bezug auf die Synthese von Mo-N<sub>2</sub>-Komplexen und auf katalytische Untersuchungen dienen sollten.

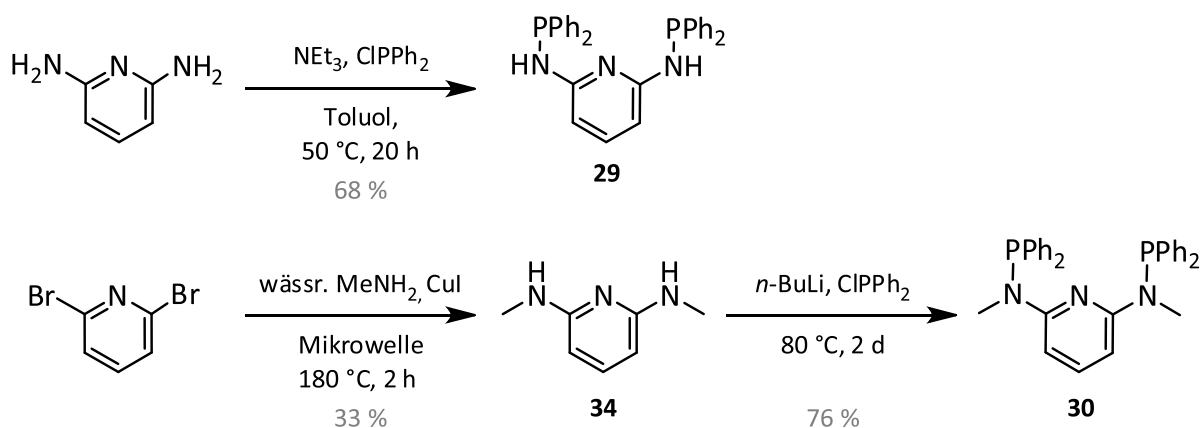
Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse basierend auf den PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden **29-31** wurden bei *European Journal of Inorganic Chemistry* veröffentlicht.<sup>[340]</sup>

## 5.1. $\text{PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe

Zunächst wurden die  $\text{R-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) **29** und **30** synthetisiert und deren Koordination an Molybdän(III) und Molybdän(0) untersucht. Im Rahmen ihrer Bachelorarbeit stellte I. REUTHER den  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**), den entsprechenden  $\text{Mo(0)}$ -Tricarbonyl- **32** und den  $\text{Mo(III)}$ -Trichloridokomplex **33-Cl** her. Erste Versuche wurden unternommen, einen Molybdän(0)- $\text{N}_2$ -Komplex basierend auf dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) zu synthetisieren.<sup>[341]</sup>

### 5.1.1. Ligandensynthese von $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ und $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$

Die Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) sind literaturbekannt und können über eine ein- bzw. zweistufige Synthese hergestellt werden (Abbildung 5.2).<sup>[266,337]</sup> Der  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**29**) wird ausgehend von Diaminopyridin, welches mittels Triethylamin deprotoniert wird, und Chlordiphenylphosphin synthetisiert. Das Produkt **29** wird als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 68 % (Literatur<sup>[337]</sup>: 55 %) erhalten und weist, trotz der Phosphingruppen, eine hohe Stabilität an Luft auf (Abbildung 5.2, oben).



**Abbildung 5.2:** Synthese des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden (**29** und **30**).<sup>[266,337]</sup>

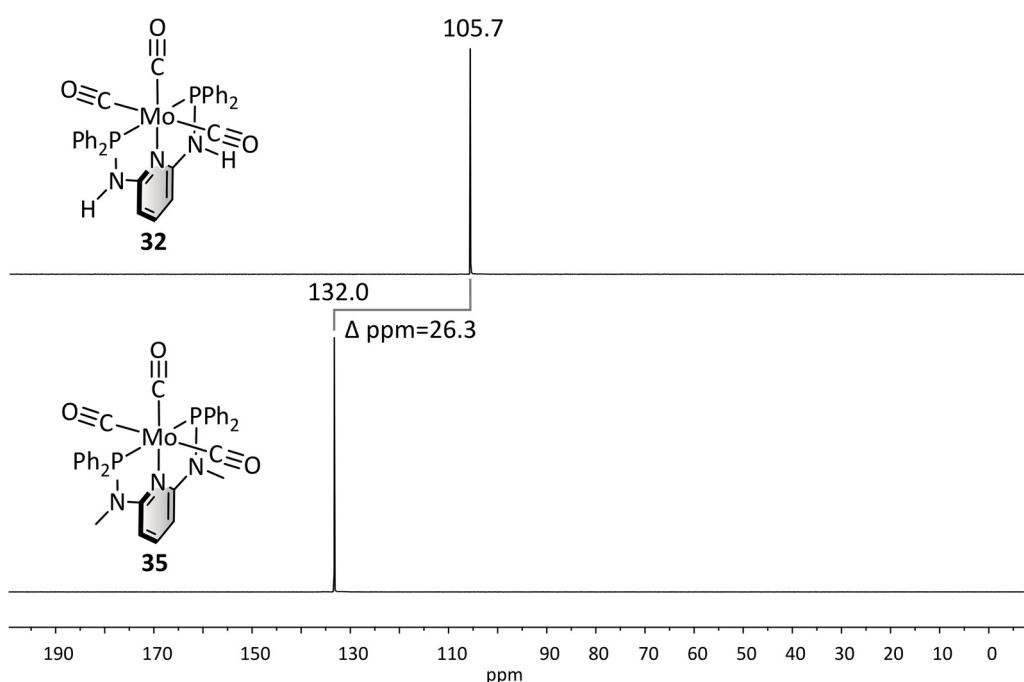
Der  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**30**), der an den Aminen eine Methylgruppe trägt, wird ausgehend von Dibromopyridin hergestellt. Dieses wird zunächst mit einer wässrigen Methylaminlösung und  $\text{CuI}$ , welches als Katalysator dient, in der Mikrowelle bei  $180^\circ\text{C}$  zu  $N,N'$ -Dimethylaminopyridin (**34**) umgesetzt.<sup>[342]</sup> Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur ab  $120^\circ\text{C}$  sukzessive auf  $180^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) erhöht wird, da ansonsten der Druck im Mikrowellenröhrchen zu stark ansteigt. Das Produkt **34** kristallisiert beim Abkühlen aus, sodass nadelförmige, braune Kristalle erhalten werden. Auf eine weitere Aufarbeitung des Filtrats, welches gemäß Literatur weiteres Produkt **34** enthält, wurde

an dieser Stelle verzichtet, sodass die Ausbeute mit 33 % geringer ausfällt als in der Literatur angegeben ist.<sup>[342]</sup> Das erhaltene *N,N'*-Dimethylaminopyridin (**34**) wurde mittels *n*-BuLi deprotoniert und mit Chlordiphenylphosphin zu dem Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**30**) mit einer Ausbeute von 76 % (Literatur<sup>[266]</sup>: 54 %) umgesetzt.<sup>[266]</sup>

### 5.1.2. Mo(0)-CO-Komplexe mit H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>- und Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Pincerliganden

Die beiden Pincerliganden H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**) und Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**30**) wurden zunächst an Molybdän(0) koordiniert, sodass die entsprechenden Tricarbonylkomplexe [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**32**) bzw. [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**35**) erhalten wurden. Hierfür wurden **29** bzw. **30** mit dem Präkursor [Mo(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>], welcher *in situ* aus [Mo(CO)<sub>6</sub>] und Acetonitril hergestellt wird, umgesetzt. Die Komplexe **32** und **35** sind literaturbekannt und wurden synthetisiert, um die Schwingungsspektroskopie in Anlehnung an die in Kapitel 7.2 vorgestellten [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>TMS</sup>)] (**36**) bzw. [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>TATA</sup>)] (**37**) Komplexe zu untersuchen, da diese in der Literatur teilweise ungenau beschrieben ist.<sup>[265,266,343]</sup>

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der beiden Komplexe **32** und **35** sind in Abbildung 5.3 gezeigt und bestätigen die Reinheit der Komplexe. Durch die Einführung der Methylgruppen an den Aminen des Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**30**) verschiebt sich das Singulett der beiden <sup>31</sup>P-Kerne um ca. 26 ppm ins Tieffeld.

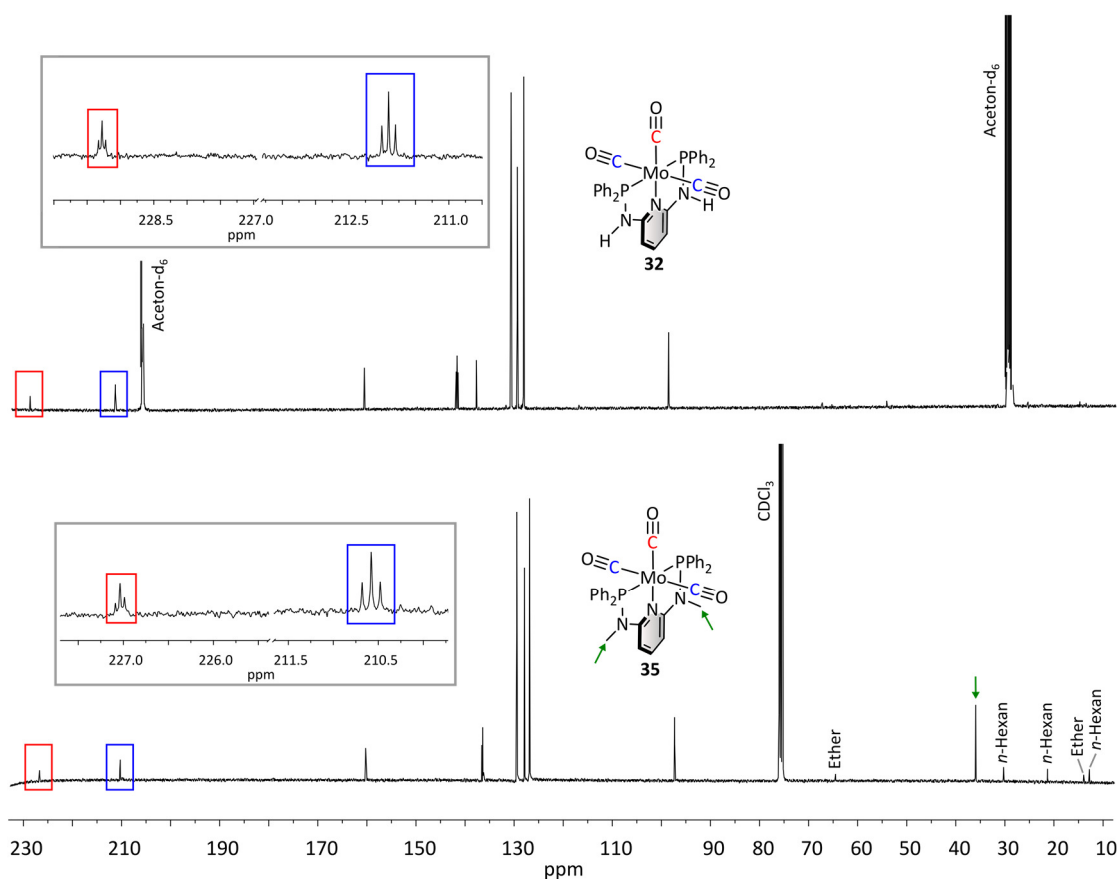


**Abbildung 5.3:** Oben: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**32**) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>. Unten: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**35**) aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>.



Die gemessene chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) stimmt gut mit den Werten, welche von HAUPT *et al.* veröffentlicht wurden, überein.<sup>[337]</sup> Die zu diesem Komplex angegebenen Werte von KIRCHNER *et al.* weichen jedoch um ca. 10 ppm ab (116.2 ppm, keine Angabe zum verwendeten NMR-Lösungsmittel).<sup>[343]</sup> Die Lage des Signals der  $^{31}\text{P}$ -Kerne des synthetisierten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) stimmt mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[343]</sup>

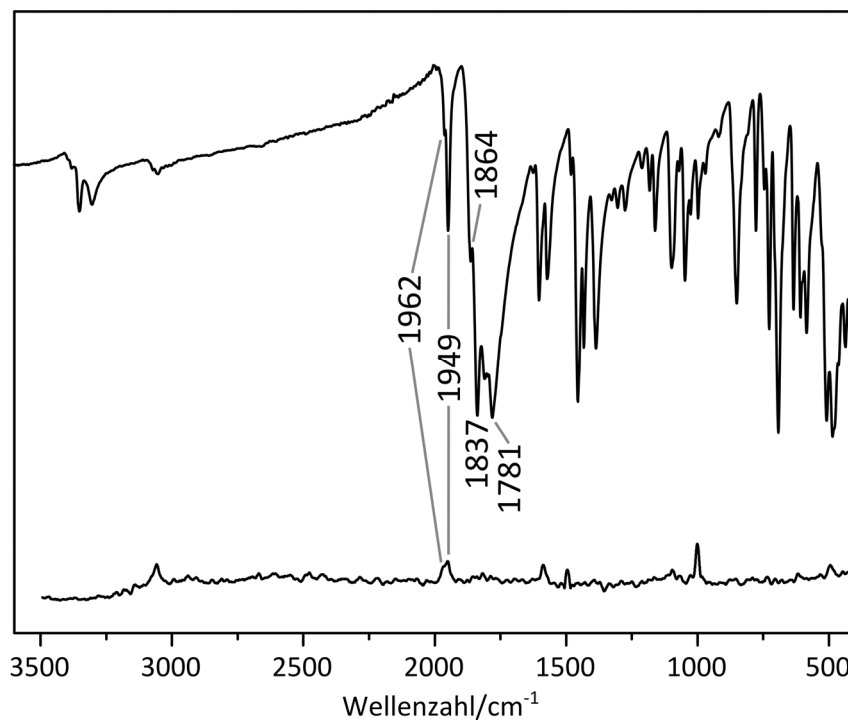
Auch anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird deutlich, dass beide Komplexe **32** und **35**, bis auf ein paar Lösungsmittelverunreinigungen, sauber erhalten wurden (Abbildung 5.4). Die meridionale Koordination der  $\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) **29** und **30** wird durch die Existenz der beiden Signale im Bereich von 210 ppm bis 230 ppm im jeweiligen Spektrum bestätigt. Aufgrund der Kopplung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der CO-Liganden mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen der  $\text{PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden **29** und **30** spalten die Signale zu einem Triplet auf.



**Abbildung 5.4:** Oben:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MoCO}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) (aufgenommen in  $\text{Aceton-d}_6$ ). Unten:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) (aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ ). Vergrößert dargestellt ist die CO-Region.

Die Kopplungskonstante der *cis*-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen ist mit ca. 10 Hz doppelt so groß wie die Kopplungskonstante des *trans*-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kerns mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen (ca. 5 Hz) (Kapitel 7.2). Die *ipso*-, *ortho*- und *meta*- $^{13}\text{C}$ -Kerne der Phenylringe sowie die  $^{13}\text{C}$ -Kerne des Pyridinrings

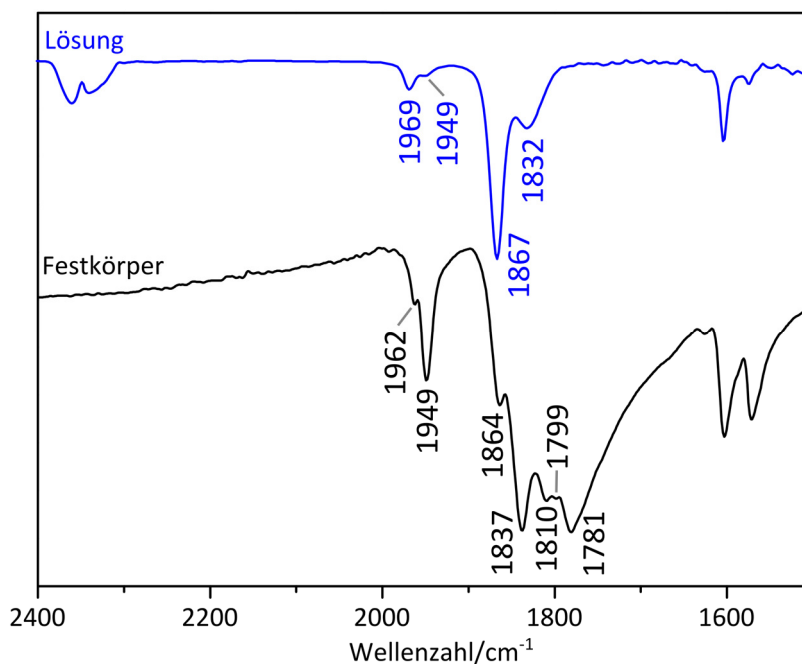
ergeben im Spektrum den X-Teil eines ABX-Signals. Eine Erklärung dieser Signalstruktur sowie eine Möglichkeit, die Kopplungskonstanten abzuschätzen, ist in Kapitel 7.2 gegeben. In der Literatur werden diese Signale ungenau als Triplet<sup>[265]</sup> oder virtuelles Triplet<sup>[343]</sup> bezeichnet. Nachdem die Reinheit der Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) bestätigt wurde, wurden diese in Anlehnung an die in Kapitel 7.2 vorgestellten Komplexe **36** und **37** mittels Schwingungsspektroskopie untersucht. Das IR- und das Raman-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) sind in Abbildung 5.5 gezeigt.



**Abbildung 5.5:** Oben: IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**). Unten: Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 30 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3).

Aufgrund der meridionalen Koordination des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) weist der Komplex **32** eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie auf, sodass die drei CO-Streckschwingungsbanden nach  $\text{A}_1(1)$ ,  $\text{B}_1$  und  $\text{A}_1(2)$  transformieren (Kapitel 7). Jedoch sind im IR-Spektrum des Komplexes **32** eindeutig mehr Banden erkennbar, sodass eine Zuordnung der Banden nicht trivial ist (Abbildung 5.5). Auch der Vergleich mit der Literatur macht deutlich, dass die Angaben zu den jeweiligen Schwingungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) sehr unterschiedlich sind und zum Teil stark voneinander abweichen.<sup>[337,343]</sup> Um dennoch das CO-Schwingungsset, bestehend aus der  $\text{A}_1(1)$ -,  $\text{B}_1$ - und  $\text{A}_1(2)$ -Schwingung, richtig lokalisieren zu können, wurden Flüssig-IR-Spektren aufgenommen, sodass eventuelle Festkörpereffekte unterdrückt werden. Die CO-Region des Flüssig-IR-Spektrums von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**), aufgenommen in

Dichlormethan, ist im Vergleich zum Festkörper-IR-Spektrum von **32** in Abbildung 5.6 gezeigt. Anhand des Flüssig-IR-Spektrums von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) wird erkennbar, dass die erste total-symmetrische  $A_1$ -Schwingung bei  $1969\text{ cm}^{-1}$ , die  $B_1$ -Schwingung als intensive Bande bei  $1867\text{ cm}^{-1}$  und die  $A_1(2)$ -Schwingung bei  $1832\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert sind. Dieses Set der  $A_1(1)$ -,  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen wird ebenfalls im Festkörper-IR-Spektrum von **32** beobachtet, weist hier jedoch im Vergleich zu den anderen vorhandenen Banden eine geringere Intensität auf (vgl.  $A_1(1)$ -Schwingung bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  und  $1949\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 5.6:** Blau: Flüssig-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) aufgenommen in Dichlormethan. Schwarz: Festkörper-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**).

Es wird deutlich, dass im Festkörper weitere CO-Schwingungen vorhanden sind. Ein weiteres Set der genannten drei CO-Schwingungen liegt bei  $1949\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(1)$ ),  $1837\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ) und  $1810\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(2)$ ). Die zweite  $B_1$ -Schwingung überlagert die  $A_1(2)$ -Schwingung des ersten CO-Schwingungssets ( $1832\text{ cm}^{-1}$  im Flüssig-IR-Spektrum). Die zweite  $A_1(1)$ -Schwingung bei  $1949\text{ cm}^{-1}$  wird ebenfalls als wenig intensive Bande im Flüssig-IR-Spektrum erkennbar. Ein Vergleich des IR-Spektrums des Eduktkomplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  mit dem erhaltenen Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) macht deutlich, dass die zusätzlichen Banden nicht auf diesen Präkursorkomplex zurückzuführen sind. Folglich müssen im Festkörper des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) Effekte vorliegen, die Anlass zu mehreren CO-Schwingungen geben. Eine Möglichkeit für einen derartigen Effekt ist die eingeschränkte Rotation der Phenylringe, die dazu führt, dass die Komplexe im Festkörper leicht unter-

schiedlich sind. Weiterhin können die CO-Liganden eine unterschiedliche Umgebung durch intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen, wodurch die CO-Schwingungen ebenfalls unterschiedlich sind.

In der Literatur wird die Beobachtung dieser zusätzlichen CO-Banden wenig diskutiert. HAUPT *et al.* erwähnen zwar eine zusätzliche CO-Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$ , erklären jedoch nicht deren Existenzgrund. KIRCHNER *et al.* geben lediglich die erwarteten drei CO-Schwingungen des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) an, wobei die Zuordnung dieser Banden deutlich von der Beschreibung von HAUPT *et al.* und den vorliegenden experimentellen Daten abweicht (Tabelle 5.1, kursiv). Ein Überblick der CO-Schwingungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) (Literaturwerte und gemessene Werte) ist in Tabelle 5.1 gegeben. Aufgrund der Überlagerung der  $A_1(2)$ -Schwingung im Festkörper-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) (Abbildung 5.6) von anderen CO-Banden kann die genaue Energie dieser Bande nicht definiert werden, sodass diese bei  $\approx 1830\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper-IR-Spektrum erwartet wird.

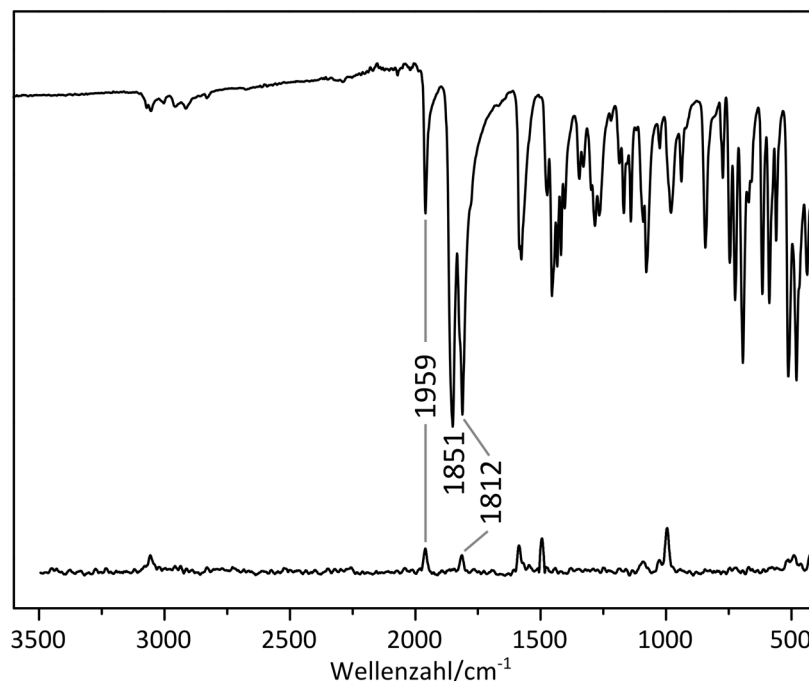
**Tabelle 5.1:** Aufgeführt sind die Energien der CO-Schwingungen des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P})]$  (**32**) wie sie in der Literatur zu finden sind. \*: Synthetisierter Komplex **32** (aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

	$A_1(1)/$ $\text{cm}^{-1}$	$B_1/$ $\text{cm}^{-1}$	$A_1(2)/$ $\text{cm}^{-1}$	weitere Banden/ $\text{cm}^{-1}$	$ B_1-A_1(2) /$ $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})] \cdot 2\text{ THF}^{[337]}$	1970	1868	1818	1780	50
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})] \cdot 2\text{ THF}^{[337]}$ (in DMSO)	1962	1862	1820		42
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]^{[343]}$	1964	1858	1765		93
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )*	1969	1867	1832	1949	34
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]^*$	1962	1864	$\approx 1830$	s. Abbildung 5.6	$\approx 34$

Im Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) (Abbildung 5.5) können lediglich die zwei  $A_1(1)$ -Schwingungen der verschiedenen CO-Schwingungssets beobachtet werden ( $1969\text{ cm}^{-1}$  und  $1949\text{ cm}^{-1}$ ).

Das IR- und Raman-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Wiederum werden aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes die drei CO-Schwingungen, die nach  $A_1(1)$ ,  $B_1$  und  $A_1(2)$  transformieren, im IR-Spektrum erwartet. Die erste  $A_1(1)$ -Schwingung ist im IR- und im Raman-Spektrum bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Die  $B_1$ -Schwingung, bei der die äquatorialen CO-Liganden antisymmetrisch zueinander schwingen, wird aufgrund dieses asymmetrischen Charakters lediglich im IR-Spektrum bei  $1851\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die zweite  $A_1$ -Schwingung ( $A_1(2)$ ), bei der die äquatorialen CO-Liganden symmetrisch schwingen und der axiale CO-Ligand antisymmetrisch schwingt, erscheint sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum bei  $1812\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 5.7). Bei

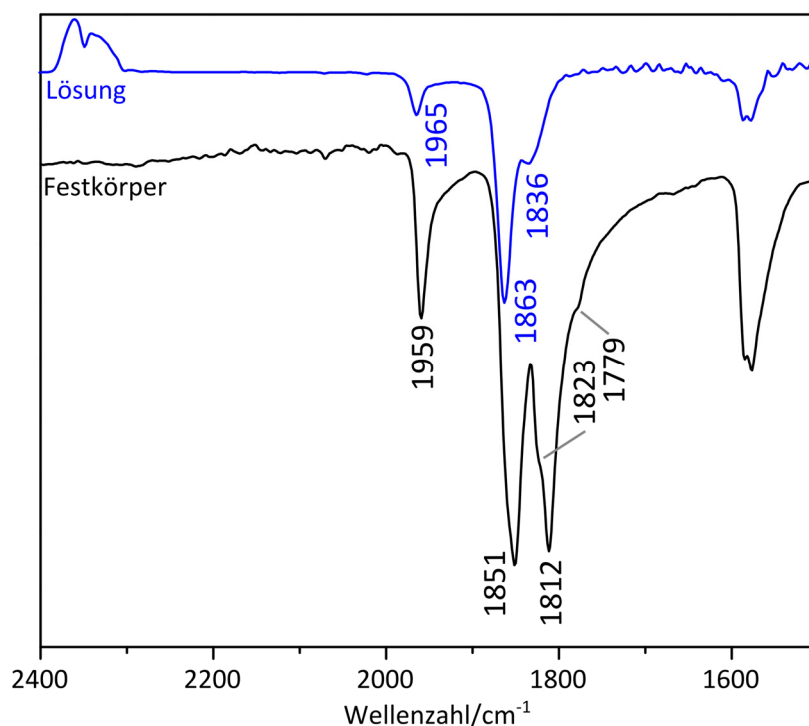
genauerer Betrachtung dieser drei Banden im IR- und Raman-Spektrum fällt jedoch auf, dass die Banden Schultern aufweisen, sodass wiederum mehr als die erwarteten drei CO-Schwingungen in den Spektren beobachtet werden können (vgl.  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**)).



**Abbildung 5.7:** Oben: IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**). Unten: Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 50 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3).

Aus diesem Grund wurden wiederum Flüssig-IR-Spektren des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) in Dichlormethan aufgenommen. Die CO-Region des Flüssig-IR- und des Festkörper-IR-Spektrums sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Im Flüssig-IR-Spektrum sind die drei erwarteten CO-Banden bei leicht höheren Wellenzahlen als im Festkörper-IR-Spektrum ( $1965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1863\text{ cm}^{-1}$  und  $1836\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen (Tabelle 5.2). Die Banden weisen keine weiteren Schultern auf, sodass diese eindeutig als  $A_1(1)$ -,  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingung identifiziert werden können. Im Vergleich zum Festkörper-IR-Spektrum bedeutet diese Zuordnung, dass die  $A_1(1)$ -Schwingung bei  $1959\text{ cm}^{-1}$  und die  $B_1$ -Schwingung bei  $1851\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können. Die Zuordnung der zweiten  $A_1$ -Schwingung ist unter Berücksichtigung des Flüssig-IR-Spektrums nicht mehr so trivial, wie es zunächst schien. Aufgrund der jeweiligen Verschiebung der einzelnen Banden kann nun vermutet werden, dass die  $A_1(2)$ -Schwingung nicht der Bande bei  $1812\text{ cm}^{-1}$  sondern der Schulter bei  $1823\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper-IR-Spektrum zugeordnet werden kann. Auch im Raman-Spektrum wird erkennbar, dass die zweite CO-Bande (Abbildung 5.7) eine Schulter bei höheren Wellenzahlen aufweist. Diese Zuordnung würde bedeuten, dass im Festkörper des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) wiederum Effekte auftreten, die Anlass zu

mehreren (Sets an) CO-Schwingungsbanden geben. Im Flüssig-IR-Spektrum werden diese Effekte aufgrund der geringeren intermolekularen Wechselwirkungen unterdrückt.



**Abbildung 5.8:** Blau: Flüssig-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) aufgenommen in Dichlormethan. Schwarz: Festkörper-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**).

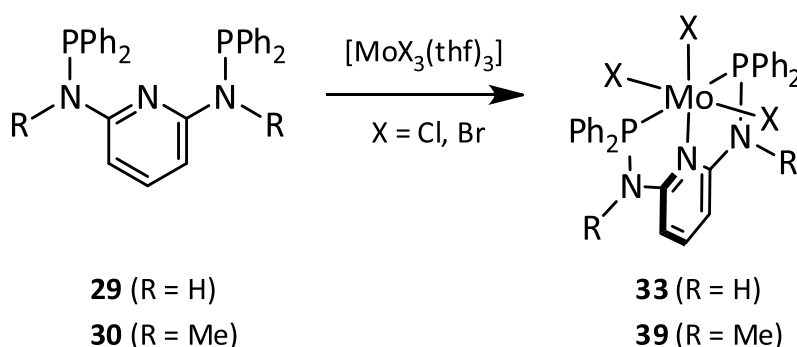
In der Literatur<sup>[266,343]</sup> werden Werte für die Energien der drei CO-Banden des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) angegeben, wobei lediglich die Angabe der  $A_1(1)$ -Schwingung mit den vorliegenden experimentellen Werten übereinstimmt. Die angegebene Lage der  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingung weicht deutlich von den gemessenen Werten ab. Eine Zusammenfassung der Energien der CO-Schwingungen ist in Tabelle 5.2 gegeben.

**Tabelle 5.2:** Aufgeführt sind die Energien der CO-Schwingungen des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) wie sie in der Literatur zu finden sind. \*: Synthetisierter Komplex **35** (aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

	$A_1(1)/$ $\text{cm}^{-1}$	$B_1/$ $\text{cm}^{-1}$	$A_1(2)/$ $\text{cm}^{-1}$	weitere Banden/ $\text{cm}^{-1}$	$ B_1 - A_1(2) /$ $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]^{[266,343]}$	1956	1911	1850		61
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]^*$	1959	1851	1823	1812, 1779	28
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )*	1965	1863	1836		27

5.1.3. Mo(III)-Komplexe mit  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden

Die erhaltenen Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) wurden des Weiteren mit dem  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursor ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (**38**) umgesetzt, um die entsprechenden Mo(III)-Komplexe zu synthetisieren (Abbildung 5.9). Für die Umsetzung wurden verschiedene Reaktionsbedingungen angewendet, wobei sich zunächst herausstellte, dass der  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursor (**38-I**) nicht geeignet ist für die Synthese der jeweiligen Komplexe  $[\text{MoI}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  bzw.  $[\text{MoI}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ . Die erhaltenen Produkte dieser Reaktion wiesen einen zu geringen Iodid- und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt auf. Auch das paramagnetische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass freier Ligand vorliegt, der nicht an den Triiodio-Molybdän(III)-Präkursor koordiniert.

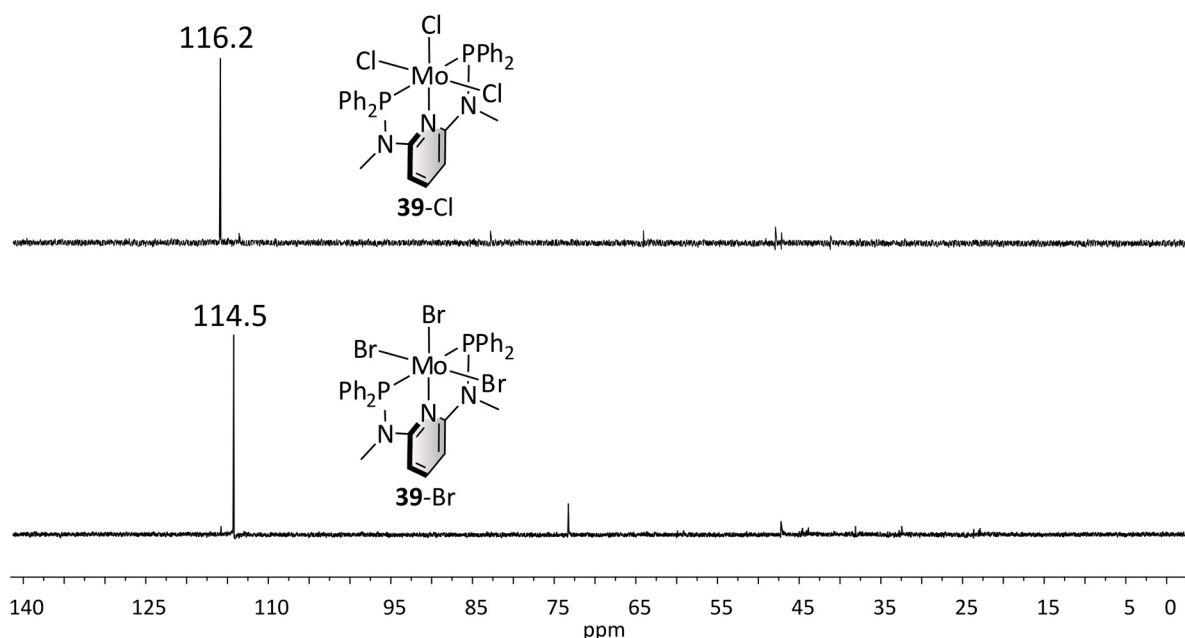


**Abbildung 5.9:** Synthese der Mo(III)- $\text{PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Komplexe (**33**, **39**) ausgehend vom jeweiligen Liganden **29** bzw. **30** und dem  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursor (**38**).

In Anlehnung an die Synthese des  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -Komplexes (**40-Cl**), welcher von NISHIBAYASHI *et al.* veröffentlicht wurde, wurden die Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) mit dem jeweiligen Mo(III)-Präkursor über Nacht bei 50 °C in THF gerührt.<sup>[78,119]</sup> Die Produkte wurden zunächst mittels Elementaranalyse untersucht, wobei sich zeigte, dass die gewünschten Komplexe nicht sauber erhalten wurden. Die Elementar- sowie Halogenidanalysen wichen deutlich vom berechneten Wert der  $[\text{MoCl}_3(\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - (**33-Cl**/ **39-Cl**) bzw.  $[\text{MoBr}_3(\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexe (**33-Br**/ **39-Br**) ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) ab. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung zu den Mo(III)-Stufen **33** und **39** in Toluol bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch, welches aus dem entsprechenden Liganden **29** bzw. **30** und  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$  (**38**) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) besteht, wurde für 4-6 h bei 120 °C und anschließend bei 80 °C bzw. bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die erhaltenen Komplexe  $[\text{MoCl}_3(\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**/ **39-Cl**) und  $[\text{MoBr}_3(\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Br**/ **39-Br**) ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) wurden mittels Schwingungsspektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersucht.

Massenspektrometrische Untersuchungen von **33** und **39** (ESI-MS) lieferten keinen Hinweis auf die Existenz dieser Komplexe. Um zu überprüfen, ob die Komplexe mit der angegebenen Methode nicht

untersucht werden können oder ob diese eventuell nicht hergestellt wurden, wurde der literaturbekannte Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]^{[78]}$  (**40-Cl**) (Kapitel 5.2) ebenfalls massenspektrometrisch untersucht. Auch in diesem Fall konnte die Existenz dieses Komplexes **40** im Massenspektrum nicht nachgewiesen werden. Folglich zeigt sich, dass die  $[\text{MoX}_3(\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexe (**33**, **39**) bzw. der  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -Komplex (**40-Cl**) unter den vorliegenden Bedingungen nicht mittels ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden können. Aus diesem Grund wurde paramagnetische NMR-Spektroskopie durchgeführt, um zu bestätigen, dass die Liganden an das Mo(III)-Zentrum koordinieren. In Abbildung 5.10 sind exemplarisch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) und  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**), die in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen wurden, gezeigt. Durch die Koordination an das Mo(III)-Zentrum sind die Signale der beiden chemisch und magnetisch äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kerne ins Tieffeld verschoben ( $\Delta_{\text{Komplex-Ligand}} \approx 65 \text{ ppm}$ ). Es zeigen sich leichte Verunreinigungen in den Spektren, die sich auch durch die Aufarbeitung der Komplexe **33** und **39** nicht entfernen lassen.

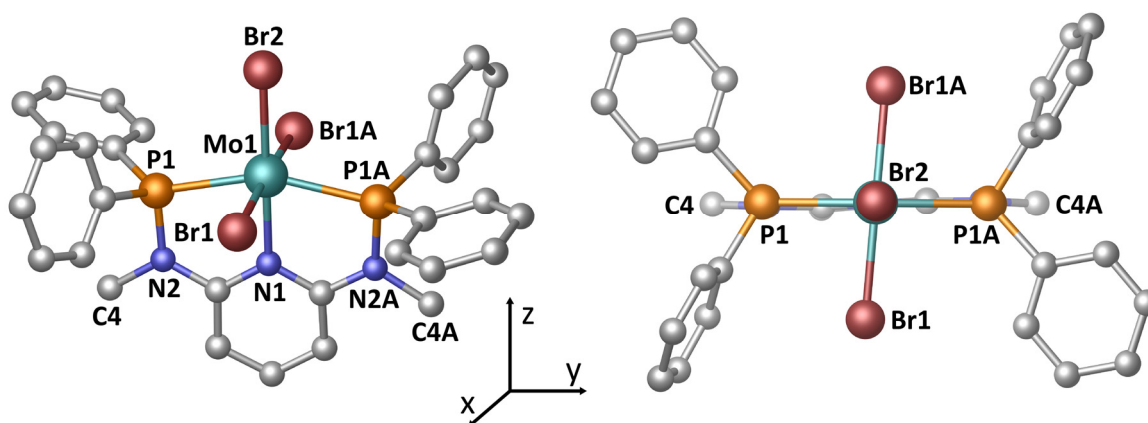


**Abbildung 5.10:** Unten: Paramagnetisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**). Oben: Paramagnetisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**). Die Spektren wurden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen.

Eine derartige Verschiebung ins Tieffeld der Signale für die  $^{31}\text{P}$ -Kerne bei Koordination an ein Mo(III)-Zentrum liegt auch bei den literaturbekannten Komplexen  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  und  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40**) von NISHIBAYASHI *et al.* vor.<sup>[78,119]</sup> Die synthetisierten Komplexe wurden ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie untersucht und es zeigte sich eine Tieffeldverschiebung zu 65.3 ppm ( $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ ) bzw. 65.9 ppm ( $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ ) (**40**) ( $\Delta_{\text{Komplex-Ligand}} \approx 30 \text{ ppm}$ ).



Kristalle des Komplexes  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**) konnten durch langsames Verdampfen von Dichlormethan erhalten werden, sodass die Struktur von **39-Br** mittels Einkristallstrukturanalyse gelöst werden konnte (Abbildung 5.11).<sup>[340]</sup> Der  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**30**) koordiniert erwartungsgemäß meridional an das Molybdän(III)-Zentrum, sodass sich mit den drei gebundenen Bromidoliganden eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre ergibt. Die Bindungslängen zwischen den drei Bromidoliganden und dem Molybdän betragen 2.543 Å ( $\text{Mo-Br1(A)}$ ) bzw. 2.547 Å ( $\text{Mo-Br2}$ ). Die  $\text{Mo-P1(A)}$ -Bindungslänge ist mit 2.517 Å kürzer als im Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) ( $\text{Mo-P}$ :  $\approx 2.61$  Å)<sup>[78]</sup> und  $[\text{MoCl}_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$  ( $\text{Mo-P}$ :  $\approx 2.55$  Å).<sup>[168]</sup>



**Abbildung 5.11:** Kristallstruktur von  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist im Anhang I.3 zu finden.

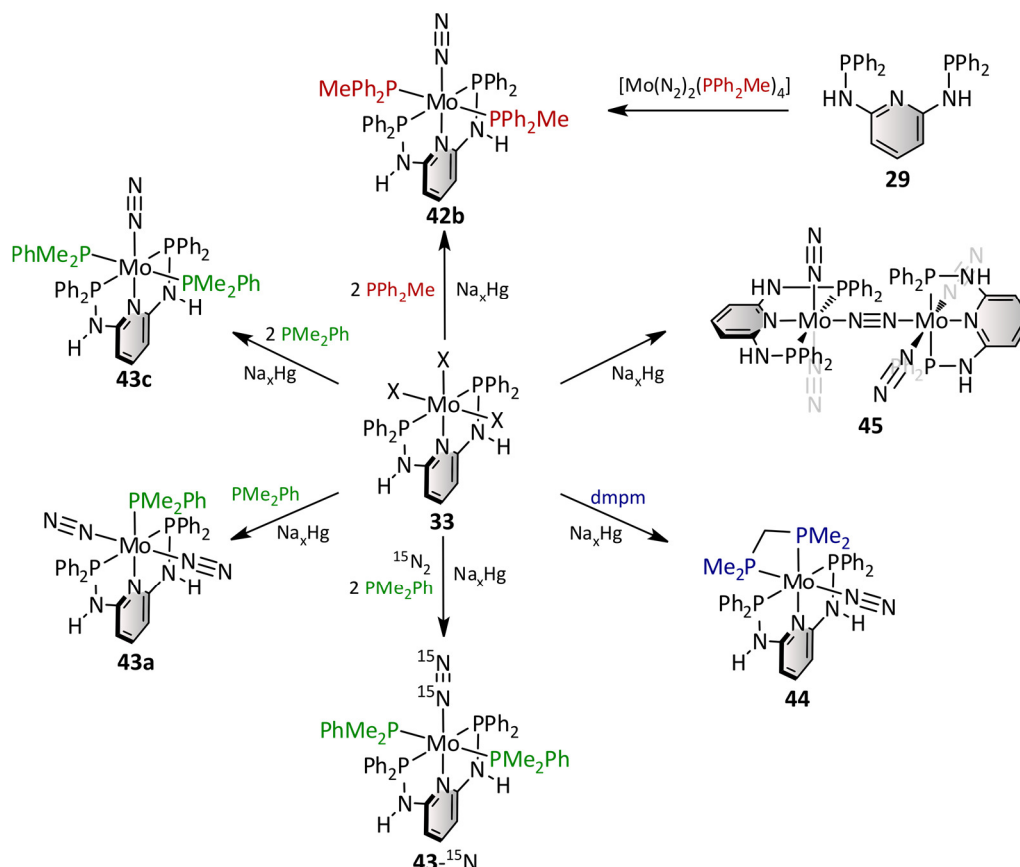
Die  $\text{N2-P1}$ -Bindung beträgt 1.687 Å und ist somit im Vergleich zur entsprechenden Bindung in  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$  (**35**) ( $\text{N2-P1}$ : 1.726 Å) geringfügig verkürzt (Kapitel 7.2.4). Der Winkel zwischen  $\text{P1}$ ,  $\text{Mo1}$  und  $\text{P1A}$  liegt mit  $156.5^\circ$  deutlich unter  $180^\circ$ . Eine derartige Verzerrung kann auch in  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) beobachtet werden ( $\text{P-Mo-P}$ :  $156.79^\circ$ ).<sup>[78]</sup> Im Gegensatz zum genannten Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**), in dem der Pyridinring um  $20^\circ$  deutlich aus der  $\text{P-Mo-Cl}_{\text{ax}}$ -Ebene gedreht ist, liegt der Pyridinring in  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**) nahezu vollständig in dieser  $\text{P-Mo-Br}_{\text{ax}}$ -Ebene. Folglich wird die Flexibilität durch die  $\text{N-Me}$ -Gruppe im Ligandenrückgrat in  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) im Vergleich zu  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$  (**28**), der eine  $\text{CH}_2$ -Verknüpfung aufweist, erniedrigt (Abbildung 5.11, rechts). Der  $\text{N1-Mo1-Br2}$ -Winkel ist genau  $180.0^\circ$  und der  $\text{Br1-Mo1-Br1A}$ -Winkel beträgt  $174.5^\circ$ . Der Winkel zwischen den äquatorialen Bromidoliganden ( $\text{Br1(A)}$ ) und den beiden Phosphoratomen weicht von  $90^\circ$  ab, sodass sich zwei Winkel von  $84.9^\circ$  und zwei von  $93.9^\circ$  ergeben. Ein ähnliches aber weniger stark ausgeprägtes Phänomen ist im Komplex  $[\text{MoCl}_3\text{PNP}^{\text{tBu}}]$  (**40-Cl**) zu beobachten ( $\text{P-Mo-Br}_{\text{äq}}$ :  $87.7^\circ$  bzw.  $92.4^\circ$  und  $90.1^\circ$ ).<sup>[78]</sup> In Tabelle 5.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Br**) angegeben.

**Tabelle 5.3** : Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [MoBr<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**39-Br**).

Mo1-Br1	2.5434(6)	N1-Mo1-Br1A	87.246(19)
Mo1-Br1A	2.5434(6)	P1A-Mo1-Br1	93.94(4)
Mo1-Br2	2.5471(10)	P1-Mo1-Br1	84.94(4)
Mo1-N1	2.185(6)	P1A-Mo1-Br1A	84.93(4)
Mo1-P1A	2.5170(15)	P1-Mo1-Br1A	93.94(4)
Mo1-P1	2.5170(15)	Br1-Mo1-Br1A	174.49(4)
N2-P1	1.687(5)	N1-Mo1-Br2	180.00(3)
N2-C4	1.478(7)	P1A-Mo1-Br2	101.73(3)
C1-N2	1.390(7)	P1-Mo1-Br2	101.73(3)
N1-C1	1.358(6)	Br1-Mo1-Br2	92.755(19)
		Br1A-Mo1-Br2	92.754(19)
P1A-Mo1-P1	156.53(7)	N1-C1-N2	119.1(5)
N1-Mo1-P1A	78.27(3)	C1-N2-C4	117.5(5)
N1-Mo1-P1	78.27(3)	C1-N2-P1	123.0(4)
N1-Mo1-Br1	87.245(19)	C4-N2-P1	119.3(4)

5.1.4. Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Pincerliganden

Basierend auf dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) wurden ausgehend von den vorgestellten Mo(III)-Vorstufen [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**) und [MoBr<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Br**) verschiedene Versuche unternommen, Mo-N<sub>2</sub>-Komplexe zu synthetisieren. Eine Syntheseübersicht der herzustellenden Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe ist in Abbildung 5.12 gezeigt.



**Abbildung 5.12:** Syntheseübersicht über die zu synthetisierenden Mo-N<sub>2</sub>-Komplexe basierend auf dem Pincerliganden H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**) ausgehend von [MoX<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33**) (X = Cl, Br).

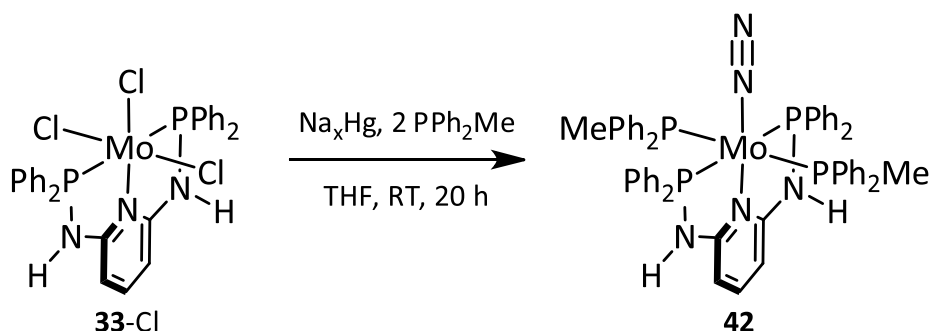
Aufgrund der starren meridionalen Koordination des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) an das Molybdänzentrum wurden hauptsächlich einzählige Coliganden verwendet, um die Möglichkeit sicherzustellen, dass der N<sub>2</sub>-Ligand in *trans*-Position zum Pyridinring koordinieren kann. Durch die schwache bzw. fehlende  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Pyridinstickstoffs (Kapitel 7.2.1 und 7.2.4) sollte die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden in *trans*-Position größer als in *cis*-Position sein.

Als einzählige Coliganden wurden die Monophosphine PPh<sub>2</sub>Me und PMe<sub>2</sub>Ph verwendet, wobei das letztere einen geringeren sterischen Anspruch als das PPh<sub>2</sub>Me-Monophosphin aufweist. Die Synthese zu dem entsprechenden Distickstoffkomplex mit dem PPh<sub>2</sub>Me-Coliganden wurde zusätzlich zur Natriumamalgamreduktion auch über eine Ligandensubstitution ausgehend von dem Präkursor

$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) durchgeführt (Abbildung 5.12). Des Weiteren wurde die Anzahl an Äquivalenten des Coliganden variiert, sodass ein Bisdistickstoffkomplex hergestellt werden sollte, bei dem die  $\text{N}_2$ -Liganden entweder *trans*- oder *cis*-ständig zueinander sind. Die Natriumamalgamreduktion zum entsprechenden  $\text{N}_2$ -Komplex wurde weiterhin unter  $^{15}\text{N}$ -Atmosphäre durchgeführt, sodass der entsprechende  $^{15}\text{N}_2$ -Komplex mit dem Coliganden  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  erhalten werden sollte. Neben der Umsetzung von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit Natriumamalgam und monodentaten Coliganden wurde die entsprechende Reaktion mit dem zweizähnigen Coliganden Dimethylphosphinomethan ( $\text{dmpm}$ ) untersucht. Zudem wurde versucht, in Anlehnung an die zweikernigen Systeme von NISHIBAYASHI *et al.*, einen  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Komplex zu synthetisieren (Abbildung 5.12).<sup>[78]</sup>

### Synthese von $\text{Mo}(0)$ - $\text{N}_2$ -Komplexen mit zwei Äquivalenten $\text{PPh}_2\text{Me}$

Der Präkursor  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) wurde zunächst mit Natriumamalgam und zwei Äquivalenten des Monophosphins  $\text{PPh}_2\text{Me}$  versetzt und für 20 h unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt (Abbildung 5.13).

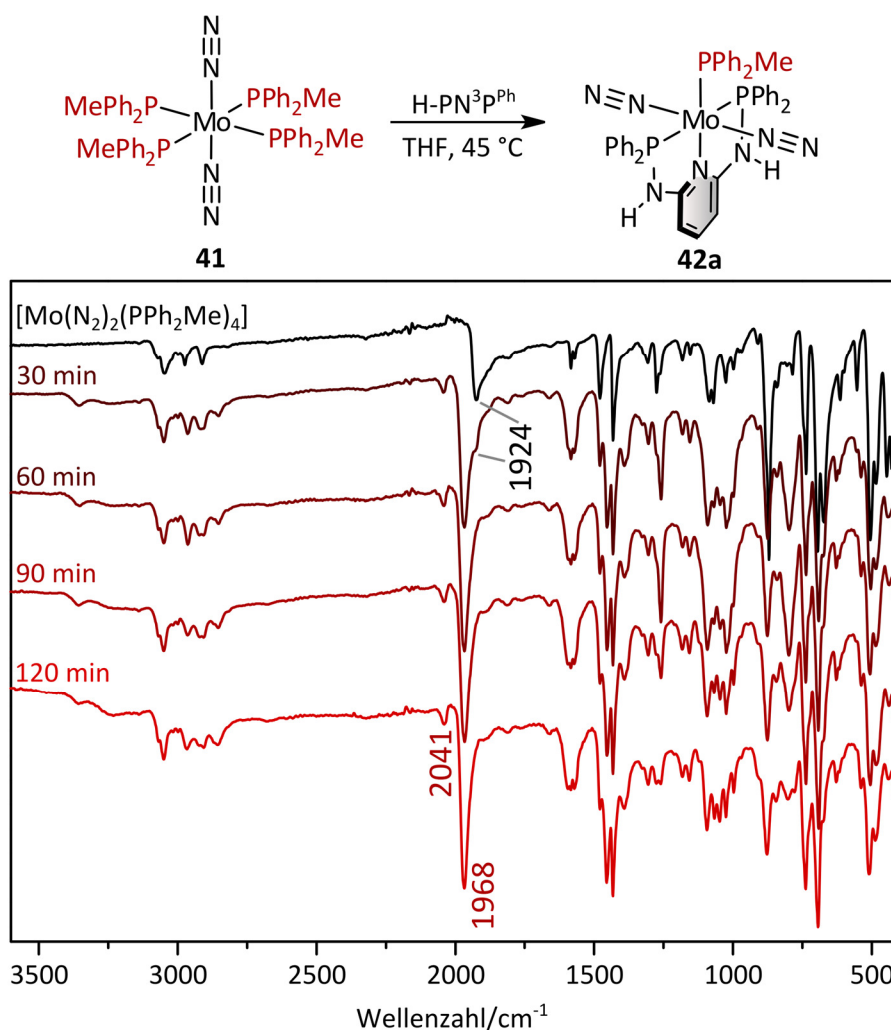


**Abbildung 5.13:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PPh}_2\text{Me}$ .

Nachdem die Reaktionslösung vom Natriumamalgam abgetrennt und eingeeengt worden war, wurde mittels IR-Spektroskopie die Koordination von Distickstoff nachgewiesen. Auch im NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigten sich Signale, die aufgrund ihrer Aufspaltung auf die Entstehung von Distickstoffkomplexen mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) und  $\text{PPh}_2\text{Me}$  hindeuten. Da anhand dieser Spektren deutlich wurde, dass es sich um ein Produktgemisch handelt, wurde das Rohprodukt aufgereinigt, indem dieses mit Benzol extrahiert und über Celite® filtriert wurde. Es stellte sich heraus, dass sich das Produkt mit dem sterisch anspruchsvollen Coliganden  $\text{PPh}_2\text{Me}$  während dieser Aufreinigung zersetzte, sodass im IR-Spektrum keine  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsbande mehr zu erkennen war. Die genaue Struktur der entstandenen Komplexe konnte aus diesem Grund nicht aufgeklärt werden.

Eine weitere Möglichkeit, den gewünschten  $\text{Mo-N}_2$ -Komplex mit  $\text{PPh}_2\text{Me}$  und dem Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) zu synthetisieren, ist eine Ligandensubstitutionsreaktion ausgehend von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**), bei der zwei Monophosphine und ein  $\text{N}_2$ -Ligand durch den Pincerliganden

**29** ausgetauscht werden.<sup>[167,344]</sup> Durch die bereits vorhandene Koordination des Monophosphins  $\text{PPh}_2\text{Me}$  und des  $\text{N}_2$ -Liganden im Eduktkomplex **41** sowie die fehlende  $\text{Mo(III)}$ -zu- $\text{Mo(0)}$ -Reduktion könnte diese Reaktion im Vergleich zur Natriumamalgamreduktion definierter ablaufen, sodass auch die Aufarbeitung des Rohproduktes unproblematischer sein könnte. Das Edukt  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) wurde mit einem Äquivalent  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) versetzt und in THF bei  $45^\circ\text{C}$  gerührt.<sup>[167]</sup> Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt, indem in 30-minütigem Abstand eine Probe entnommen und untersucht wurde. In Abbildung 5.14 sind die jeweiligen IR-Spektren gezeigt. In schwarz dargestellt ist das IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**).



**Abbildung 5.14:** Schwingungsspektroskopische Reaktionskontrolle der Ligandensubstitutionsreaktion (s. o.). In schwarz dargestellt ist das IR-Spektrum des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**). Alle Spektren wurden normiert, um die relativen Intensitäten miteinander vergleichen zu können.

Bereits nach 30 Minuten wird deutlich, dass sich ein neues Produkt gebildet hat, welches eine intensive  $\text{N}_2$ -Bande bei  $1968\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Eine weitere, weniger intensive  $\text{N}_2$ -Bande bei  $2041\text{ cm}^{-1}$  wird ebenfalls erkennbar. Nach weiteren 30 Minuten ist die  $\text{N}_2$ -Bande des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$

(**41**) vollständig verschwunden. Die Reaktionslösung wurde für eine weitere Stunde bei 45 °C gerührt, wobei die relative Intensität der beiden N<sub>2</sub>-Banden geringfügig größer wird (Abbildung 5.14). Die wenig intensive Bande bei 2041 cm<sup>-1</sup> gibt einen ersten Hinweis darauf, dass ein *trans*-Bisdistickstoffkomplex **42a** entstanden sein könnte, bei dem das Monophosphin in *trans*-Position zum Pyridin angeordnet ist.<sup>[345–347]</sup> Bereits NISHIBAYASHI *et al.* konnten einen derartigen *trans*-Bisdistickstoffkomplex mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden synthetisieren.<sup>[78]</sup> Raman-spektroskopische Ergebnisse konnten aufgrund der Instabilität des Produktgemisches nicht erhalten werden.

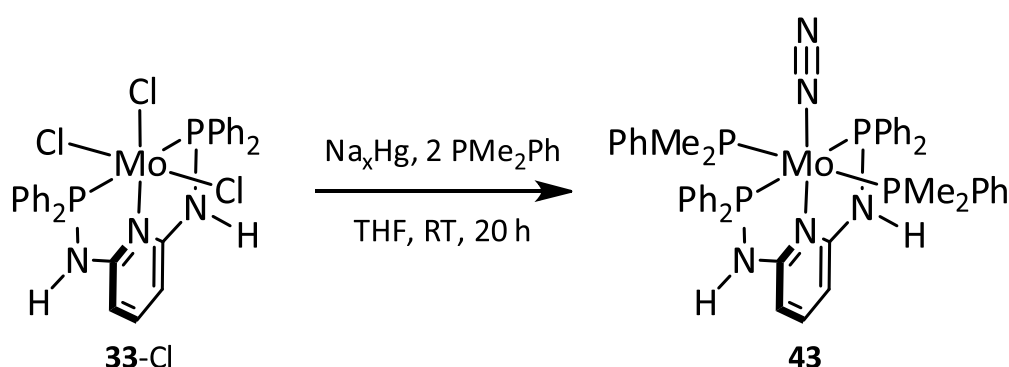
Auch in NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rohproduktes, welches unter anderem freies Monophosphin ( $\delta = -26.2$  ppm) und freien H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) enthält, wird die eben erwähnte Annahme bestätigt. Die <sup>31</sup>P-Kerne des H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**), koordiniert an das Mo(0)-Zentrum, ergeben ein Signal bei 105.6 ppm, welches aufgrund der Kopplung mit dem <sup>31</sup>P-Kern des PPh<sub>2</sub>Me-Coliganden zu einem Dublett aufspaltet ( $J_{PP} = 4.6$  Hz). Der <sup>31</sup>P-Kern dieses Coliganden ergibt ein Signal bei 40.9 ppm, welches zu einem Triplet aufspaltet. Das Hauptprodukt der Ligandsubstitutionsreaktion ist folglich der Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)(H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>)] (**42a**).

Als eindeutig zu identifizierendes Nebenprodukt ist der Monodistickstoffkomplex *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>(H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>)] (**42b**) entstanden, bei dem die beiden Monophosphine *cis*-ständig zueinander sind. Hierbei ergeben die beiden <sup>31</sup>P-Kerne des H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) ein Signal mit einer dd-Struktur bei 102.9 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen dem axialen <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins ist mit 6.1 Hz deutlich kleiner als die Kopplungskonstante zum äquatorialen <sup>31</sup>P-Kern des PPh<sub>2</sub>Me-Coliganden (18.9 Hz). Der <sup>31</sup>P-Kern des axialen Coliganden ist einem Dublett vom Triplet bei 39.8 ppm zuzuordnen. Aufgrund der sehr ähnlichen Kopplung des äquatorialen <sup>31</sup>P-Kerns (PPh<sub>2</sub>Me) zu den <sup>31</sup>P-Kernen des H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) und dem axialen Monophosphin PPh<sub>2</sub>Me ergibt dieser Kern ein Quartett bei 31.1 ppm. Anders als zunächst angenommen werden während dieser Reaktion zum größten Teil drei Monophosphine durch den H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) substituiert, sodass als Hauptprodukt *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)(H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>)] (**42a**) erhalten wird. Es zeigt sich allerdings auch in diesem Fall, dass das Produkt thermisch instabil ist und sich bei Raumtemperatur relativ schnell zersetzt, sodass dieses bei -32 °C gelagert wurde.

#### Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit zwei Äquivalenten PMe<sub>2</sub>Ph

Aufgrund der Instabilität der zuvor synthetisierten Mo-N<sub>2</sub>-Komplexe **42** mit dem PPh<sub>2</sub>Me-Monophosphin und dem H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) wurde dieser sterisch anspruchsvolle Coligand durch das kleinere Monophosphin PMe<sub>2</sub>Ph ausgetauscht (Abbildung 5.15). Die Wechselwirkungen zwischen den Diphenylphosphingruppen des H-PN<sup>3P<sup>Ph</sup></sup>-Liganden (**29**) und dem Coliganden sollten auf diese Weise verringert werden.<sup>[340]</sup>

Erneut wurde der Präkursor  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mittels Natriumamalgam in der Gegenwart von zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  reduziert. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes belegen die Koordination von  $\text{N}_2$  an das Molybdänzentrum. Die Reaktionslösung wurde anschließend vom Natriumamalgam getrennt, eingeeengt und in diesem Fall über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Diese Aufreinigungsmethode erwies sich für die  $\text{Mo}(0)\text{-N}_2$ -Komplexe mit  $\text{R}'\text{-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) als am geeignetsten. Die Aufnahme des Rohproduktes in Benzol und das Versetzen mit Methanol führte zu keinem Produkt, da sich dieses nicht mit Methanol ausfällen ließ. Auch das Extrahieren des Rohproduktes mit *n*-Hexan<sup>[78]</sup> führte zu keinem sauberen Produkt.

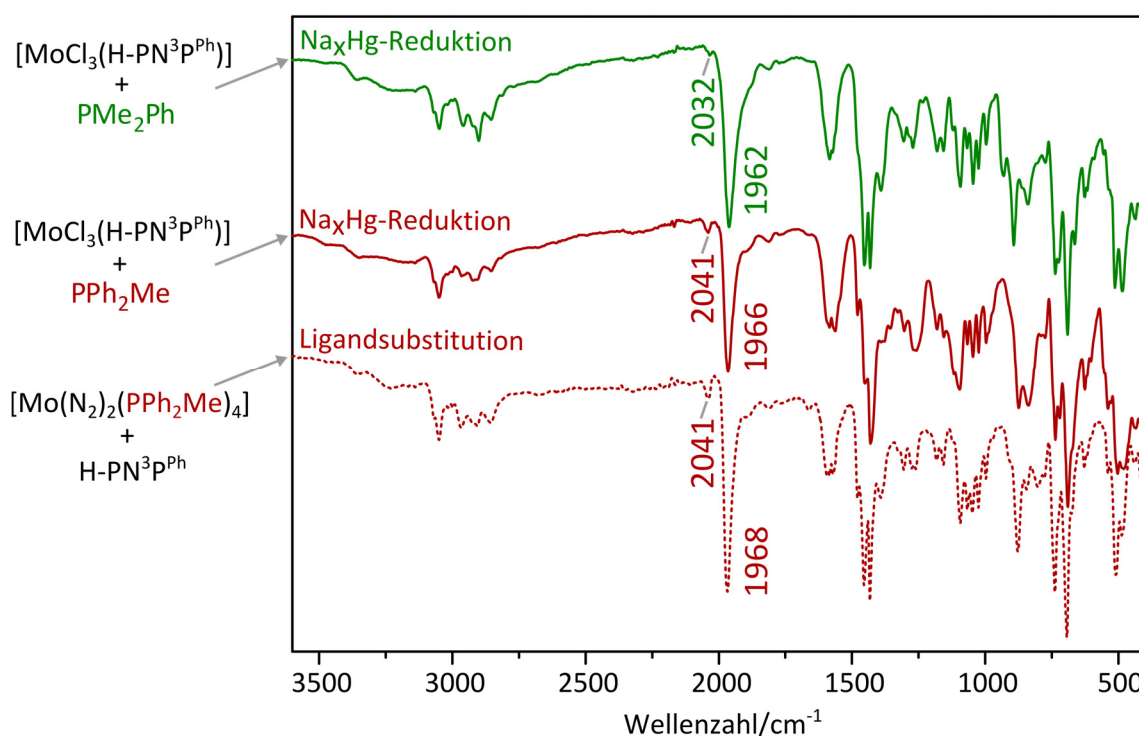


**Abbildung 5.15:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Das erhaltene Produkt **43** wurde anschließend mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht, wodurch bestätigt wurde, dass auch nach der Aufarbeitung an das Molybdänzentrum koordinierter Distickstoff im Produkt enthalten ist. Die thermische Stabilität des Produktes konnte durch die Verwendung des  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Coliganden erhöht werden, sodass auch nach mehreren Tagen, bei Lagerung des Produktes bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ , eine  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsbande im IR-Spektrum zu erkennen ist.

In Abbildung 5.16 sind die IR-Spektren der Natriumamalgamreduktionen von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  (**43**, grün, nach der Aufreinigung),  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (**42**, rot, Rohprodukt) sowie das IR-Spektrum des Produktes **42**, welches über die Ligandensubstitutionsreaktion erhalten wurde (rot gepunktet, Rohprodukt), gezeigt. Alle drei intensiven  $\text{N}_2$ -Banden weisen eine ähnliche Verschiebung von  $1962\text{ cm}^{-1}$ ,  $1966\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1968\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Substitution des Diarylalkylphosphins  $\text{PPh}_2\text{Me}$  durch das Dialkylarylphosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  hat somit nur einen sehr geringen positiven Effekt auf die Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden ( $\Delta\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 4\text{-}6\text{ cm}^{-1}$ ). Zunächst fällt auf, dass die  $\text{N}_2$ -Bandenstruktur des Produktes **42** der Natriumamalgamreduktion mit  $\text{PPh}_2\text{Me}$  und der Ligandensubstitutionsreaktion sehr ähnlich ist (Abbildung 5.16, rote Spektren). Da die Produktmischung der Natriumamalgamreduktion mit  $\text{PPh}_2\text{Me}$  aufgrund der Instabilität nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte (s. o.), kann nun aufgrund des Vergleichs der IR-Spektren davon ausgegangen werden, dass ebenfalls

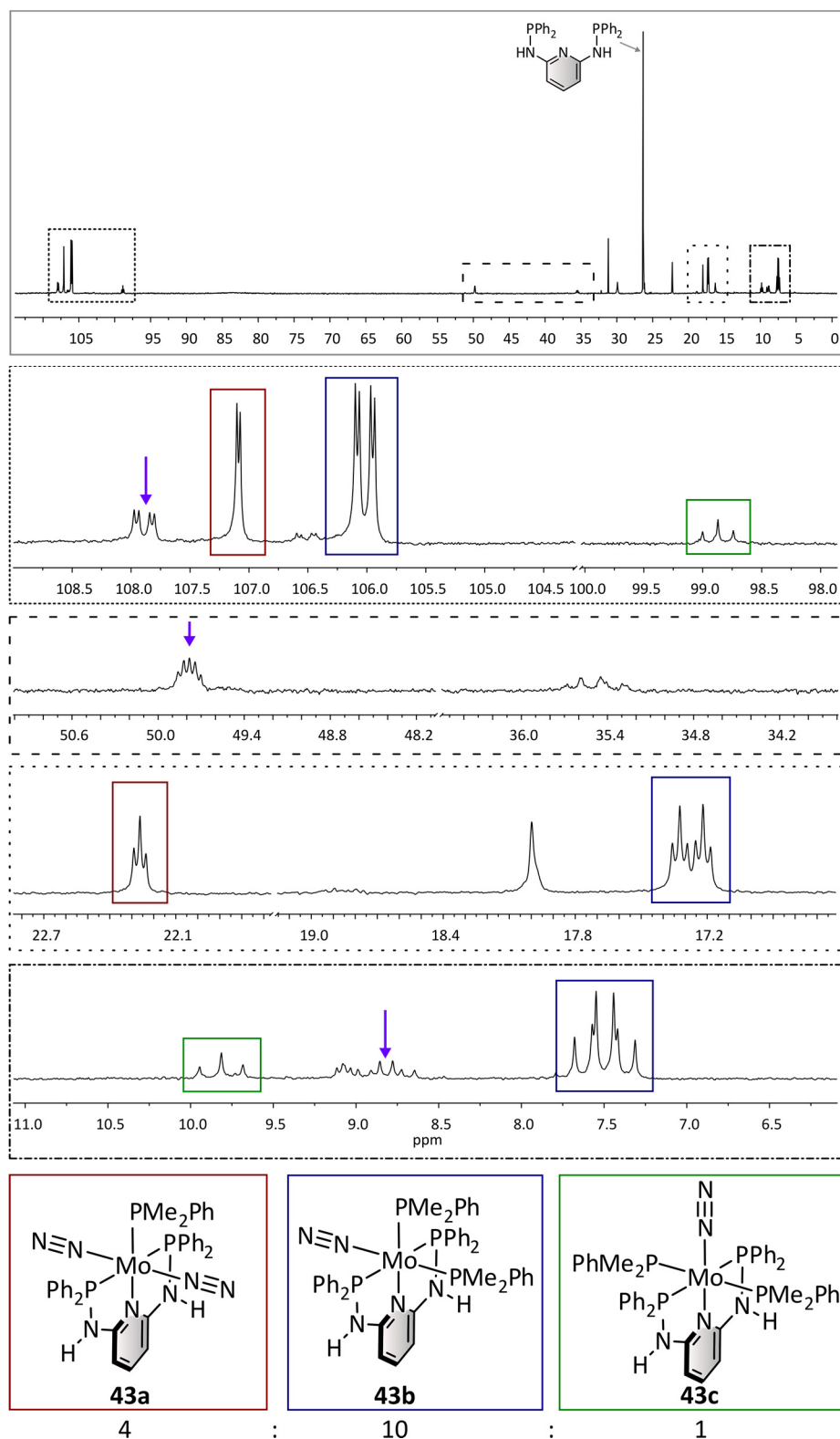
zum Teil der entsprechende *trans*-Bisdickstoffkomplex **42a** erhalten wurde. Die  $N_2$ -Bandenstruktur des Produktes **43**, welches aus der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) mit  $PMe_2Ph$  erhalten wurde, unterscheidet sich geringfügig von den Spektren der Mo(0)-Komplexe **42** mit dem  $PPh_2Me$ -Coliganden (Abbildung 5.16). Eine definierte  $N_2$ -Bande bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  wird erkennbar, die jedoch auf der Seite bei kleineren Wellenzahlen deutlich flacher ausläuft als die  $N_2$ -Banden der anderen beiden Versuche. Dies könnte dafür sprechen, dass eine Produktmischung an  $N_2$ -Komplexen entstanden ist. Weiterhin weist die zweite  $N_2$ -Bande bei  $2032\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum dieses Produktes **43** eine geringere Intensität als die entsprechende Bande in den anderen beiden Spektren ( $2041\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Folglich ist zum Teil ein *trans*-Bisdickstoffkomplex **43a** entstanden, der jedoch nicht das Hauptprodukt der Mischung darstellt.<sup>[346,347]</sup> Raman-spektroskopische Untersuchungen des Produktes **43** lieferten keine Ergebnisse, da sich dieses während der Messung zersetzte.



**Abbildung 5.16:** Grün: IR-Spektrum des Produktes **43** der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) und  $PMe_2Ph$ . Rot: IR-Spektrum des Rohproduktes **42** der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) und  $PPh_2Me$ . Rot gepunktet: IR-Spektrum des Rohproduktes **42** der Ligandensubstitutionsreaktion ausgehend von  $[Mo(N_2)_2(PPh_2Me)_4]$  (**41**) und  $H-PN^3P^{Ph}$  (**29**). Zum besseren Vergleich wurden die Spektren normiert.

Um die verschiedenen Mo- $N_2$ -Komplexe der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $PMe_2Ph$  eindeutig charakterisieren zu können, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches **43** durchgeführt. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.17 gezeigt.





**Abbildung 5.17:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches **43** der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Zusätzlich zu den entstandenen Komplexen liegt freier  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**29**) vor. Aufgenommen in Benzol- $\text{d}_6$ . Das Produktverhältnis ist angegeben.

Anhand der Signale bei 26.3 ppm und -45.9 ppm (nicht abgebildet) wird deutlich, dass sowohl der unkoordinierte H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Ligand (**29**) als auch freies Monophosphin PMe<sub>2</sub>Ph im Produkt **43** vorliegen. Ein weiteres, wenig intensives Singulett bei -40.2 ppm (nicht abgebildet) kann einer Diphenylphosphinspezies zugeordnet werden, die aufgrund einer Zersetzung des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) durch das Natriumamalgam entsteht. Alle Signale bei  $\approx 100$  ppm sind koordiniertem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) zuzuordnen. Mithilfe der jeweiligen Signalstruktur und des <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P-COSY-NMR-Spektrums kann die Struktur von drei Mo-N<sub>2</sub>-Komplexen mit koordiniertem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) identifiziert werden.

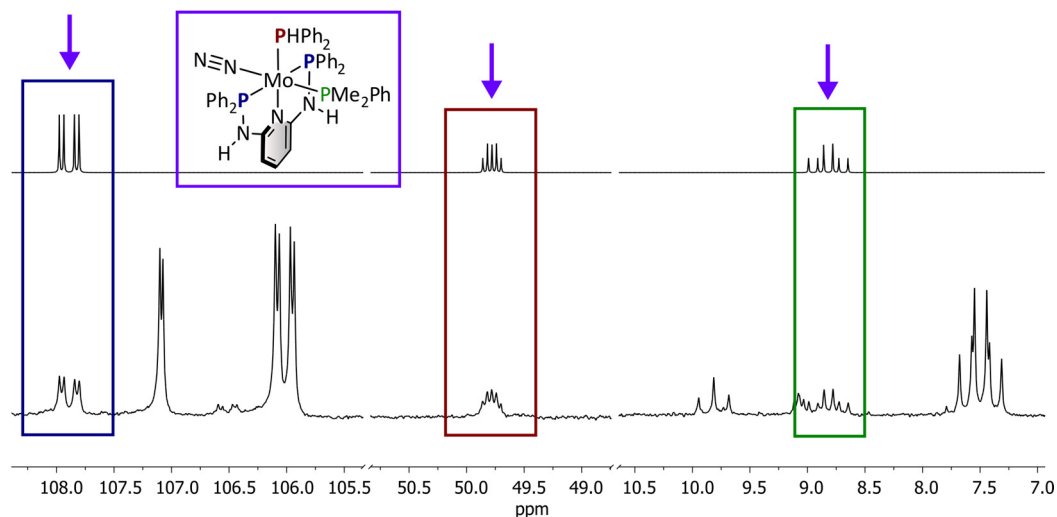
Das Hauptprodukt der Natriumamalgamreduktion bildet der Monodickstoffkomplex *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**43b**), in dem die beiden Monophosphine PMe<sub>2</sub>Ph *cis*-ständig zueinander sind (Abbildung 5.17, blau). Daraus ergibt sich, dass der N<sub>2</sub>-Ligand in *cis*-Position zum Pyridinring angeordnet ist. Das Signal bei 106.0 ppm, welches eine dd-Struktur aufweist, ist hierbei auf die beiden <sup>31</sup>P-Kerne des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) zurückzuführen. Aufgrund der chemischen Inäquivalenz der <sup>31</sup>P-Kerne des PMe<sub>2</sub>Ph-Coliganden, die aus der *cis*-Anordnung dieser resultiert, sind die Kopplungskonstanten zwischen den <sup>31</sup>P-Kernen des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) und des jeweiligen <sup>31</sup>P-Kerns des Monophosphins unterschiedlich. Die Kopplung zwischen den <sup>31</sup>P-Kernen des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) und dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins, welches *trans*-ständig zum Pyridinring ist, ist mit 5.5 Hz deutlich kleiner als die Kopplung zu dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins *trans*-ständig zum N<sub>2</sub>-Liganden (21.1 ppm). Auch im literaturbekannten Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(PNP<sup>tBu</sup>)] von NISHIBAYASHI *et al.* liegt diese Kopplung zwischen den <sup>31</sup>P-Kernen des Pincerliganden und den <sup>31</sup>P-Kernen des Monophosphins *trans*-ständig zum Pyridinring mit 5 Hz in der gleichen Größenordnung.<sup>[78]</sup> Das Signal der <sup>31</sup>P-Kerne des Monophosphins, welches *trans*-ständig zum Pyridinring ist, ist bei 17.4 ppm lokalisiert und weist eine dt-Signalstruktur auf. Die Kopplung der <sup>31</sup>P-Kerne der beiden Monophosphine beträgt 17.1 Hz. Das Triplett vom Dublett bei 7.5 ppm wird dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins, welches *trans*-ständig zum N<sub>2</sub>-Liganden ist, zugeordnet.

Das zweite Produkt, welches entstanden ist, ist der Bisdistickstoffkomplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**43a**), in dem die beiden N<sub>2</sub>-Liganden *trans*-ständig zueinander angeordnet sind (Abbildung 5.17, rot). Ein derartiger *trans*-Bisdistickstoffkomplex wurde ebenfalls bei den zuvor beschriebenen Reaktionen, insbesondere bei der Ligandsubstitutionsreaktion, mit dem PPh<sub>2</sub>Me-Monophosphin beobachtet. Die <sup>31</sup>P-Kerne des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) ergeben ein Signal bei 107.1 ppm, welches aufgrund der Kopplung ( $J_{pp} = 4.4$  Hz) zu dem <sup>31</sup>P-Kern des Monophosphins PMe<sub>2</sub>Ph eine Dublettstruktur aufweist. Das Signal mit einer Triplettstruktur bei 22.3 ppm ist dem <sup>31</sup>P-Kern von PMe<sub>2</sub>Ph zuzuordnen.

Das dritte Produkt, welches zum geringsten Teil entstanden ist, stellt der Distickstoffkomplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**43c**) dar (Abbildung 5.17, grün). Das Signal der <sup>31</sup>P-Kerne des H-

$\text{PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) kann bei 98.9 ppm lokalisiert werden. Dieses weist eine Tripletstruktur mit einer Kopplungskonstante von 21.1 ppm auf. Eine derartige Kopplungskonstante (21.1 ppm) wird ebenfalls im Komplex  $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43b**) zwischen den  $^{31}\text{P}$ -Kernen des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) und dem entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -Kern des äquatorialen Monophosphins beobachtet (s. o.). Die beiden  $^{31}\text{P}$ -Kerne der äquatorialen Monophosphine ergeben ein Triplet bei 9.8 ppm. Die drei Komplexe  $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43b**),  $\text{trans}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43a**) und  $\text{trans}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43c**) sind mit einem Verhältnis von 10:4:1 entstanden.

In Abbildung 5.17 ist ein weiteres Signalset (107.9 ppm, 49.8 ppm, 8.8 ppm) gekennzeichnet (violette Pfeile), das aufgrund des Aufspaltungsmusters einem ähnlichen Komplex wie dem beschriebenen  $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43b**) zugeordnet werden muss (Synthese 9.4.12). Eine eindeutige Charakterisierung der Struktur dieses Produktes ist anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich. Eine Möglichkeit, die dieses Signalset erklären könnte, ist die Koordination der entstehenden Diphenylphosphinspezies (s. o.) in *trans*-Position zum Pyridinring. Die chemische Verschiebung von ca. 50 ppm könnte einem derartigen, koordinierten Phosphin, welches nicht an ein Amin gebunden ist, entsprechen.<sup>[172,175]</sup> In Abbildung 5.18 ist das simulierte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eines derartigen Komplexes im Vergleich zu dem gemessenen Spektrum von **43** gezeigt. Die markierten Signale sind den jeweiligen  $^{31}\text{P}$ -Kernen der verschiedenen Phosphorspezies zugeordnet. Aufgrund der deutlichen Ähnlichkeit der simulierten und gemessenen Signale kann die Annahme der Koordination einer Diphenylphosphinspezies in *trans*-Position zum Pyridinring unterstützt werden.<sup>[340]</sup>

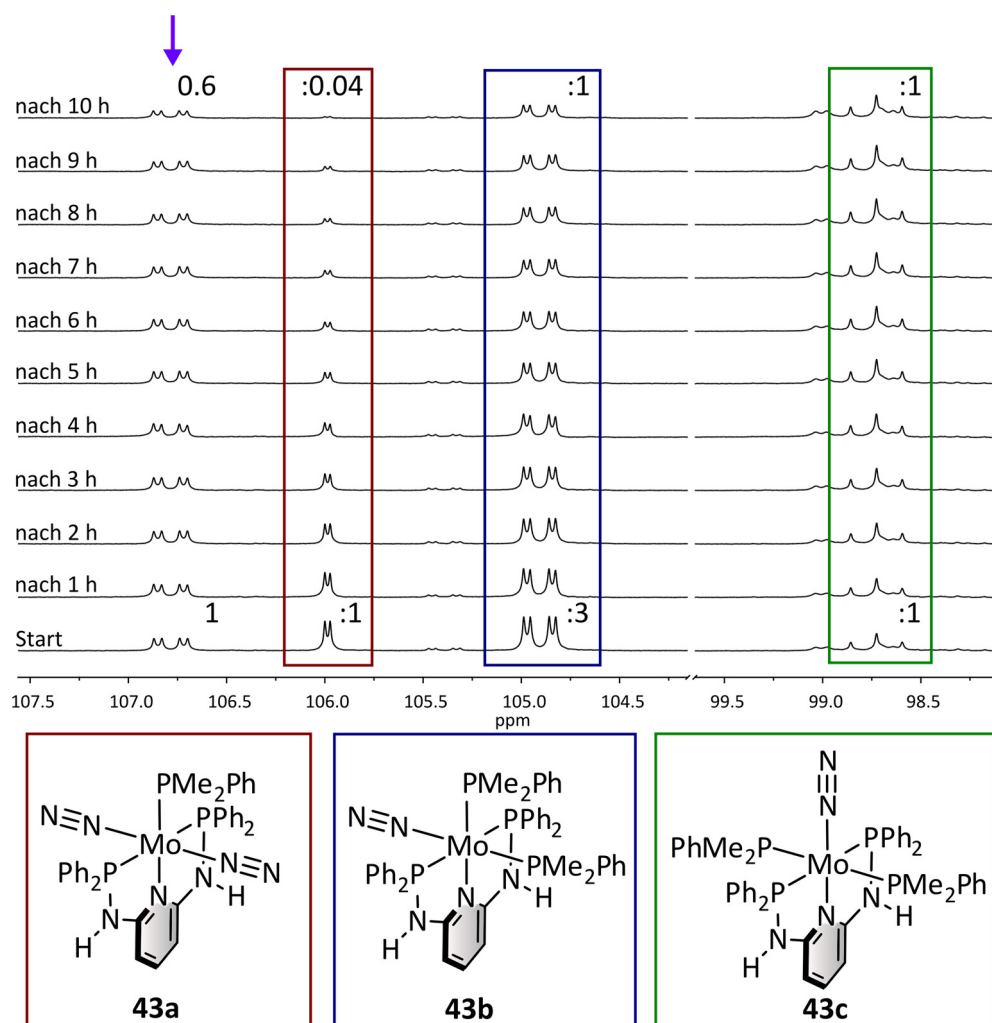


**Abbildung 5.18:** Oben: Simulation des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums des möglicherweise entstandenen Komplexes mit einer koordinierten Diphenylphosphinspezies. Unten: Ausschnitt des gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums des Produktes **43**.

Die Reaktion des Komplexes  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zum Distickstoffkomplex wurde des Weiteren mit Magnesiumpulver als Reduktionsmittel durchgeführt. Es

sollte überprüft werden, ob auf diese Weise ein definierter  $N_2$ -Komplex mit dem  $H$ - $PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**29**) erhalten und die Zersetzung dieses Liganden **29** aufgrund des Natriumamalgams vermieden werden kann. Es zeigte sich allerdings, dass die Reduktion des  $Mo(III)$ -Komplexes **33-Cl** mit Magnesium nicht eingeleitet werden kann, sodass keine  $Mo(0)$ -Distickstoffkomplexe hergestellt werden konnten.

In einem weiteren Versuch sollte die Stabilität der Komplexe **43a-c** in Lösung untersucht werden. Aus diesem Grund wurde die Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) erneut durchgeführt und das Produkt **43** nach der zuvor beschriebenen Aufarbeitung mittels zeitabhängiger  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurde über einen Zeitraum von zehn Stunden jede Stunde ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum gemessen (Abbildung 5.19).



**Abbildung 5.19:** Zeitabhängige  $^{31}P$ -NMR-Spektren des Produktes **43** der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  mit zwei Äquivalenten  $PMe_2Ph$ . Über einen Zeitraum von zehn Stunden wurde jede Stunde ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum derselben Probe in  $THF-d_8$  gemessen. Abgebildet ist lediglich der Bereich der  $^{31}P$ -Kerne der Diphenylphosphingruppen. Das Produktverhältnis ist angegeben.

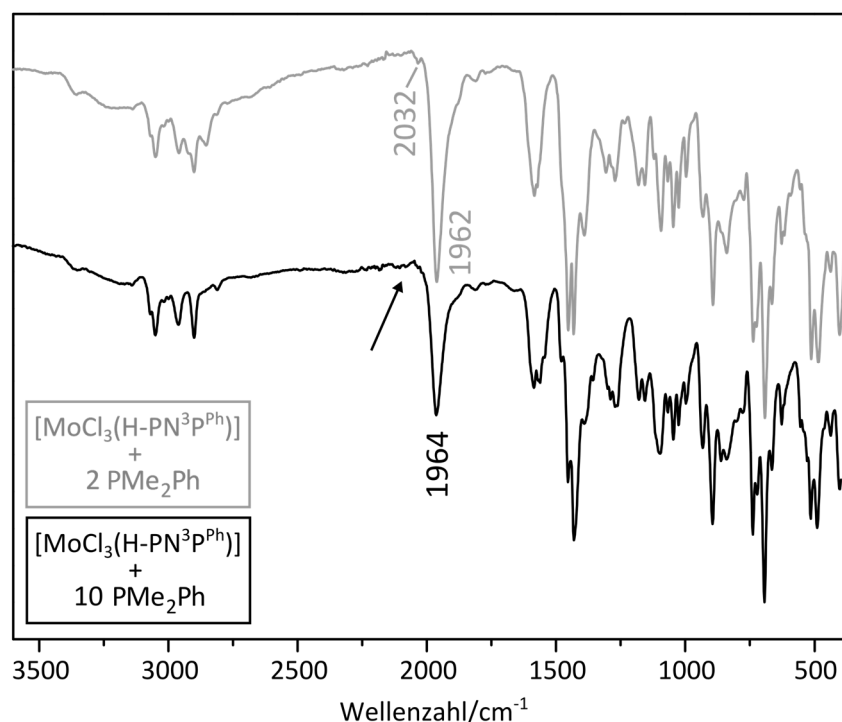
Der Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43b**) stellt wiederum das Hauptprodukt der Reaktion dar (Abbildung 5.19, blau gekennzeichnet). Der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - (**43a**) und der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43c**) sind bei dieser Reaktion im gleichen Verhältnis entstanden (Abbildung 5.19, rot und grün gekennzeichnet). Es wird deutlich, dass sich das Verhältnis der Komplexe **43b/43a/43c** in Lösung im Laufe der Zeit verändert. Die Intensität der Signale des *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - (**43b**) sowie des *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**43a**) nimmt kontinuierlich ab, sodass nach zehn Stunden der Komplex **43a** fast nicht mehr in Lösung vorliegt. Auch das Signal bei 107.0 ppm (violette Pfeile) verliert über den Zeitraum von zehn Stunden an Intensität. Nahezu konstant bleibt hingegen das Signal mit Tripletstruktur, welches dem *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43c**) zugeordnet ist. Interessanterweise zeigt sich, dass der Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43a**) die geringste Stabilität in Lösung aufweist. Der entsprechende Molybdän(0)-Bisdistickstoffkomplex mit dem  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**28**) *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  von NISHIBAYASHI *et al.* konnte hingegen selektiv hergestellt werden. Eine mögliche Instabilität dieses Komplexes wird nicht diskutiert.<sup>[78,89]</sup>

### Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit einem Überschuss $\text{PMe}_2\text{Ph}$

Um den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  herzustellen, haben die Autoren das Monophosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  bei der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  in 10-fachem Überschuss eingesetzt. Laut Literaturangaben konnte so das Produkt *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  mit nur einem koordinierten Monophosphin selektiv erhalten werden.<sup>[78,89]</sup> Die zuvor vorgestellten Ergebnisse basierend auf dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden (**29**) zeigten jedoch, dass bereits unter dem Einsatz von nur zwei Äquivalenten Monophosphin stets eine Produktmischung **43** aus verschiedenen N<sub>2</sub>-Komplexen erhalten wurde. Um zu überprüfen, ob die Bildung von bestimmten Komplexen dieser Reaktionsmischung **43** beeinflusst werden kann, wurde in Anlehnung an die Synthese von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[78,89]</sup> die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem 10-fachen Überschuss an  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  durchgeführt. Auf diese Weise sollte die Bildung des *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - (**43b**) bzw. des *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**43c**) gefördert und die des *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**43a**) unterdrückt werden.<sup>[340]</sup>

Nachdem das Reaktionsgemisch, welches eine intensive dunkelrote Färbung aufwies, über Nacht unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt wurde, wurde die Lösung vom Natriumamalgam abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Im IR-Spektrum wird wiederum die intensive Bande bei 1964 cm<sup>-1</sup> erkennbar (Abbildung 5.20). Erwartungsgemäß lässt sich in diesem Fall keine eindeutige zweite N<sub>2</sub>-Bande, die auf die Bildung eines *trans*-Distickstoffkomplexes **43a** hindeuten würde, bei höheren Wellenzahlen (über 2000 cm<sup>-1</sup>) erkennen (Abbildung 5.20). Raman-spektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches wurden

durchgeführt. Jedoch ist lediglich eine breite, sehr wenig intensive  $N_2$ -Bande zu erkennen, deren Maximum nicht definierbar ist und die keine genaueren Aussagen zulässt.



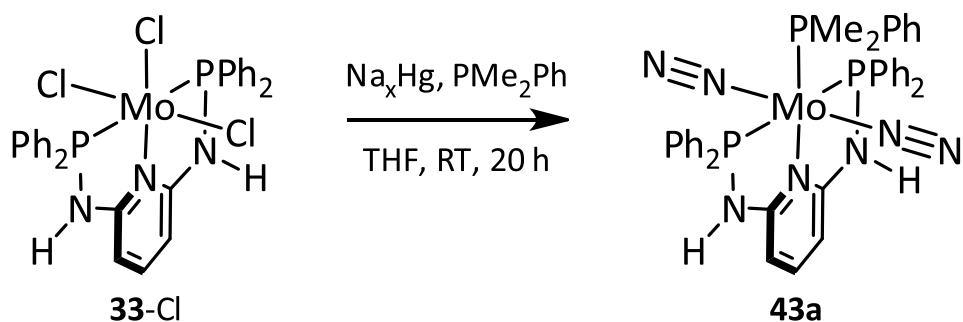
**Abbildung 5.20:** Schwarz: IR-Spektrum des Produktes der  $Na_xHg$ -Reduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) mit zehn Äquivalenten  $PMe_2Ph$ . Grau: IR-Spektrum des Produktes der  $Na_xHg$ -Reduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $PMe_2Ph$ . Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normiert.

Anhand von  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie kann erneut gezeigt werden, dass es sich um eine Produktmischung mit mehreren  $Mo(0)-N_2$ -Komplexen handelt. Das Hauptprodukt dieser Komplexe ist erwartungsgemäß der *cis*- $[Mo(N_2)(PMe_2Ph)_2(H-PN^3P^{Ph})]$ -Komplex (**43b**). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie lässt sich kein Signalset, welches aus einem Dublett bei ca. 107 ppm und einem Triplet bei ca. 22 ppm besteht, beobachten. Dieses Set würde dem *trans*- $[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)(H-PN^3P^{Ph})]$ -Komplex (**43a**) zuzuordnen sein. Folglich entsteht kein derartiger Komplex mit zwei koordinierten Distickstoffliganden während der Natriumamalgamreduktion der  $Mo(III)$ -Vorstufe **33-Cl** und einem Überschuss an Monophosphin. Die Systeme mit dem  $PNP^{tBu}$ -Liganden (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.* verhalten sich deutlich anders als die Systeme mit dem  $H-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**29**). Auch mit einem Überschuss an  $PMe_2Ph$  können NISHIBAYASHI *et al.* den *trans*- $[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)(PNP^{tBu})]$ -Komplex mit zwei  $N_2$ -Liganden erhalten werden.<sup>[78]</sup> Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Di-*tert*-butylgruppen im Vergleich zu den Diphenylresten an den Phosphingruppen von **29** könnte die Koordination eines zweiten Monophosphins unterdrückt werden, sodass im Fall des  $PNP^{tBu}$ -Liganden (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.* definierte  $Mo(0)-N_2$ -Komplexe erhalten werden können.<sup>[78]</sup> Der geringere sterische Anspruch des  $H-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**29**) führt dazu, dass

mehr als ein Monophosphin an das Molybdän koordinieren können. Dennoch bildet sich auch unter der Verwendung eines Überschusses an  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  eine Produktmischung und nicht selektiv der *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - bzw. der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43b**).

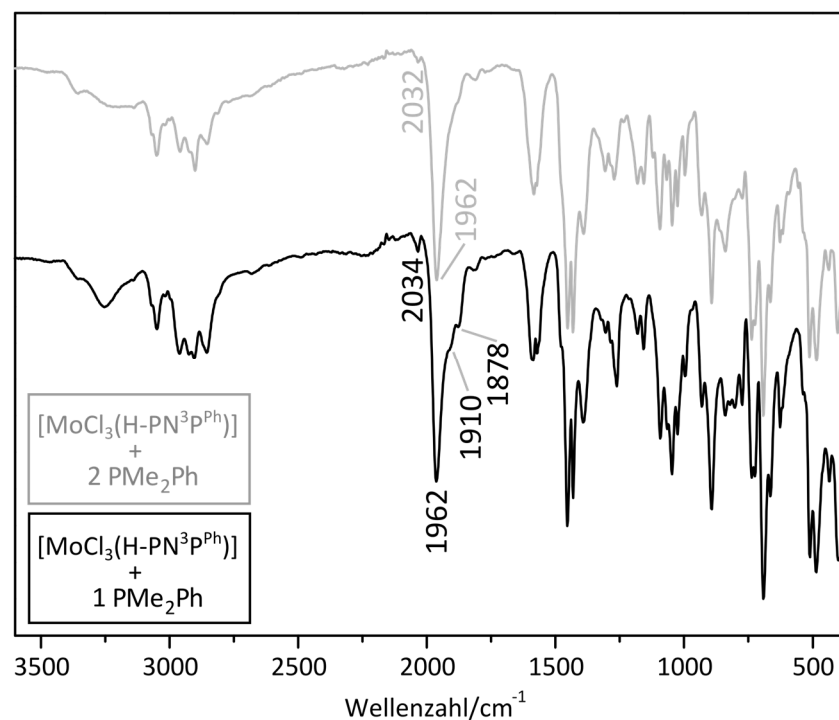
#### Synthese von $\text{Mo}(0)$ - $\text{N}_2$ -Komplexen mit einem Äquivalent $\text{PMe}_2\text{Ph}$

Die zuvor beschriebenen Experimente verdeutlichen, dass in der Produktmischung der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) enthalten ist. Dieser Komplex sollte in einem weiteren Versuch selektiv hergestellt werden, indem die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit lediglich einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  durchgeführt wird (Abbildung 5.21).<sup>[340]</sup> Nach dem Zusammenführen aller Komponenten wurde das Reaktionsgemisch in THF wiederum über Nacht unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom Natriumamalgam abgetrennt und über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert.



**Abbildung 5.21:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

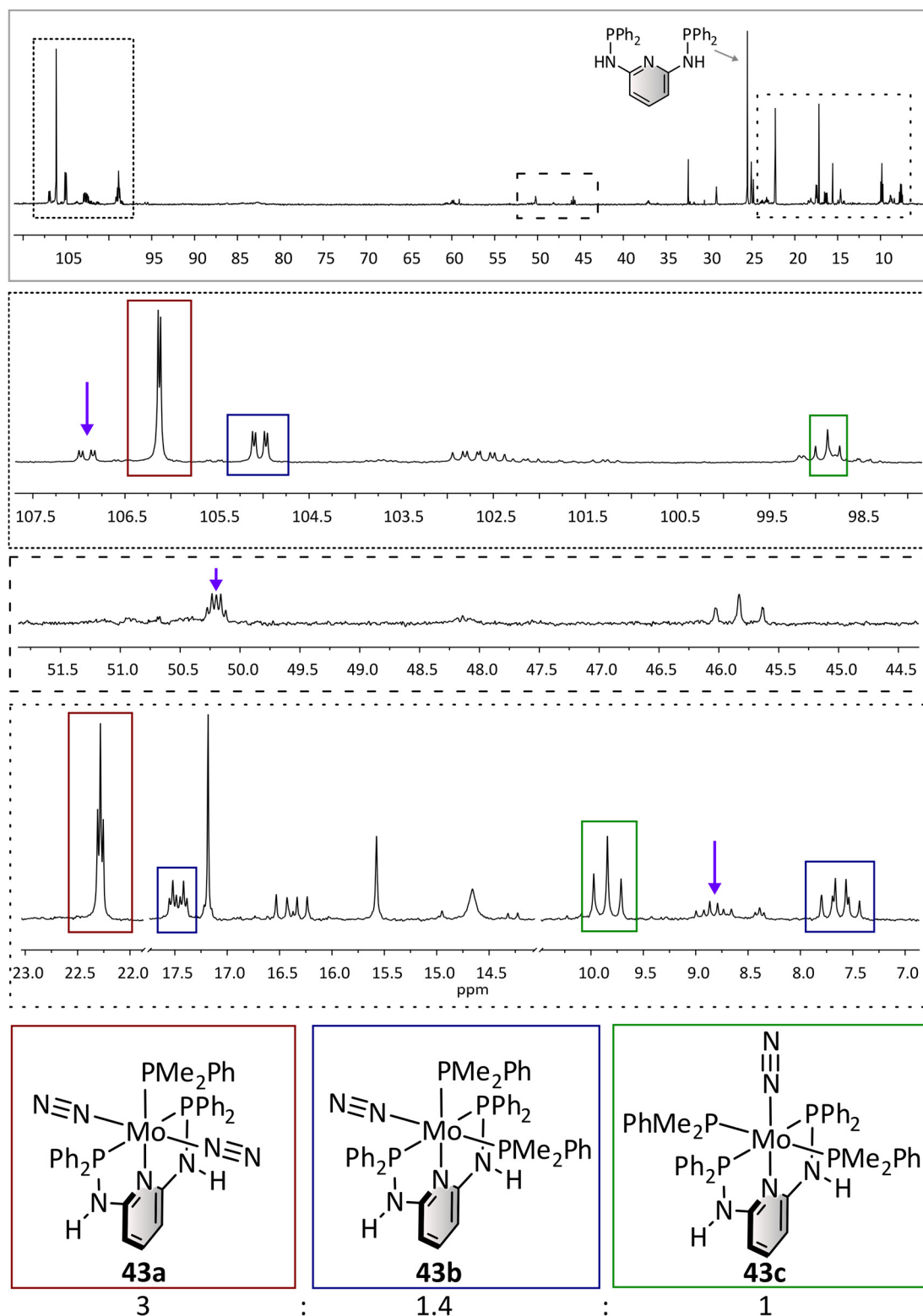
Anschließend wurde das erhaltene rote Produkt mittels IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum dieses Produktes im Vergleich zu dem IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Es sind mehrere  $\text{N}_2$ -Banden zu erkennen, sodass erneut davon auszugehen ist, dass eine Produktmischung mit verschiedenen  $\text{N}_2$ -Komplexen und nicht lediglich der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) entstanden ist. Auch im Fall der Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  sind laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen verschiedene Komplexe entstanden (s. o.); dennoch wird im IR-Spektrum dieser Produktmischung hauptsächlich eine intensive Bande bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Diese Bande ist im vorliegenden Produkt ebenfalls bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Zwei weitere, weniger intensive Banden sind bei  $1910\text{ cm}^{-1}$  und  $1878\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Bande bei  $2034\text{ cm}^{-1}$ , die erwartungsgemäß eine sehr geringe Intensität aufweist, liefert einen Hinweis darauf, dass der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) entstanden ist.<sup>[346,347]</sup>



**Abbildung 5.22:** Schwarz: IR-Spektrum des Produktes der  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Grau: IR-Spektrum des Produktes der  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normiert.

Diese Annahme kann mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 5.23 ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  gezeigt. Wie bereits anhand der IR-Spektroskopie vermutet wurde, ist eindeutig eine Produktmischung mit diversen Komplexen entstanden. Der Komplex, der das Hauptprodukt darstellt, ist erwartungsgemäß der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) (Abbildung 5.23, rot). Überraschenderweise können jedoch auch Komplexe identifiziert werden, die trotz der Verwendung von lediglich einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zwei Coliganden tragen. So sind zusätzlich der *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ - (**43b**) und der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43c**) entstanden (Abbildung 5.23, blau, grün). Eine genaue Analyse der Signale wurde bereits durchgeführt (s. o.,  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) + 2  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) und wird an dieser Stelle nicht wiederholt. Weiterhin sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Signale, die auf weitere Molybdänkomplexe mit Phosphinliganden hindeuten, zu erkennen. Eine genaue Struktur dieser Komplexe konnte jedoch nicht ermittelt werden. Das Signal bei 25.5 ppm resultiert aus dem unkoordinierten  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**). Bei -45.5 ppm ist ein Singulett lokalisiert (nicht abgebildet), welches unkoordiniertem  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zuzuordnen ist. Des Weiteren entspricht das Signal bei -40.1 ppm (nicht abgebildet) einer Diphenylphosphinspezies.

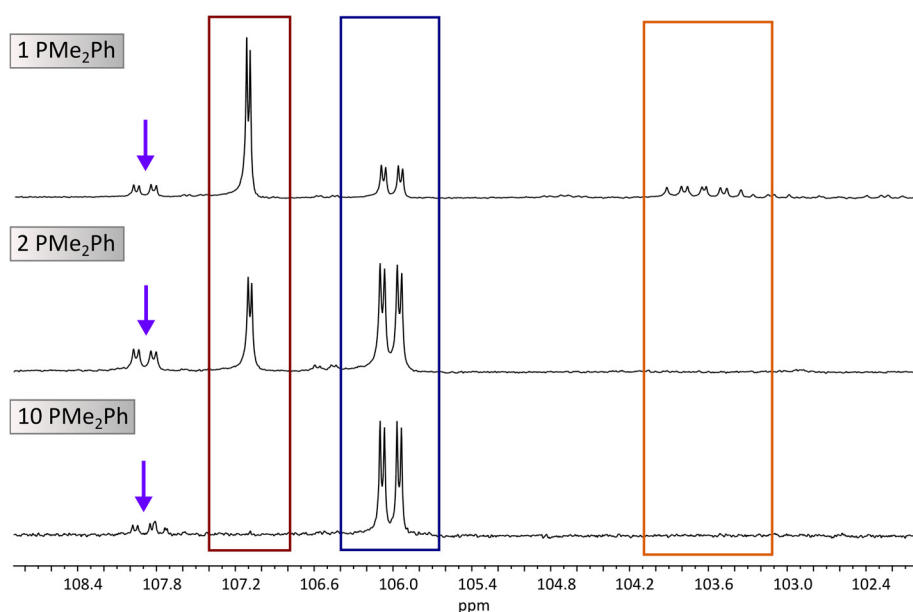




**Abbildung 5.23:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{H}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Aufgenommen in  $\text{THF-d}_8$ . Das Produktverhältnis ist angegeben.

Wie bereits bei der Charakterisierung des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  deutlich wurde, wird der  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**29**) während der Natriumamalgamreduktion zum Teil zersetzt, sodass diese Diphenylphosphinspezies entsteht. Durch die Existenz von freiem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) und die Instabilität dieses Liganden hinsichtlich der Reaktionsbedingungen ergibt sich, dass das Verhältnis von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**29**) und  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  nicht mehr stimmt.  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  liegt vermutlich in einem geringen Überschuss vor, sodass die erwähnten Komplexe **43b** und **43c** mit zwei  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Liganden entstehen. Dennoch ist es verwunderlich, dass der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) lediglich in einem geringen Überschuss entsteht (Abbildung 5.23).

In Abbildung 5.24 ist ein Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Produkte, die durch die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem, zwei und zehn Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  entstanden sind, dargestellt.



**Abbildung 5.24:** Gezeigt sind Ausschnitte der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktion von **33-Cl** mit einem, zwei und zehn Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Rot: **43a**, blau: **43b**. Violette Pfeile: vgl. Abbildung 5.17 und Abbildung 5.23.

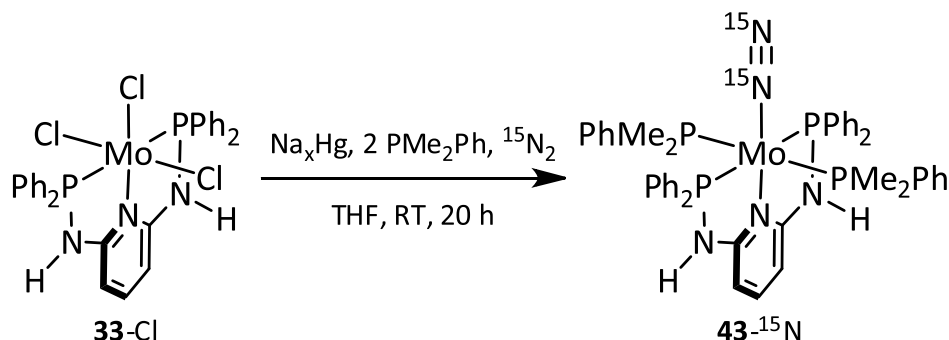
Im gezeigten Bereich der Signale der koordinierten Diphenylphosphingruppen von **29** wird deutlich, dass lediglich im Produkt der  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktion von **33-Cl** mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ein Signal bei 103,6 ppm erkennbar ist (Abbildung 5.24, orangefarben). In den beiden anderen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist dieses Signal nicht vorhanden. Da es sich in allen drei Fällen um eine Produktmischung mit den Komplexen (**43a**), **43b** und **43c** handelt und in den IR-Spektren der Produkte der Reduktion von **33-Cl** mit zwei und zehn Äquivalenten lediglich eine intensive  $\text{N}_2$ -Bande bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert ist (Abbildung 5.20), kann davon ausgegangen werden, dass alle  $\text{N}_2$ -Schwingungen der drei Komplexe

**43a-43c** energetisch sehr ähnlich sind (ca.  $1962\text{ cm}^{-1}$ ). Folglich müssen die beiden zusätzlichen Schwingungsbanden im Produkt der Reduktion von **33-Cl** mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  (Abbildung 5.22) auf andere Komplexe zurückzuführen sein. Aus diesem Grund wird vermutet, dass das Signal bei  $103.6\text{ ppm}$  (Abbildung 5.24, orangefarben) einem derartigen Komplex zugeordnet ist, in dem der koordinierte Distickstoff eine Schwingungsbande bei  $1910\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1878\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Jedoch kann das vorhandene Signalmuster aufgrund nicht-identifizierbarer Kopplungskonstanten keiner Komplexstruktur zugeordnet werden. Die niedrigen Schwingungsfrequenzen der beiden zusätzlichen Banden ( $1910\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1878\text{ cm}^{-1}$ ) könnten auf  $\text{N}_2$ -verbrückte mehrkernige Molybdänkomplexe hindeuten. Allerdings kann diese Annahme nicht durch weitere spektroskopische Daten belegt werden.

Die gleiche Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  wurde erneut durchgeführt, nur dass dieses Mal die Reaktionszeit auf vier Stunden verkürzt wurde. So sollte überprüft werden, ob die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Verhältnisse der entstehenden Produkte hat. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur vorherigen Reaktion (s. o.). Im IR-Spektrum des Produktes kann die  $\text{N}_2$ -Bande wiederum bei  $1962\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Bandenstruktur ist vergleichbar mit der  $\text{N}_2$ -Bande des Produktes der vorherigen Reduktion ( $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) + 1  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , 20 h). Allerdings weist diese  $\text{N}_2$ -Bande des Produktes der Reduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , die lediglich für vier Stunden gerührt wurde, eine deutlich geringere Intensität auf als die Bande des Produktes der Natriumamalgamreduktion, die über Nacht durchgeführt wurde. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt sich zwar, dass weniger Produkte entstanden sind, allerdings sind die vorhandenen Signale, die einem  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplex entsprechen könnten, ebenfalls von sehr geringer Intensität. Definierte Signale, die dem Bisdistickstoffkomplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43a**) zuzuordnen sind, können aus diesem Grund nicht eindeutig identifiziert werden. Vielmehr kann sehr viel freier Coligand  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  bei  $-46.0\text{ ppm}$  und unkoordinierter  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**29**) bei  $26.3\text{ ppm}$  beobachtet werden. Auch das Signal bei  $-40.1\text{ ppm}$ , welches einer Diphenylphosphinspezies entspricht und auf eine teilweise Zersetzung des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) hindeutet (s. o.), ist zu erkennen. Eine Verkürzung der Reaktionszeit der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  führt nicht dazu, dass der Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**43a**) selektiv und sauber erhalten wird. Im Gegensatz zu dem *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -System von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[78]</sup> ist es mit dem vorliegenden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) nicht möglich, definierte  $\text{N}_2$ -Komplexe wie den *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) zu synthetisieren.

### Synthese von Mo(0)-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Komplexen mit PMe<sub>2</sub>Ph

Als weiteres Experiment wurde die Natriumamalgamreduktion zum entsprechenden N<sub>2</sub>-Komplex ausgehend von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33**-Cl) mit zwei Äquivalenten PMe<sub>2</sub>Ph unter <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt (Abbildung 5.25).<sup>[340]</sup>



**Abbildung 5.25:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33**-Cl) mit zwei Äquivalenten PMe<sub>2</sub>Ph unter <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Durch den Isotopeneffekt wird eine Verschiebung der N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum erwartet. Gemäß der Formel für die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillator kann die Verschiebung näherungsweise berechnet werden (Gleichung (9)).<sup>[205]</sup>

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

Hierbei ist k die Kraftkonstante und  $\mu$  die reduzierte Masse. Für die <sup>14</sup>N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenz ergibt sich folglich unter Berücksichtigung der reduzierten Masse eine höhere Energie als für die <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenz. Das Verhältnis der beiden Streckschwingungsfrequenzen kann aus den gegebenen Formeln berechnet werden.

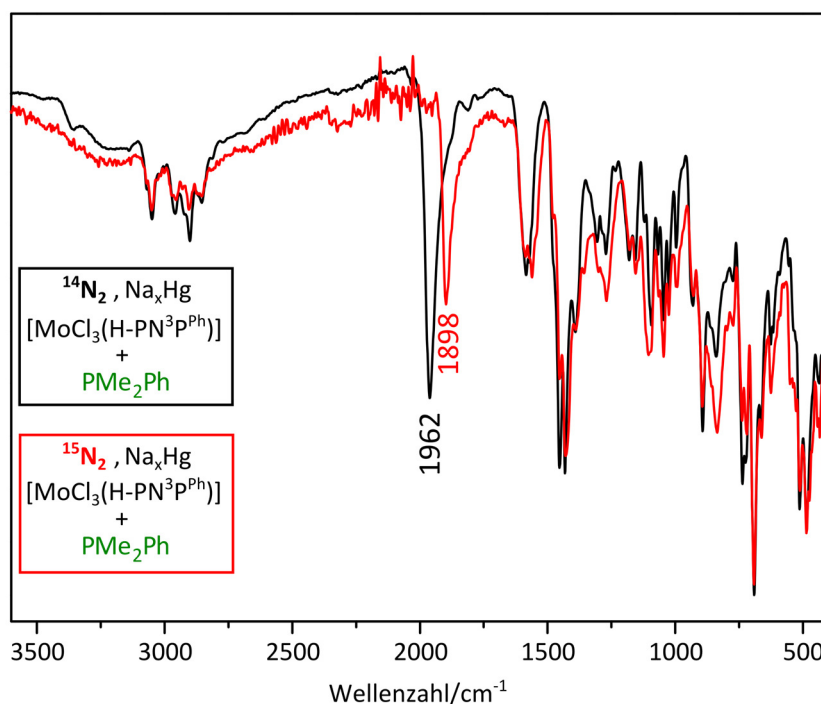
$$\begin{aligned} \nu_{^{14}\text{N}_2} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{^{14}\text{N}_2}}} & \nu_{^{15}\text{N}_2} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{^{15}\text{N}_2}}} \\ \frac{\nu_{^{14}\text{N}_2}}{\nu_{^{15}\text{N}_2}} &= \frac{\sqrt{\mu_{^{15}\text{N}_2}}}{\sqrt{\mu_{^{14}\text{N}_2}}} = \frac{\sqrt{7.5}}{\sqrt{7}} = 1.035 \end{aligned}$$

Die Streckschwingungsfrequenz des koordinierten <sup>14</sup>N<sub>2</sub>-Liganden liegt bei 1962 cm<sup>-1</sup>, sodass sich eine theoretische <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Frequenz von

$$\nu_{^{15}\text{N}_2} = \frac{1962 \text{ cm}^{-1}}{1.035} = \mathbf{1896 \text{ cm}^{-1}}$$

ergibt.

Ein Vergleich der IR-Spektren der  $^{14}\text{N}_2$ - und des  $^{15}\text{N}_2$ -Komplex ist in Abbildung 5.26 gegeben. Das IR-Spektrum des  $^{15}\text{N}_2$ -Komplexes wurde als Reaktionskontrolle nach vier Stunden aufgenommen (Abbildung 5.26). Hierfür wurde eine kleine Probe entnommen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sodass das Rohprodukt schwingungsspektroskopisch untersucht werden konnte. Die Koordination des  $^{15}\text{N}_2$ -Liganden kann durch die Bande bei  $1898\text{ cm}^{-1}$  bestätigt werden. Dieser experimentelle Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von  $1896\text{ cm}^{-1}$  überein. Die  $^{15}\text{N}_2$ -Bandenstruktur ähnelt der  $^{14}\text{N}_2$ -Bandenstruktur, sodass auch hier vermutlich eine Produktmischung mit verschiedenen  $\text{N}_2$ -Komplexen entsteht.

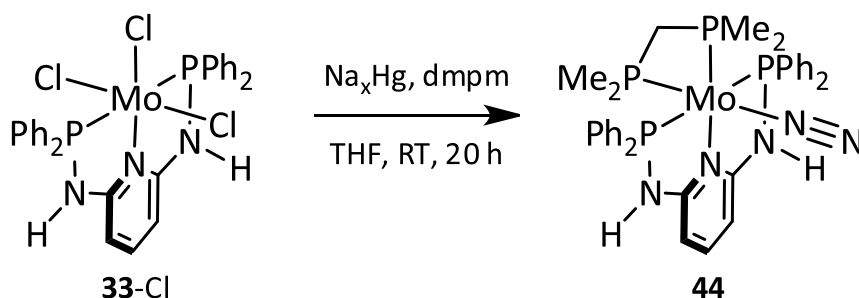


**Abbildung 5.26:** Schwarz: IR-Spektrum des Produktes aus der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  unter  $^{14}\text{N}_2$ -Atmosphäre. Rot: IR-Spektrum des Produktes aus der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  unter  $^{15}\text{N}_2$ -Atmosphäre. Die Spektren sind zum besseren Vergleich normiert.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes konnte nicht durchgeführt werden, da das entstandene Produkt zu instabil war. Weiterhin stellte sich heraus, dass sich die  $^{15}\text{N}_2$ -Komplexmischung bereits beim Rühren über Nacht mit Natriumamalgam in THF wieder zersetzte. Die synthetisierten  $^{15}\text{N}_2$ -Komplexe zeigen eine deutlich höhere thermische Instabilität als die  $^{14}\text{N}_2$ -Komplexe mit dem Monophosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

### Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dem zweizähligen Coliganden dmpm

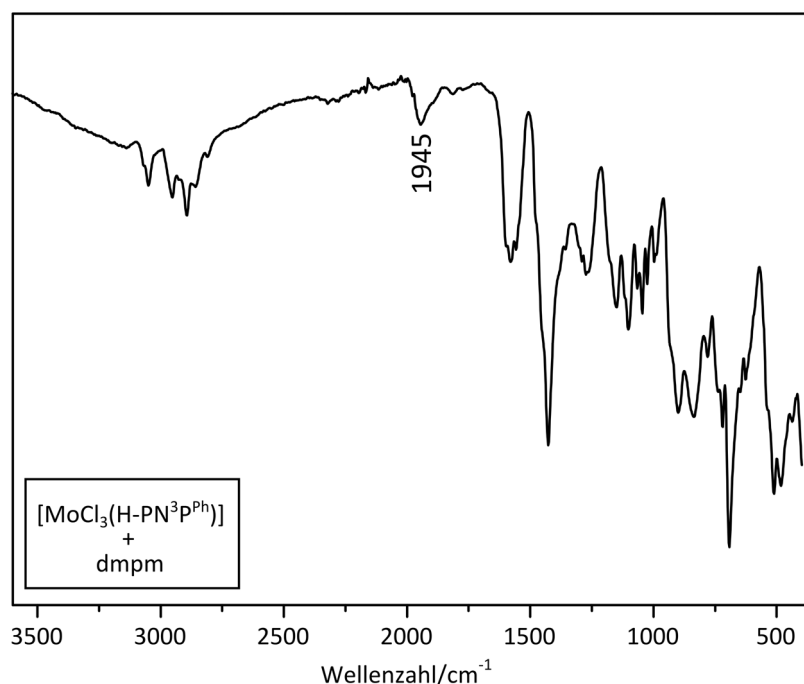
In vorherigen Syntheserversuchen von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) zeigte sich, dass der Distickstoffligand hauptsächlich in *cis*-Position zum Pyridinring des Liganden **29** koordiniert. Um einen solchen Komplex gezielt herzustellen, wurde die Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**29**) mit dem zweizähligen Coliganden Dimethylphosphinomethan (dmpm) durchgeführt (Abbildung 5.27). Der dmpm-Coligand wurde verwendet, da dieser aufgrund der Methylreste an den Phosphingruppen einen geringen sterischen Anspruch aufweist und somit neben dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) mit Diphenylphosphingruppen gut koordinieren soll.<sup>[166]</sup>



**Abbildung 5.27:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**) mit dem zweizähligen Coliganden Dimethylphosphinomethan (dmpm).

Aufgrund des meridionalen Koordinationsmodus des Pincerliganden **29** kann der entstehende Mo-N<sub>2</sub>-Komplex **44** lediglich die in Abbildung 5.27 gezeigte Geometrie aufweisen, in der der N<sub>2</sub>-Ligand *cis*-ständig zum Pyridinring koordiniert. Die Reaktion wurde analog zu den vorherigen durchgeführt: Die Mo(III)-Vorstufe **33-Cl** und der Coligand dmpm wurden zu Na<sub>x</sub>Hg und THF gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Im IR-Spektrum, welches in Abbildung 5.28 gezeigt ist, kann eine wenig intensive, breite N<sub>2</sub>-Bande, die zusätzliche Schultern aufweist, bei 1945 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Die geringe Intensität und die breite, nicht-definierte Form dieser Bande lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Zielkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(dmpm)(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**44**) nicht sauber und vermutlich nur zu einem geringen Teil entstanden ist. Das Rohprodukt zeigte eine sehr hohe thermische Instabilität, sodass die Untersuchung mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie viele Zersetzungsprodukte aufzeigte. Das Hauptsignal im Spektrum (THF-d<sub>8</sub>) bei -55.0 ppm ist auf unkoordinierten dmpm-Coliganden zurückzuführen. Wie bereits in vorherigen Natriumamalgamreduktionen zu beobachten war, kann das Signal bei -40.1 ppm einer Diphenylphosphinspezies, welche mit einer Dekomposition des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) einhergeht, zugeordnet werden. Im Bereich von 5 ppm bis 37 ppm können weitere Signale, die hauptsächlich als Singulett vorliegen, erkannt werden. Lediglich

ein Signal bei 5.84 ppm mit einer dt-Struktur gibt einen Hinweis auf die Existenz eines  $\text{Mo(0)}$ -Komplexes mit Phosphinumgebung.

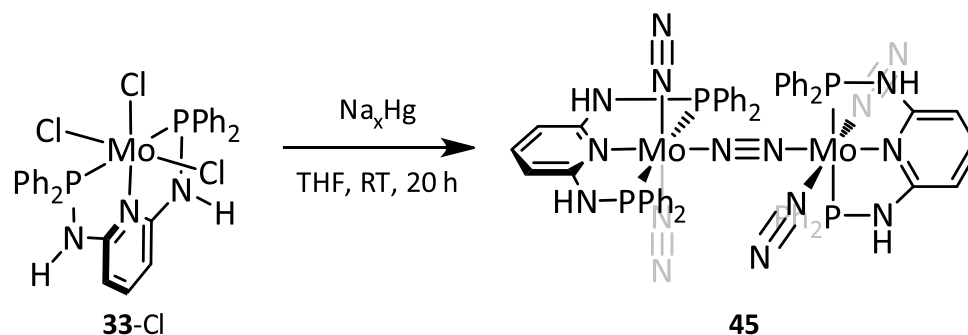


**Abbildung 5.28:** IR-Spektrum des Rohproduktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit Dimethylphosphinomethan (dmpm).

Da mögliche weitere Signale mit einem Aufspaltungsmuster eine so geringe Intensität aufweisen, dass eine genaue Struktur dieser Signale nicht bestimmt werden kann, ist eine Aussage über die Geometrie eines Molybdänkomplexes nicht zu treffen. Die Reaktion mit einem zweizähligen Coliganden führt folglich zu keinem stabilen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dmpm})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**44**).

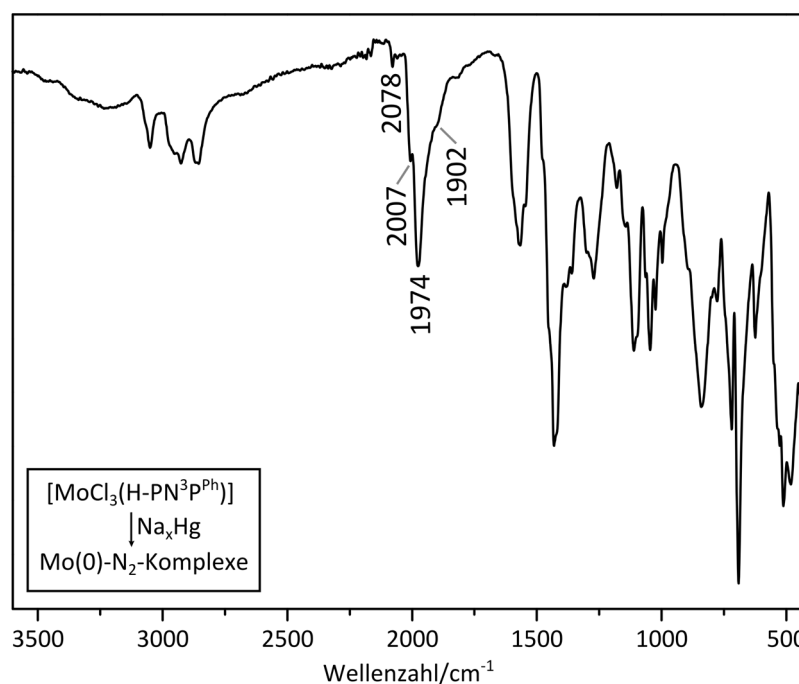
#### Syntheseveruche zur Herstellung eines zweikernigen $\text{Mo(0)}\text{-N}_2$ -Komplexes

Neben den Synthesen der  $\text{N}_2$ -Komplexe mit monodentaten bzw. bidentaten Phosphincoliganden wurde in Anlehnung an die Systeme von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[78,79]</sup> ein Versuch unternommen, einen  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Molybdänkomplex **45** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) zu synthetisieren (Abbildung 5.29). Hierfür wurde die Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**29**) ohne die Zugabe eines Coliganden durchgeführt. Nachdem die Reaktionslösung vom Natriumamalgam abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde ein IR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen (Abbildung 5.30).



**Abbildung 5.29:** Na<sub>x</sub>Hg-Reduktion von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**29**) ohne die Zugabe eines Coliganden.

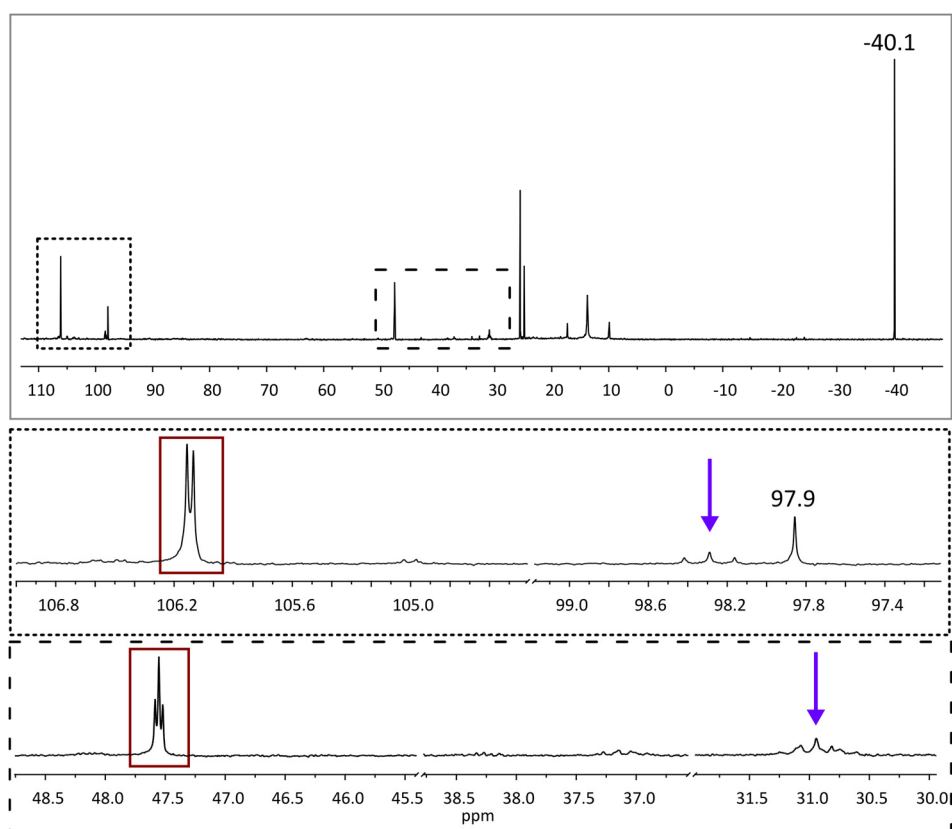
Es wird eine sehr intensive N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbande bei 1974 cm<sup>-1</sup> erkennbar, die einem terminal koordinierten N<sub>2</sub>-Liganden zugeordnet werden kann. Zusätzlich zu dieser Bande können jedoch noch weitere N<sub>2</sub>-Banden beobachtet werden, die eine geringere Intensität aufweisen (2078 cm<sup>-1</sup>, 2007 cm<sup>-1</sup>, 1902 cm<sup>-1</sup>). Diese N<sub>2</sub>-Bandenstruktur konnte in mehreren unabhängigen Versuchen reproduziert werden. Anhand des IR-Spektrums kann nicht bestätigt werden, dass es sich bei einem der entstandenen Produkte um einen N<sub>2</sub>-verbrückten, zweikernigen Komplex handelt. Raman-spektroskopische Untersuchungen, die die Streckschwingung des verbrückenden N<sub>2</sub>-Liganden aufzeigen sollten, konnten erneut aufgrund der thermischen Instabilität des Produktes nicht durchgeführt werden.



**Abbildung 5.30:** IR-Spektrum des Rohproduktes der Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**) ohne die Zugabe eines Coliganden.



Dieses zersetzt sich innerhalb weniger Stunden bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, was durch eine schwarz-graue Farbänderung des zuvor dunkelroten Produktes und durch das Fehlen der  $\text{N}_2$ -Bande im IR-Spektrum erkennbar wird. Das Rohprodukt wurde direkt nach der Reaktion mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, welches die höchste Intensität aufweist, wird bei  $-40.1\text{ ppm}$  beobachtet (Abbildung 5.31). Da kein zusätzliches Monophosphin eingesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass dieses Singulett einer freien Diphenylphosphinspezies zugeordnet werden kann (s.o).<sup>[348]</sup> Folglich muss die N-P-Bindung im  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) durch das Natriumamalgam ebenfalls zum Teil reduziert worden sein, sodass sich der Ligand teilweise zersetzt. Bei vorherigen Natriumamalgamreduktionen, in denen zusätzlich Monophosphin eingesetzt wurde, ist das Entstehen einer Diphenylphosphinspezies lediglich in geringen Mengen zu beobachten.



**Abbildung 5.31:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**29**) ohne die Zugabe eines Coliganden. Aufgenommen in  $\text{THF-d}_8$ .

Die Signale im Bereich um  $100\text{ ppm}$  können dem koordinierten  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) zugeordnet werden. Interessanterweise wird hier ein verhältnismäßig intensives Signal mit einer Dublettstruktur ( $J_{\text{PP}} = 5.2\text{ Hz}$ ) bei  $106.1\text{ ppm}$  erkennbar (Abbildung 5.31, rot). Das zugehörige Signal, welches eine Tripletstruktur ( $J_{\text{PP}} = 5.2\text{ Hz}$ ) aufweist, ist bei  $47.6\text{ ppm}$  lokalisiert. Ein derartiges Aufspaltungs- bzw.

Kopplungsmuster konnte bereits in der Produktmischung der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten Monophosphin beobachtet werden, welches dem *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43a**) zugeordnet wurde. Das Triplettssignal, welches dem Monophosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zugeordnet wird, ist im Fall von Komplex **43a** bei 22.3 ppm zu beobachten. Im vorliegenden Produkt der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) ohne zusätzliches Monophosphin ist dieses Signal deutlich weiter im Tieffeld (47.6 ppm) lokalisiert. Aus diesem Grund kann eine mögliche Erklärung für ein derartiges Signalset die Koordination der durch die Reduktion der N-P-Bindung von **29** entstandenen Diphenylphosphinspezies in *trans*-Position zum Pyridinring sein.<sup>[172,175]</sup> Auch in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $\text{Na}_x\text{Hg}$ -Reduktionen von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit einem bzw. zwei Äquivalent(en)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ist ein Signal bei ca. 50 ppm zu beobachten, welches auf dieselbe koordinierte Diphenylphosphinspezies zurückzuführen sein könnte (Abbildung 5.17 und Abbildung 5.23). Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung dieser Signale könnte die Entstehung von Oligomeren sein. In diesem Fall würde ein  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Ligand (**29**) zwei Molybdänzentren verbrücken, die wiederum von jeweils einem weiteren  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) und zwei  $\text{N}_2$ -Liganden koordiniert sind. Allerdings müsste das Signal mit Triplettstruktur in diesem Fall sehr viel weiter im Tieffeld ( $\approx 100$  ppm) lokalisiert sein, sodass die Entstehung eines derartigen Komplexes faktisch ausgeschlossen werden kann.

Des Weiteren sind bei 98.3 ppm und bei 30.9 ppm zwei wenig intensive Triplettssignale mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{PP}} = 21.0$  Hz zu erkennen (Abbildung 5.31, violette Pfeile). Ein derartiges Signalset konnte ebenfalls in der Produktmischung **43** der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten Monophosphin lokalisiert werden. Dieses resultiert aus dem *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**43c**). Wiederum könnte dieses Signalset eventuell einem Komplex mit zwei koordinierten Diphenylphosphinspezies, die *trans*-ständig zueinander koordinieren, zugeordnet werden.

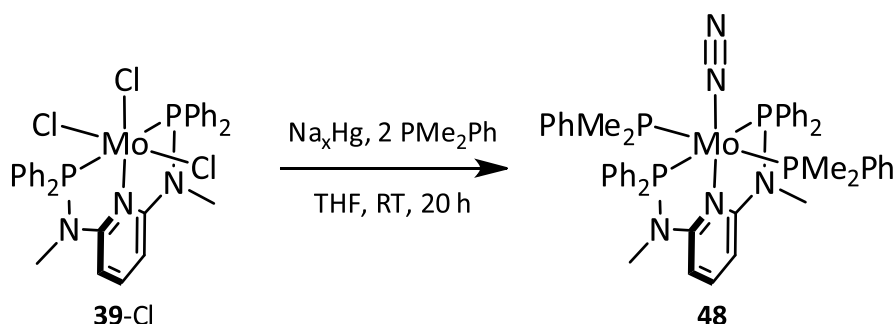
Im Bereich von ca. 100 ppm ist ein weiteres Signal bei 97.9 ppm lokalisiert. Dieses Signal weist keine Kopplung auf und wird als Singulett erkennbar. Aufgrund der chemischen Verschiebung kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um den koordinierten  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) handelt. Die fehlende Kopplung zu anderen Phosphinen könnte entweder auf einen Tridistickstoffkomplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**46**) oder den symmetrisch  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**45**) hindeuten.<sup>[78]</sup> In der Literatur gibt es sehr wenige Beispiele für Tridistickstoffkomplexe, da diese dazu neigen, instabil zu sein.<sup>[79,349–351]</sup> Allerdings weisen derartige Komplexe aufgrund ihrer meridionalen Geometrie bis zu drei  $\text{N}_2$ -Banden im IR-Spektrum auf, die im Fall von Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexen mit Phosphinumgebung zum Teil über  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $2041\text{ cm}^{-1}$ <sup>[79]</sup>  $2080\text{ cm}^{-1}$ <sup>[349]</sup>) lokalisiert sind. Auch im vorliegenden Produkt der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) ohne die Zugabe eines Coliganden werden  $\text{N}_2$ -Banden über  $2000\text{ cm}^{-1}$  bei

2007  $\text{cm}^{-1}$  und 2078  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Der  $\text{N}_2$ -verbrückte, zweikernige Komplex **47** von NISHIBAYASHI *et al.* ergibt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 94.6 ppm und eine  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsbande bei 1936  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[78]</sup> Anhand der vorliegenden Daten kann keine explizite Aussage getroffen werden, welchem Komplex das Signal bei 97.9 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden kann.

Die entstehende Produktmischung ist erneut sehr instabil und zersetzt sich nach wenigen Stunden. Systeme basierend auf dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) sind folglich nicht dafür geeignet,  $\text{N}_2$ -verbrückte, zweikernige Molybdänkomplexe herzustellen.

#### 5.1.5. $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexe mit dem $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden

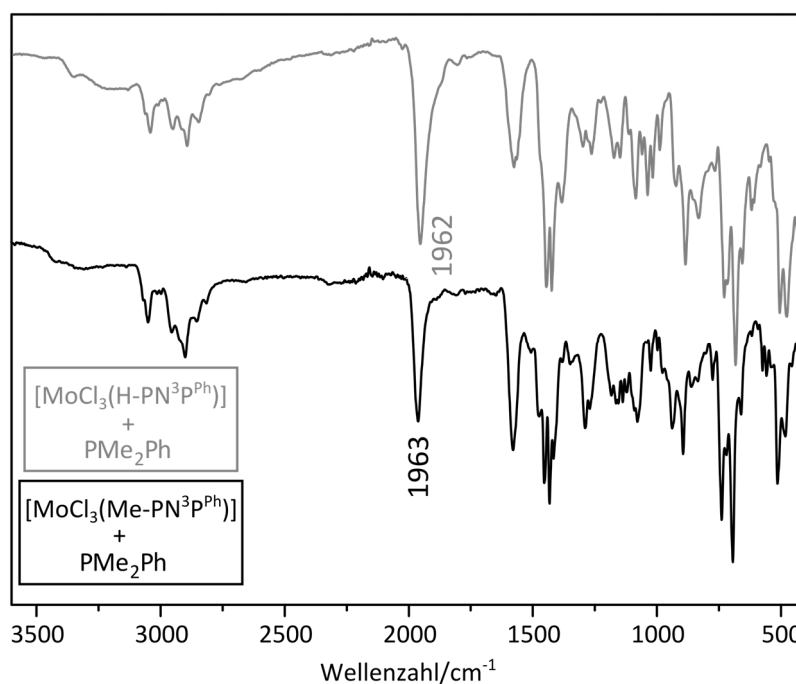
Der  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerligand (**30**), koordiniert an Molybdän, wurde ebenfalls hinsichtlich seiner Fähigkeit untersucht,  $\text{N}_2$ -Komplexe zu generieren. Da sich in vorherigen Versuchen herausstellte (Kapitel 5.1.4), dass  $\text{N}_2$ -Komplexe mit dem sterisch anspruchsvolleren Monophosphin  $\text{PPh}_2\text{Me}$  instabiler als entsprechende  $\text{N}_2$ -Komplexe mit dem kleineren  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  sind, wurde die Natriumamalgamreduktion der  $\text{Mo(III)}$ -Vorstufe  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) lediglich mit letzterem Coliganden durchgeführt (Abbildung 5.32).<sup>[340]</sup> Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht in THF gerührt wurde, wurde dieses vom Natriumamalgam abgetrennt und über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert.



**Abbildung 5.32:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

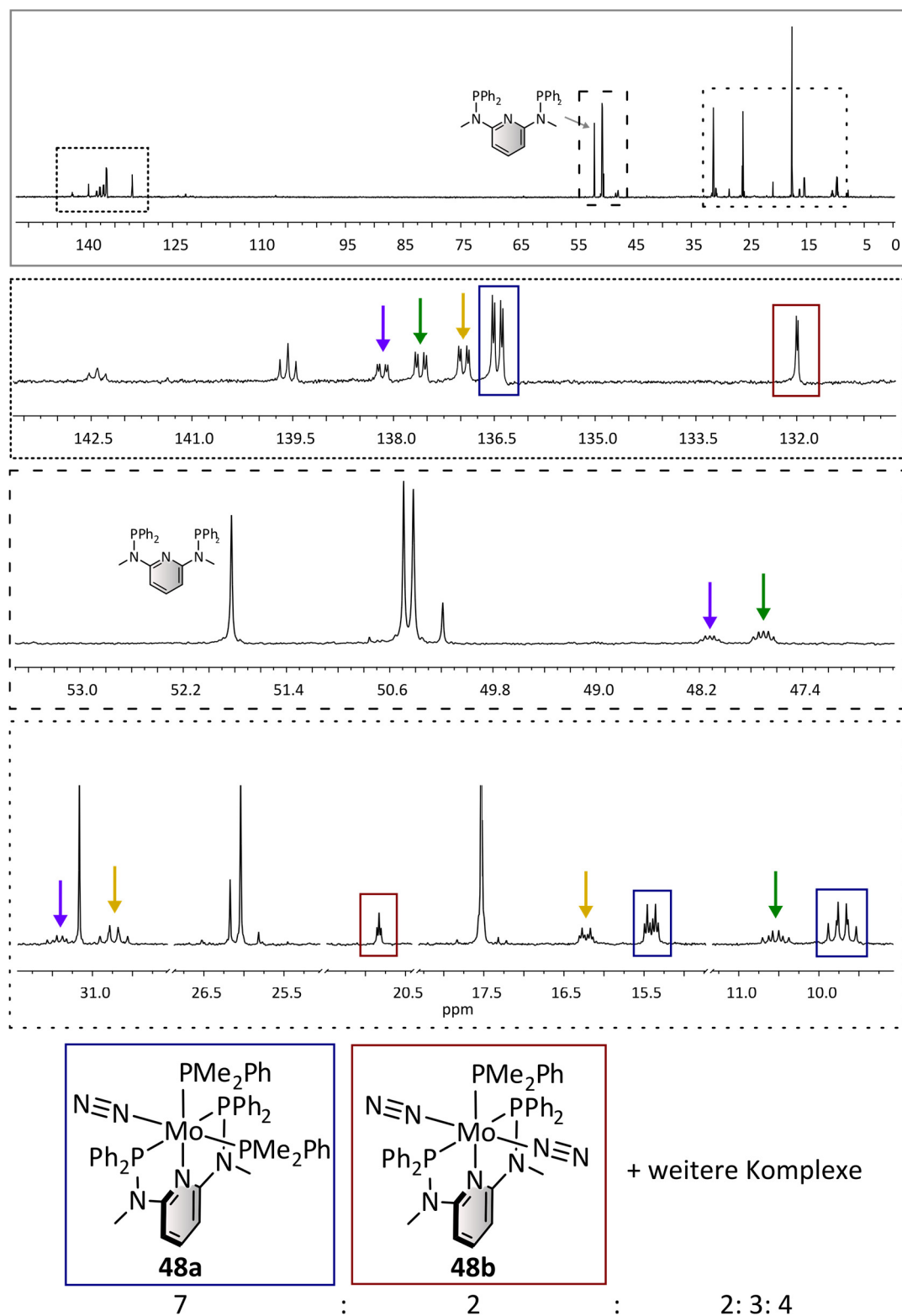
Anschließend wurde das Produkt mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum des Produktes **48** ist in Abbildung 5.33 (schwarz) gezeigt. In grau ist in dieser Abbildung zum Vergleich das IR-Spektrum des entsprechenden Produktes **43** basierend auf dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) (Kapitel 5.1.4) dargestellt. Die  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsfrequenzen der beiden Produkte **43** und **48** basierend auf dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - (**29**) und dem  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**30**) unterscheiden sich nicht (1963  $\text{cm}^{-1}$  vs. 1962  $\text{cm}^{-1}$ ), sodass die Methylierung der Amine keinen Einfluss auf die Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden hat. Auch wenn die definierte  $\text{N}_2$ -Bandenstruktur des Produktes **48** der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  darauf schließen lässt, dass

lediglich ein  $N_2$ -Komplex erhalten wurde, zeigen die vorherigen Experimente, dass stets eine Produktmischung vorlag (Kapitel 5.1.4).



**Abbildung 5.33:** Grau: IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(Me-PN^3P^{Ph})]$  (**39-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $PMe_2Ph$ . Schwarz: IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[MoCl_3(H-PN^3P^{Ph})]$  (**33-Cl**) mit zwei Äquivalenten  $PMe_2Ph$ . Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normiert.

Anhand des  $^{31}P$ -NMR-Spektrums von **48** kann diese Vermutung bestätigt werden (Abbildung 5.34). Bei der Umsetzung der Molybdän(III)-Vorstufe **39-Cl** basierend auf dem  $Me-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**30**) mit Natriumamalgam und  $PMe_2Ph$  sind deutlich mehr ( $N_2$ )-Komplexe entstanden als bei der analogen Reaktion basierend auf dem unmethylierten Liganden (**29**). Zwei  $N_2$ -Komplexe konnten mit Hilfe des  $^{31}P$ -NMR-Spektrums eindeutig charakterisiert werden. Wiederum stellt der *cis*- $[Mo(N_2)(PMe_2Ph)_2(Me-PN^3P^{Ph})]$ -Komplex (**48a**) das Hauptprodukt der Reaktion dar. Das Signal mit einer dd-Struktur bei 136.5 ppm resultiert aus den  $^{31}P$ -Kernen des  $Me-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**30**). Diese koppeln mit den zwei chemisch nicht-äquivalenten  $^{31}P$ -Kernen der  $PMe_2Ph$ -Monophosphine. Die Kopplungskonstante zwischen den  $^{31}P$ -Kernen des  $Me-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**30**) und dem  $^{31}P$ -Kern des Monophosphins *trans*-ständig zum Pyridinring ist mit 5.6 Hz erneut deutlich kleiner als die Kopplungskonstante zwischen den  $^{31}P$ -Kernen des  $Me-PN^3P^{Ph}$ -Liganden (**30**) und dem  $^{31}P$ -Kern des Monophosphins *trans*-ständig zum  $N_2$ -Liganden ( $J_{PP} = 20.0$  Hz).



**Abbildung 5.34:** Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  verdeutlicht, dass eine Produktmischung entstanden ist. Aufgenommen in  $\text{Benzol-d}_6$ . Das Produktverhältnis ist angegeben.

Der  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Ligand, der in *trans*-Position zum Pyridinring ist, kann dem Signal mit einer dt-Struktur bei 15.4 ppm zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante zu dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des anderen Monophosphins beträgt 16.5 Hz. Dieser Coligand ergibt ein Triplett vom Dublett bei 9.7 ppm. Analog zum Produkt der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}})]$  (**33-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  entsteht des Weiteren der *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}})]$ -Komplex (**48b**), der anhand eines Dubletts bei 132.0 ppm ( $^{31}\text{P}$ -Kerne des  $\text{Me-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**30**)) und eines Triplets bei 20.8 ppm ( $^{31}\text{P}$ -Kern des Monophosphins) identifiziert werden kann. Die Kopplungskonstante zwischen den unterschiedlichen  $^{31}\text{P}$ -Kernen liegt mit 4.2 Hz wiederum in der erwarteten Größenordnung.<sup>[78]</sup> Auch bei der Reduktion der Molybdän(III)-Vorstufe **39-Cl** basierend auf dem  $\text{Me-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**30**) kann eine teilweise Zersetzung des Liganden **30** beobachtet werden. Wiederum kann die Existenz einer Diphenylphosphinspezies anhand des Singuletts bei -40.1 ppm bestätigt werden.

Zusammenfassend zeigte sich, dass unter Verwendung des methylierten  $\text{Me-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**30**) deutlich mehr  $\text{N}_2$ -Komplexe bei der Natriumamalgamreduktion entstehen als bei Systemen, die auf dem  $\text{H-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**29**) basieren. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche unternommen, um, analog zu dem  $\text{H-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -System (**29**), andere  $\text{N}_2$ -Komplexe zu synthetisieren (vgl. Abbildung 5.12). Ein Vergleich der Ergebnisse basierend auf dem  $\text{H-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ - (**29**) und dem  $\text{Me-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**30**) verdeutlicht, dass das freie Proton der sekundären Aminfunktion im  $\text{H-PN}^{\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**29**) keinen Einfluss auf die Bildung der  $\text{N}_2$ -Komplexe hat. Die Lage der  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsfrequenz ist in den verschiedenen Systemen sehr ähnlich ( $1962\text{ cm}^{-1}$  und  $1963\text{ cm}^{-1}$ ), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die sekundären Amingruppen auch nach der Natriumamalgamreduktion intakt sind.

## 5.2. $\text{PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe

Die elektronischen Eigenschaften der  $\text{PN}^{(3)}\text{P}$ -Pincerliganden können über die Reste an den Phosphingruppen variiert werden. In Anlehnung an die  $\text{PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden **29** und **30** (Kapitel 5.1) wurde der  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand **31** synthetisiert<sup>[265]</sup> und an Molybdän(III) koordiniert, sodass anschließend  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexe mit dem entsprechenden Liganden **31** hergestellt werden sollten. Der  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**28**) ist ebenfalls literaturbekannt<sup>[352]</sup> und wurde von NISHIBAYASHI *et al.* an die entsprechenden Molybdän(III)-Präkursoren koordiniert.<sup>[78,119]</sup> Ausgehend von  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) wurde der zweikernige Distickstoffkomplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) synthetisiert, der als  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysator eingesetzt werden kann.<sup>[78]</sup> Der Ligand **28** und die entsprechenden Molybdänkomplexe dienten in dieser Arbeit als Vergleichssysteme, sodass diese ebenfalls synthetisiert wurden.

### 5.2.1. Ligandensynthese von $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ und $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$

Die Liganden  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$  (**28**) und  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) sind literaturbekannt und können über eine einstufige Synthese, wobei die Aufreinigung dieser Liganden im Vergleich zur Literatur verändert wurde, hergestellt werden (Abbildung 5.35).<sup>[265,352]</sup> Der Ligand  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$  (**28**) wird ausgehend von 2,6-Dimethylpyridin, welches mittels  $n\text{-BuLi}$  deprotoniert und anschließend mit Chlordi-*tert*-butylphosphin umgesetzt wird, erhalten. Der Ligand **28** wurde nicht, wie in der Literatur beschrieben,<sup>[352]</sup> aus Ether umkristallisiert, da die Löslichkeit in diesem Lösungsmittel zu hoch ist. Das Rohprodukt wurde mit Acetonitril gewaschen, sodass der Ligand mit einer Ausbeute von 48 % erhalten werden konnte (Literatur<sup>[352]</sup>: 55 %).

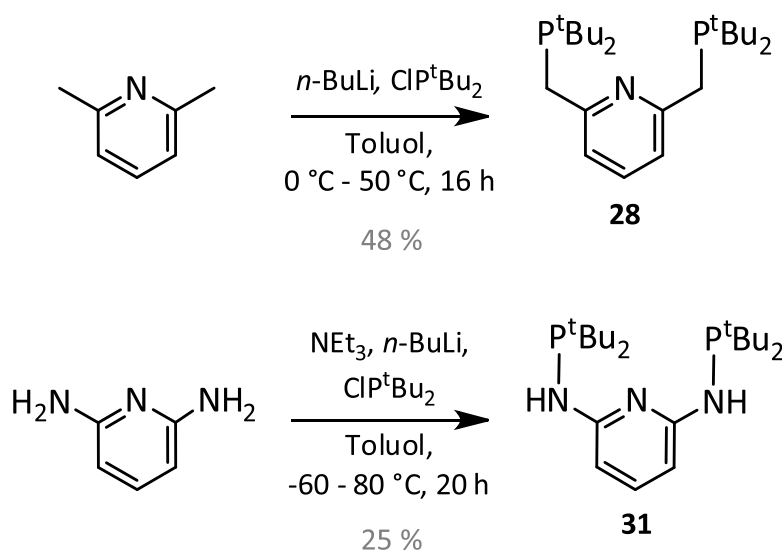
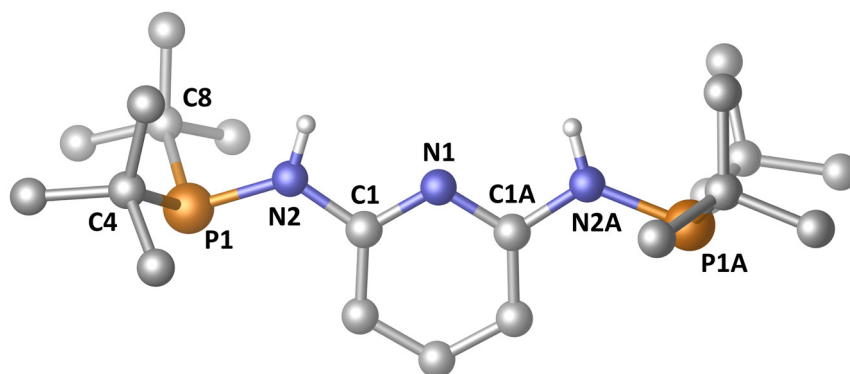


Abbildung 5.35: Synthese des  $\text{PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ - (**31**) und  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden (**28**).<sup>[265,352]</sup>

Der H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Ligand (**31**) wird erhalten, indem 2,6-Diaminopyridin mittels Triethylamin und *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit Chlordi-*tert*-butylphosphin für 16 h bei 80 °C in Toluol gerührt wird. Da die Löslichkeit dieses Liganden **31** in vielen organischen Lösungsmitteln sehr hoch ist, wurde dieser lediglich aus *n*-Hexan, und nicht wie angegeben aus Toluol/*n*-Hexan, umkristallisiert. Die Ausbeute dieser Reaktion ist mit 25 % sehr gering (Literatur<sup>[265]</sup>: 73 %). Dies liegt unter anderem daran, dass die Umsetzung der Edukte unter den angegebenen Bedingungen<sup>[265]</sup> im Vergleich zu den analogen Pincerliganden mit Phenylresten an den Phosphingruppen **29** und **30** weniger gut funktioniert. So kann das Edukt 2,6-Diaminopyridin während der Aufarbeitung isoliert werden. Des Weiteren entsteht ein grünes Nebenprodukt, welches nur schwer von dem Produkt **31** abgetrennt werden kann. Auf eine Optimierung der Synthese wurde dennoch verzichtet, da der Ligand H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) sehr rein und in ausreichenden Mengen hergestellt werden konnte. Nach einiger Zeit kristallisierte der Ligand **31** in *n*-Hexan aus, sodass Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden konnten.<sup>[340]</sup> Die Kristallstruktur von H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) ist in Abbildung 5.36 dargestellt.



**Abbildung 5.36:** Kristallstruktur von H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**). Wasserstoffatome (bis auf die Protonen an den beiden Aminfunktionen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Kapitel I.2 zu finden.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindung H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) sind in Tabelle 5.4 angegeben.

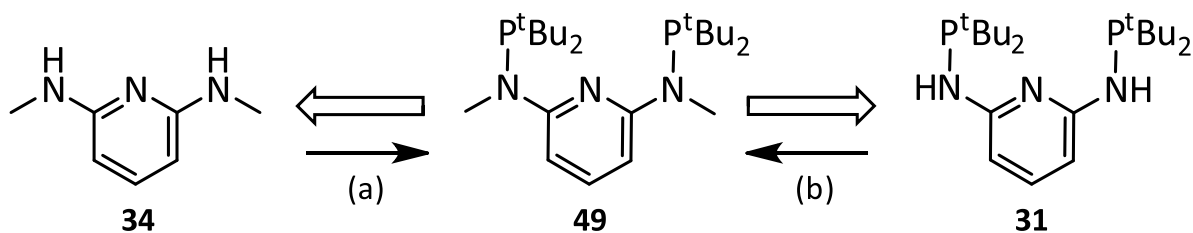
**Tabelle 5.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**).

N1-C1	1.342(3)	C1-N1-C1A	117.4(3)
N1-C1A	1.342(3)	N1-C1-N2	114.3(2)
C1-N2	1.395(3)	C1-N2-P1	125.67(16)
N2-P1	1.699(2)	N2-P1-C4	100.75(12)
P1-C4	1.871(3)	N2-P1-C8	100.67(12)
P1-C8	1.874(3)	C4-P1-C8	111.56(12)



Der Ligand weist in seiner unkoordinierten Form  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie auf. Der Winkel zwischen dem C1- (C1A-) Kohlenstoffatom, dem Aminstickstoff und dem jeweiligen Phosphoratom beträgt  $125.7^\circ$ . Der Winkel zwischen dem Pyridin-N-, dem C1-Atom (C1A) und dem jeweiligen Amin-N-Atom ist mit  $114.3^\circ$  deutlich kleiner als der zuvor beschriebene Winkel. Die Bindungslänge zwischen den Aminen und dem Phosphoratom ist erwartungsgemäß größer ( $1.70 \text{ \AA}$ ) als zwischen den Aminen und den entsprechenden Kohlenstoffatomen des Pyridinrings ( $1.40 \text{ \AA}$ ).

In Anlehnung an die Pincerliganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**29**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) sollte anschließend der methylierte Ligand  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**49**) hergestellt werden. Wird der  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**49**) retrosynthetisch zerlegt, gibt es zwei Möglichkeiten, wie das Produkt **49** erhalten werden kann (Abbildung 5.37). Zum einen kann, analog zum  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**30**),  $N,N'$ -Dimethylaminopyridin mit  $n\text{-BuLi}$  und Chlordi-*tert*-butylphosphin umgesetzt werden, sodass die Di-*tert*-butylphosphingruppen im letzten Syntheseschritt eingeführt werden (Abbildung 5.37, (a)). Zum anderen kann der Ligand  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) mit Methyljodid umgesetzt werden, sodass die Methylierung der sekundären Amine im letzten Syntheseschritt durchgeführt wird (Abbildung 5.37, (b)). Diese Syntheseroute verläuft analog zu der Synthese des methylierten Pincerliganden mit Di-*iso*-propylphosphingruppen von KIRCHNER *et al.* [338]



**Abbildung 5.37:** Retrosynthese des Liganden  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**49**). (a)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{ClP}^{\text{tBu}}_2$ ; (b)  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ,  $\text{MeI}$ .

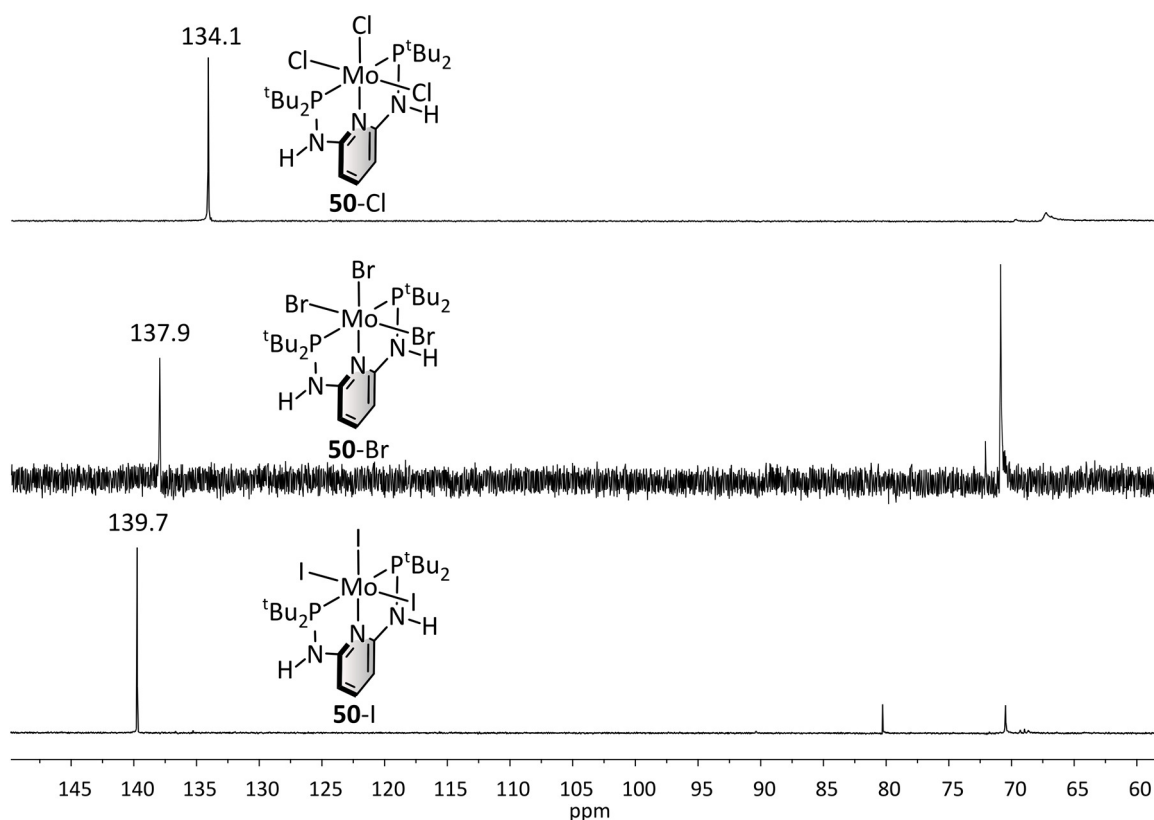
Gemäß der Syntheseroute (a) und in Anlehnung an den  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**30**) wurde  $N,N'$ -Dimethylaminopyridin (**34**) zunächst mit je einem Äquivalent  $n\text{-BuLi}$  und Chlordi-*tert*-butylphosphin umgesetzt und über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde der erste Syntheseschritt wiederholt und das Zwischenprodukt mit je einem weiteren Äquivalent  $n\text{-BuLi}$  und Chlordi-*tert*-butylphosphin versetzt. Nach der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass zum größten Teil die Edukte erhalten wurden. Das gewünschte Produkt konnte auf diese Weise nicht synthetisiert werden. Um den  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) gemäß Syntheseroute (b) zu methylieren, wurden die Phosphine zunächst  $\text{BH}_3$ -geschützt. [338] Hierfür wurde  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) mit 2.1 Äquivalenten  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan:Ethylacetat = 6:1), sodass das Produkt  $\mathbf{31}\cdot\text{BH}_3$  erhalten werden konnte. Dieses sollte in einem weiteren Schritt zunächst mittels  $n\text{-BuLi}$  deprotoniert werden und anschließend mit Methyljodid zum entsprechenden Liganden  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**49**) umgesetzt werden, indem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach der

säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes zeigte sich jedoch, dass das Produkt nicht erhalten wurde. Hauptsächlich wurde das Edukt, der  $\text{BH}_3$ -geschützte  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**31**· $\text{BH}_3$ ), isoliert.

Der methylierte  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**49**) konnte daher nicht synthetisiert werden. Vermutlich ist der sterische Anspruch der Di-*tert*-butylgruppen an den Phosphinen zu groß, sodass weder die Umsetzung mit dem bereits methylierten Amin **34** (Synthese (a)) noch die nachträgliche Einführung der Methylgruppen (Syntheseroute(b)) in den Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) realisiert werden kann.

### 5.2.2. Mo(III)-Komplexe mit $\text{PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden

Der Ligand  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) wurde mit den Molybdän(III)-Präkursoren  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (**38**) umgesetzt, indem das Reaktionsgemisch für fünf Stunden in siedendem Toluol und anschließend über Nacht bei 80 °C gerührt wurde. Die erhaltenen Produkte **50** wurden mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie, Elementaranalyse und paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wird die Koordination des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) an die Mo(III)-Zentren bestätigt (Abbildung 5.38).



**Abbildung 5.38:** Paramagnetische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**),  $[\text{MoBr}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Br**) und  $[\text{MoI}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-I**). Aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In allen drei Fällen (X = Cl, Br, I) liegt (wenig) freier Ligand **31** im Produkt **50** vor, was anhand der Singulett zwischen 65 und 70 ppm deutlich wird. Beim Produkt **50-Br** der Reaktion des Liganden H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) mit der Tribromidovorstufe [MoBr<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-Br**) fällt auf, dass der Anteil an freiem Liganden größer als der Anteil des Komplexes ist. Dies kann zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass sich die synthetisierten Mo(III)-Stufen **50** grundsätzlich schlecht und nur geringfügig in dem verwendeten NMR-Lösungsmittel (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) lösen, sodass die Lösungen vor der Aufnahme eines NMR-Spektrums filtriert werden mussten. Somit kann das reale Verhältnis zwischen Komplex **50** und Ligand **31**, der sich besser löst, verfälscht sein. Anders als die Ligandensysteme mit Diphenylphosphingruppen **29** und **30** koordiniert der Ligand H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) auch an die Triiodidovorstufe [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-I**). In Abhängigkeit der Reste an den Phosphinen können somit verschiedene Präkursoren [[MoX<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (X = Cl, Br, I) (**38**) für die Synthese des entsprechenden Mo(III)-Komplexes **50** geeignet sein. Dieses Phänomen konnte unter anderem Dr. L. SÖNCKSEN, der in seiner Dissertation Liganden mit Di-*iso*-propylphosphingruppen und deren Molybdänkomplexe synthetisiert hat, zeigen.<sup>[173]</sup> So stellte sich heraus, dass für die Koordination eines Tripodliganden mit Alkylphosphingruppen der [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]-Komplex (**38-I**) besser geeignet ist als die entsprechenden Trichlorido- bzw. Tribromidopräkursoren **38-Cl** bzw. **38-Br**.<sup>[92,173]</sup>

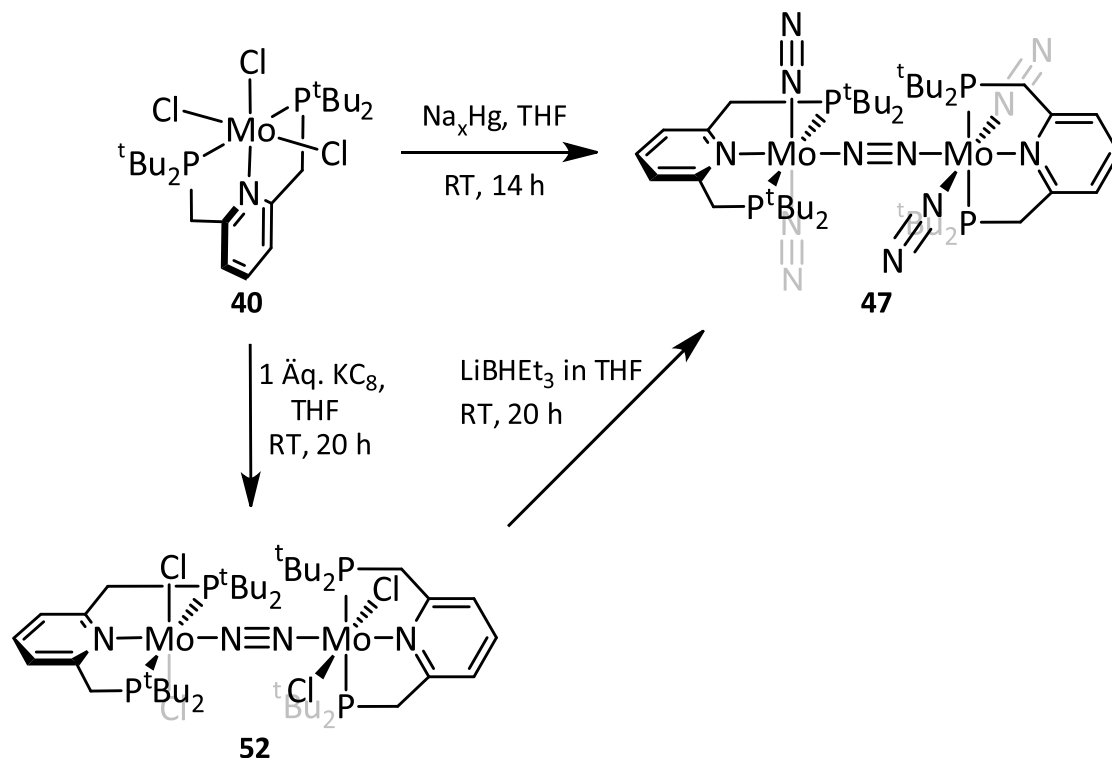
Der PNP<sup>tBu</sup>-Ligand (**28**) wurde, wie in der Literatur beschrieben, an [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-Cl**) und [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-I**) koordiniert, indem das jeweilige Reaktionsgemisch über Nacht bei 50 °C in THF gerührt wurde.<sup>[78,119]</sup> Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mittels Schwingungsspektroskopie, Elementaranalyse und paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersucht. Da diese Komplexe **40** lediglich als Vergleichssysteme dienen, wird nun nicht detaillierter auf diese eingegangen. Die massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 5.1.3 diskutiert.

### 5.2.3. Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit PN<sup>(3)</sup>P<sup>tBu</sup>-Pincerliganden

Basierend auf dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Liganden (**31**) und den entsprechenden Mo(III)-Komplexen [MoX<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (X = Cl, Br, I) (**50**) wurden Versuche unternommen, um Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe zu synthetisieren. In Anlehnung an den N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Katalysator [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) von NISHIBAYASHI *et al.* stand hierbei besonders die Synthese des N<sub>2</sub>-verbrückten, zweikernigen Molybdänkomplexes [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**51**) im Fokus.<sup>[78]</sup> Ausgehend von der Molybdän(III)-Stufe [MoCl<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-Cl**) konnte der zweikernige Molybdänkomplex [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) laut NISHIBAYASHI *et al.* standardgemäß über die Natriumamalgamreduktion erhalten werden (Abbildung 5.39, oben).<sup>[78]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, den [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)]-Komplex (**47**) zu synthetisieren, verläuft über das Mo(II)-Zwischenprodukt [{Mo(Cl)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**52**). Dieser Komplex **52** wird wiederum

ausgehend von  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{KC}_8$  synthetisiert. Das Mo(II)-Produkt **52** wird dann mit einem Überschuss an  $\text{LiBHET}_3$  versetzt, sodass der Mo(0)-Katalysator **47** erhalten wird.<sup>[123]</sup>



**Abbildung 5.39:** Möglichkeiten zur Synthese des  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysators  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**). Ausgehend von  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) kann dieser über die Natriumamalgamreduktion erhalten werden. Weiterhin kann der Katalysator über das gezeigte Mo(II)-Zwischenprodukt **52**, welches mit  $\text{LiBHET}_3$  umgesetzt wird, erhalten werden.<sup>[78,123]</sup>

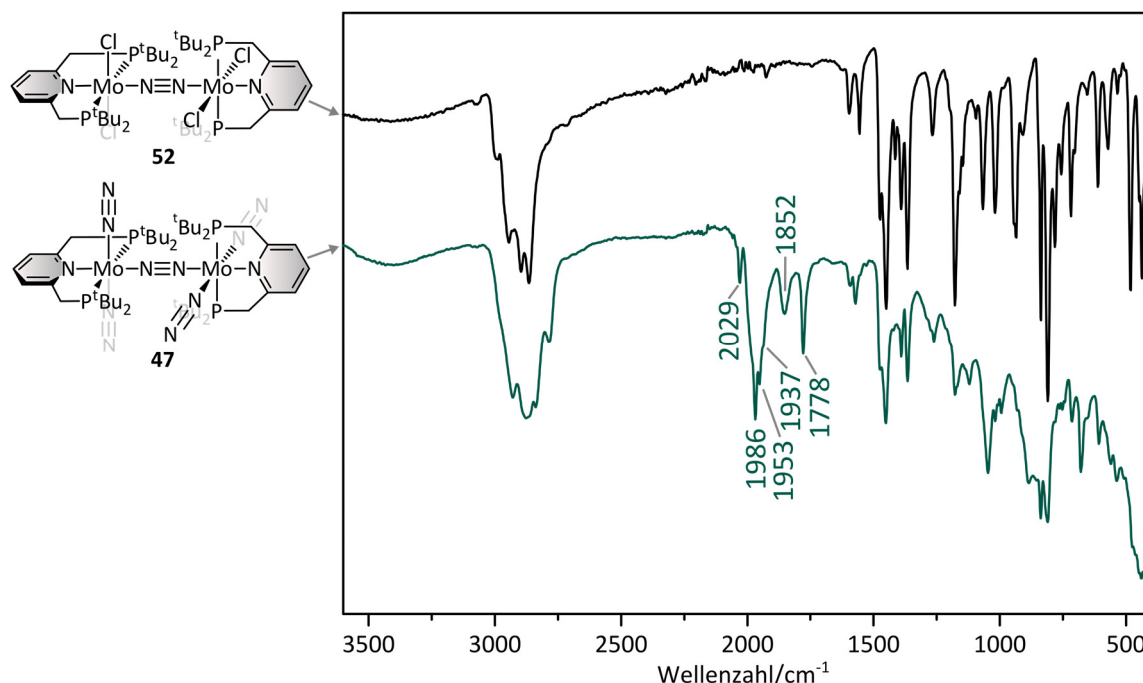
#### Synthese des $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Komplexes von NISHIBAYASHI *et al.*

Zunächst wurde versucht, diesen literaturbekannten Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) zu synthetisieren, da dieser, auch in folgenden Katalyseexperimenten, als Vergleichssystem dienen sollte. Über die vorgestellte Natriumamalgamreduktion, wie sie von NISHIBAYASHI *et al.* beschrieben wurde,<sup>[78]</sup> konnte der  $\text{N}_2$ -verbrückte, zweikernige Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) nicht synthetisiert werden. Unter den angegebenen Bedingungen färbte sich die Reaktionslösung (THF), bestehend aus der Mo(III)-Vorstufe  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) und Natriumamalgam (6 Äq. Na), nach kurzer Zeit dunkelgrün und nicht dunkelviolet. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom  $\text{Na}_x\text{Hg}$  abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.<sup>[78]</sup> Im IR-Spektrum des Rohproduktes war keine  $\text{N}_2$ -Bande zu beobachten. In einem nächsten Versuch wurde das Lösungsmittel an dieser Stelle im  $\text{N}_2$ -Strom ausgetrieben, um sicherzustellen, dass sich ein möglicher Komplex **47** nicht aufgrund

des angelegten Vakuums zersetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde vor einer weiteren Aufarbeitung schwingungsspektroskopisch untersucht. Es konnten einige, wenig intensive  $\text{N}_2$ -Banden im Bereich von  $1982\text{ cm}^{-1}$  und  $1929\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. NISHIBAYASHI *et al.* geben an, dass die  $\text{N}_2$ -Schwingung der terminalen  $\text{N}_2$ -Liganden als eine Bande bei  $1936\text{ cm}^{-1}$  (Festkörper) zu beobachten ist.<sup>[78]</sup> Anhand des vorliegenden IR-Spektrums des Rohproduktes kann keine Aussage über die Existenz des gewünschten Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) getroffen werden. Folglich wurde dieses Rohprodukt, wie in der Literatur angegeben, mit Benzol extrahiert und mit *n*-Hexan versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und für sehr kurze Zeit im Vakuum getrocknet. Anschließend schwingungsspektroskopische Untersuchungen des grünen Produktes im Festkörper und in einer THF-Lösung zeigten, dass sich ein mögliches Produkt während der Aufarbeitung zersetzt hat, da keine  $\text{N}_2$ -Bande im Spektrum zu erkennen ist. Die Ergebnisse verdeutlichen die hohe Empfindlichkeit und Instabilität der entstandenen Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexe mit dem  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden (**28**), sodass die Synthese zum  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Katalysator (**47**) anhand der Vorschrift nicht reproduziert werden konnte. Die Problematik der Instabilität des Produktes wird in der Veröffentlichung von NISHIBAYASHI *et al.* nicht thematisiert.<sup>[78]</sup>

Da die erste Syntheseroute nicht zum gewünschten  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Molybdän(0)-Komplex **47** führte, wurde die zweite Syntheseroute verfolgt (Abbildung 5.39). Um folglich den  $[\{\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Komplex (**52**) herzustellen, wurde der  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ -Präkursor (**40-Cl**) mit einem Äquivalent  $\text{KC}_8$  in THF für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei färbte sich die Lösung, wie in der Literatur beschrieben, dunkelblau-grün.<sup>[123]</sup> Diese wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Anschließend wurde *n*-Hexan hinzugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Produkt **52** wurde als dunkelblau-grüner Feststoff erhalten. Dieser wurde mit einem Überschuss an  $\text{LiBHEt}_3$  weiter umgesetzt, sodass das  $\text{Mo(II)}$  zu  $\text{Mo(0)}$  reduziert werden konnte. Wie in der Literatur angegeben, färbte sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Nachdem diese für 20 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nicht gelöster Feststoff wurde abfiltriert und die Benzollösung mit *n*-Hexan versetzt. Der gebildete, dunkle Feststoff wurde von der Lösung getrennt, wobei an dieser Stelle zu bemerken ist, dass die Empfindlichkeit des gebildeten Produktes bereits beim Umstecken des Kolbens mit der Reaktionslösung auf die Fritte erkennbar wird. Bei dem geringsten Kontakt mit Sauerstoff verfärbt sich die dunkelgrüne Lösung augenblicklich rot. Dennoch konnte ein dunkelblau-grünes Produkt in sehr geringen Ausbeuten isoliert sowie schwingungs- und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das IR-Spektrum des synthetisierten Produktes „**47**“ ist in Abbildung 5.40 im Vergleich zu dem IR-Spektrum des Eduktkomplexes  $[\{\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) gezeigt. Die Reduktion von  $\text{Mo(II)}$  zu  $\text{Mo(0)}$  mittels  $\text{LiBHEt}_3$  geht eindeutig mit einer Koordination von  $\text{N}_2$  an Molybdän einher, wie anhand des IR-Spektrums deutlich wird. Es wird jedoch erkennbar, dass der gewünschte Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) nicht selektiv entstanden ist. Es kann eine Vielzahl an  $\text{N}_2$ -Banden, die

eine hohe Intensität aufweisen, in einem Bereich von  $2029\text{ cm}^{-1}$  bis  $1778\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Banden bei  $2029\text{ cm}^{-1}$ ,  $1986\text{ cm}^{-1}$ ,  $1953\text{ cm}^{-1}$  und  $1937\text{ cm}^{-1}$  deuten auf terminal gebundene  $\text{N}_2$ -Liganden hin, wobei die Bande bei  $1937\text{ cm}^{-1}$  möglicherweise dem Zielkomplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) zugeordnet werden kann.



**Abbildung 5.40:** Schwarz: IR-Spektrum von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**). Grün-blau: IR-Spektrum des Produktes „**47**“ der Reduktion von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiHBEt}_3$ . Links dargestellt ist der  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Komplex (**52**) und der gewünschte  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ -Komplex **47**.

Die beiden Banden bei  $1852\text{ cm}^{-1}$  und  $1778\text{ cm}^{-1}$  könnten auf einen verbrückenden  $\text{N}_2$ -Liganden hinweisen. NISHIBAYASHI *et al.* geben für den verbrückenden Distickstoffliganden eine Streckschwingungsfrequenz, welche Raman-spektroskopisch ermittelt wurde, von  $1890\text{ cm}^{-1}$  an.<sup>[78]</sup>

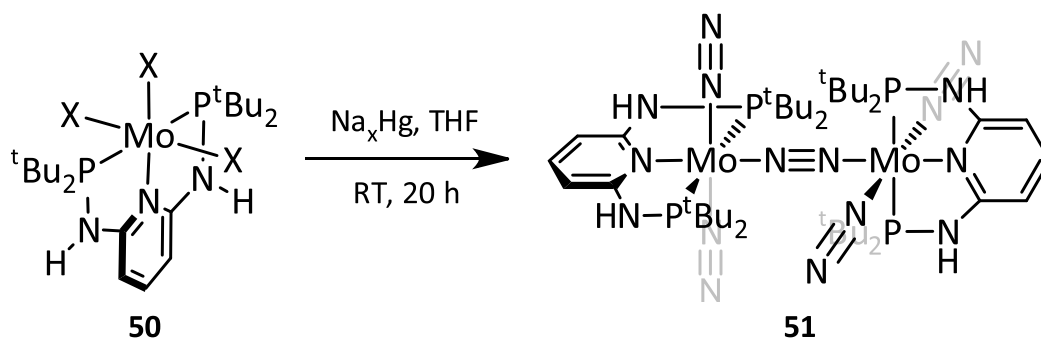
Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird eine Vielzahl an Signalen mit einer Singulettstruktur erkennbar, sodass wiederum bestätigt wird, dass viele verschiedene Produkte entstanden sind, deren genaue Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden kann. Die vier  $^{31}\text{P}$ -Kerne des Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) weisen laut Literaturangabe ein Singulett bei  $94.6\text{ ppm}$  auf.<sup>[78]</sup> Im gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann ein vergleichsweise intensives Signal bei  $91.6\text{ ppm}$  beobachtet werden, welches eventuell auf einen derartigen  $\text{N}_2$ -verbrückten Komplex zurückzuführen ist. Allerdings wird auch anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie deutlich, dass die entstandenen Komplexe eine hohe Instabilität aufweisen, da sich in drei unabhängigen Messungen der gleichen Probe das Signal für den freien  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**28**) bei  $36.2\text{ ppm}$  stetig vergrößert. Es wird vermutet, dass während der Reaktion neben dem eventuell hergestellten Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) weitere  $\text{N}_2$ -

verbrückte Oligomere entstanden sind. Bei Lagerung des Produktes bei  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre sind diese enthaltenen  $\text{N}_2$ -Komplexe über mehrere Tage stabil, sodass sich die Bandenstruktur im IR-Spektrum auch nach dieser Zeit nicht ändert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthese des Katalysators  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) von NISHIBAYASHI *et al.* nicht so trivial ist, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[78]</sup> Über den ersten Syntheseweg, die Natriumamalgamreduktion, konnte das Produkt **47** nicht erhalten werden. Die zweite Syntheseroute, die Reduktion mit  $\text{KC}_8$  und  $\text{LiHBEt}_3$ , führte zwar zu einem Produkt, welches  $\text{N}_2$  bindet, jedoch konnte die Struktur der enthaltenen Komplexe nicht aufgeklärt werden. Dass der Zielkomplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) in der Produktmischung vorliegt, kann anhand von entsprechenden Signalen im IR- sowie im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vermutet werden.

#### Syntheseveruche zur Herstellung eines zweikernigen $\text{Mo(0)}$ - $\text{N}_2$ -Komplexes mit $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$

Die zuvor beschriebenen Versuche wurden auf das  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -System (**31**) übertragen. Es wurde wiederum versucht, über die klassische Natriumamalgamreduktion ausgehend von  $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (**50**) den  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**51**) zu synthetisieren. Hierfür wurden die drei Präkursoren **50** mit sechs Äquivalenten Natriumamalgam und THF versetzt und über Nacht unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt (Abbildung 5.41).<sup>[340]</sup>



**Abbildung 5.41:** Syntheseroute ausgehend von  $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50**) ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zum  $\text{N}_2$ -verbrückten Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**51**).

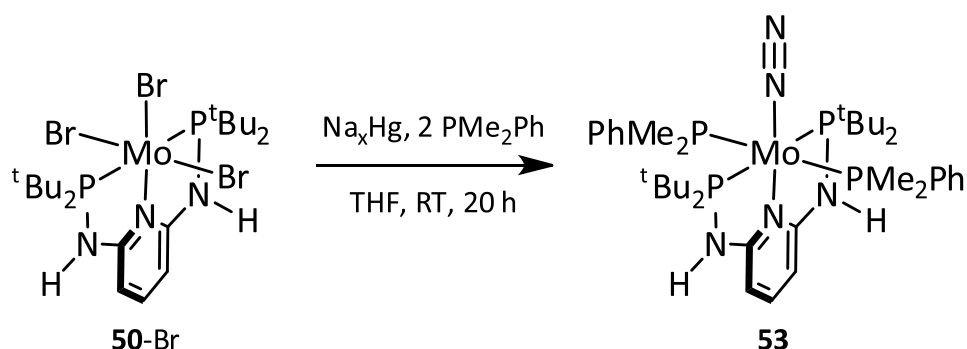
Überraschenderweise zeigte sich in allen drei Fällen nicht die erwartete Farbänderung der Reaktionslösung. IR-spektroskopische Untersuchungen nach vier Stunden sowie am Ende der Reaktionszeit vor der Aufarbeitung machten deutlich, dass kein Produkt, welches  $\text{N}_2$  bindet, erhalten wurde. Es konnte keine  $\text{N}_2$ -Streckschwingungsbande beobachtet werden. Eine relativ intensive Bande bei  $3370\text{ cm}^{-1}$ , die der N-H-Schwingung des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) zugeordnet werden kann, ist zu erkennen. Da diese Schwingung in den  $\text{Mo(III)}$ -Stufen **50** mit dem Liganden **31** aufgrund dessen Koordination an das Metallzentrum nicht vorhanden ist, lässt die Existenz dieser Bande darauf schließen, dass der  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**31**) unkoordiniert im Produkt vorliegt. Um einen genaueren Hinweis auf mögliche Produkte zu erhalten, wurde das hellgrüne Rohprodukt zusätzlich mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spek-

troskopie (THF- $d_8$ ) untersucht. Lediglich im Bereich zwischen 44 ppm und 63 ppm können im Spektrum wenige Signale beobachtet werden. Das Hauptsignal ist bei 59.1 ppm lokalisiert und kann eindeutig dem nicht-kordinierten  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) zugeordnet werden. Es können keine Signale in einem Bereich über 100 ppm erkannt werden, sodass kein Molybdän(0)-Komplex mit koordiniertem Pincerliganden **31** entstanden ist. Unter den Bedingungen der Natriumamalgamreduktion dekoordiniert der Ligand  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**), sodass keine Molybdän(0)- $\text{N}_2$ -Komplexe erhalten werden können. Im Gegensatz zum  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) mit Diphenylphosphinresten wird die N-P-Bindung des Pincerliganden **31** mit Di-*tert*-butylphosphingruppen durch das Natriumamalgam nicht gespalten. Anderenfalls würde ein Signal in einem Bereich unterhalb von 20 ppm beobachtet werden, welches auf eine freie Di-*tert*-butylphosphinspezies hindeuten würde.<sup>[348]</sup> Der  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**31**) bleibt zwar intakt, koordiniert jedoch nicht mehr an Molybdän, sodass die Bildung des zweikernigen,  $\text{N}_2$ -verbrückten Komplexes **51** nicht erfolgt.

Die zuvor vorgestellte Reduktion mit einem Äquivalent  $\text{KC}_8$  zum entsprechenden  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Mo(II)-Chloridokomplex und die anschließende Reduktion mittels  $\text{LiHBEt}_3$  zum zweikernigen Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplex erweisen sich an dieser Stelle als wenig vielversprechend (s. o.).<sup>[123]</sup> Aufgrund der primären Amine im Ligandenrückgrat des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) ist die Umsetzung mit dem  $\text{LiHBEt}_3$ , welches ebenfalls die Amine deprotonieren kann, nicht geeignet.

#### Synthese von Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen mit $\text{PMe}_2\text{Ph}$

Um zu überprüfen, ob lediglich die Bildung des zweikernigen Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexes **51** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) über die Natriumamalgamroute nicht möglich ist oder ob sich die  $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$ -Stufen (**50**) generell nicht mittels Natriumamalgam zu entsprechenden Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen **53** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) reduzieren lassen, wurden Versuche unternommen, den  $[\text{MoBr}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  Präkursor (**50-Br**) zusätzlich mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  mittels  $\text{Na}_x\text{Hg}$  zu reduzieren (Abbildung 5.42).<sup>[340]</sup>



**Abbildung 5.42:** Syntheschema zur Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoBr}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Br**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

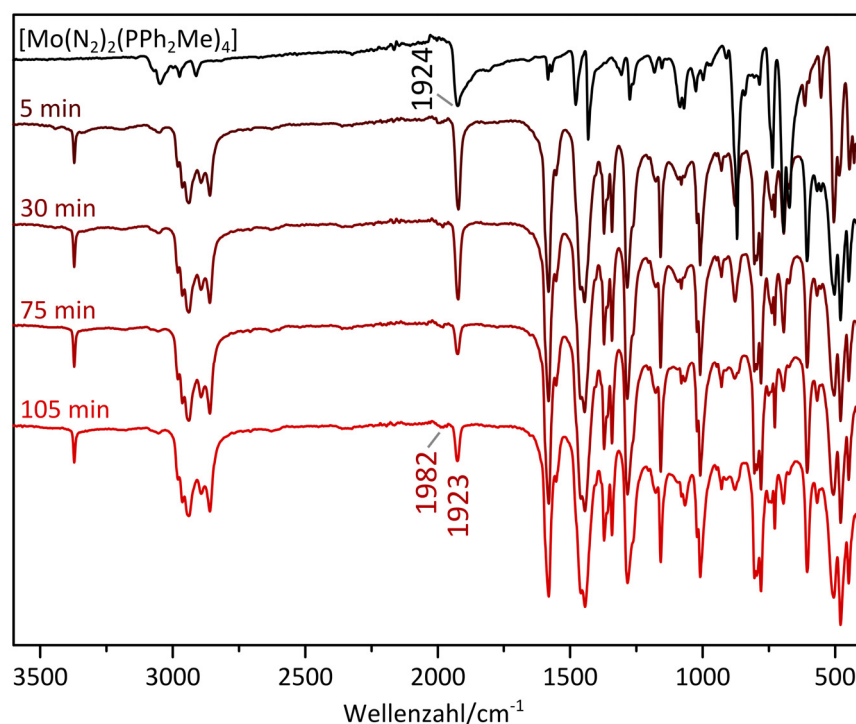


Hierfür wurde der Präkursorkomplex **50-Br** zu Natriumamalgam in THF gegeben, mit dem Monophosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  versetzt und über Nacht unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt. Wiederum war keine Färbänderung des Reaktionsgemisches zu erkennen. Das Rohprodukt wurde vom Natriumamalgam abgetrennt und über Celite® filtriert. IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen dieses Rohproduktes zeigten, dass das vorliegende Produkt kein  $\text{N}_2$  bindet. Eine deutliche Bande bei  $3370\text{ cm}^{-1}$ , die der N-H-Streckschwingung zugeordnet werden kann, gibt erneut einen Hinweis darauf, dass der  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$ -Ligand (**31**) nicht mehr an das Molybdänzentrum bindet, da diese Bande im Präkursor  $[\text{MoBr}_3(\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}})]$  (**50-Br**) nicht beobachtet werden kann. Diese Annahme kann mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Das Singulett bei 59.1 ppm deutet wiederum auf unkoordinierten  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$ -Liganden (**31**) hin. Weiterhin ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein intensives Singulett bei -45.5 ppm sichtbar, welches dem unkoordinierten Monophosphin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  zuzuordnen ist. Im Bereich über 100 ppm sind keine Signale zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass keine Molybdän(0)-Spezies mit koordiniertem  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$ -Liganden (**31**) entstanden ist. Es können ebenfalls keine Signale beobachtet werden, welche ein Kopplungsmuster aufweisen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass keine Molybdän(0)-Komplexe mit koordiniertem  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$ -Liganden (**31**) und Monophosphin entstanden sind. Anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums kann jedoch gezeigt werden, dass der Ligand  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$  (**31**), insbesondere die N-P-Bindung, während der Natriumamalgamreduktion stabil bleibt (s. o.). Die Ergebnisse zeigen, dass die  $[\text{MoX}_3(\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}})]$ -Komplexe (**50**) nicht mittels Natriumamalgam zum entsprechenden Mo(0)-Komplex **53** reduziert werden können.

Um dennoch  $\text{N}_2$ -Komplexe basierend auf dem Liganden  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$  (**31**) zu synthetisieren, wurde versucht, einen derartigen Komplex **53'** über eine Ligandensubstitutionsreaktion herzustellen. Hierfür wurde, wie bereits in Kapitel 5.1.4 beschrieben, der Ligand  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}}$  (**31**) mit  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) in THF gelöst und bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. In regelmäßigem Abstand wurden IR-Spektren von der Reaktionslösung aufgenommen, um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen (Abbildung 5.43). Die  $\text{N}_2$ -Bande des Eduktes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) sowie die neu gebildete  $\text{N}_2$ -Bande liegen nah beieinander ( $1924\text{ cm}^{-1}$  vs.  $1923\text{ cm}^{-1}$ ). Aufgrund der unterschiedlichen  $\text{N}_2$ -Bandenstruktur und der Veränderung des IR-Spektrums im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sich ein neues Produkt, welches  $\text{N}_2$  bindet, gebildet hat. Eine zweite, wenig intensive und breite  $\text{N}_2$ -Bande bei  $1982\text{ cm}^{-1}$  wird erkennbar, welche auf den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{tBu}}})]$  **53'a** hindeuten könnte.<sup>[340]</sup>

Aufgrund der Di-*tert*-butylphosphingruppen, welche im Vergleich zu Diphenylphosphinresten mehr Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen, ist die  $\text{N}_2$ -Bande im vorliegenden Produkt **53'** zu kleineren Wellenzahlen verschoben ( $1923\text{ cm}^{-1}$ ) als die  $\text{N}_2$ -Bande im entsprechenden Komplex **42** mit dem  $\text{H-PN}^{3\text{P}^{\text{Ph}}}$ -Liganden (**29**) ( $1968\text{ cm}^{-1}$ , Kapitel 5.1.4). Im Laufe der Reaktionszeit nimmt die

Intensität der neu gebildeten  $N_2$ -Bande bei  $1923\text{ cm}^{-1}$  jedoch deutlich ab, was auf eine thermische Instabilität des Produktes **53'** schließen lässt (Abbildung 5.43).



**Abbildung 5.43:** Schwingungsspektroskopische Reaktionskontrolle der Ligandensubstitutionsreaktion (s. o.). In schwarz gezeigt ist das IR-Spektrum des Eduktes  $[Mo(N_2)_2(PPh_2Me)_4]$  (**41**). Alle Spektren wurden normiert, um die relativen Intensitäten miteinander vergleichen zu können.

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum des Produktes, welches nach dem Ende der Reaktionszeit (nach ca. 105 min) aufgenommen wurde, sind zwei Hauptsignale zu erkennen. Das Signal bei 57.6 ppm ist dem freien  $H-PN^3P^{tBu}$ -Liganden (**31**) und das Singulett bei -26.5 ppm freiem  $PPh_2Me$  zuzuordnen. Signale, die einem  $N_2$ -Komplex mit dem  $H-PN^3P^{tBu}$ -Liganden (**31**) entsprechen könnten, sind nicht zu beobachten. Folglich koordiniert zwar der  $H-PN^3P^{tBu}$ -Ligand (**31**) zum Teil an das Molybdänzentrum, sodass  $PPh_2Me$  dekoordiniert, jedoch zersetzen sich mögliche  $N_2$ -Komplexe wieder, sodass diese mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden können.

Die Synthese von  $N_2$ -Komplexen basierend auf dem  $H-PN^3P^{tBu}$ -Liganden (**31**) erwies sich als sehr schwierig. Die Natriumamalgamreduktion der Präkursoren  $[MoX_3(H-PN^3P^{tBu})]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) (**50**) führte zu keinem Komplex, der  $N_2$  bindet. Auch mittels der Ligandensubstitutionsreaktion werden lediglich thermisch instabile Komplexe erhalten, die nicht vollständig charakterisiert werden können.

Insgesamt ergibt sich, dass die  $R'-PN^3P^R$ -Pincerliganden **29-31** ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) mit verschiedenen Resten an den Phosphindonoren (Phenyl vs. *tert*-Butyl), welche an einen  $Mo(III)$ -Präkursor koordinieren, sich hinsichtlich ihrer Umsetzung zu  $N_2$ -Komplexen sehr unterschiedlich verhalten. Im

Vergleich der Liganden **29**, **30** und **31** zueinander könnte ein möglicher Grund für das Ausbleiben der Reaktion zu  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexen im Fall der  $\text{Mo(III)}$ -Komplexe mit dem  $\text{H-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) ein erhöhter sterischer Anspruch der Di-*tert*-butylphosphinreste sein. Eine damit verbundene Instabilität konnte anhand der Ligandsubstitutionsreaktion ausgehend von  $[\text{Mo(N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) und  $\text{H-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) beobachtet werden. Da allerdings  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexe mit dem ähnlichen  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.*, welcher ebenfalls Di-*tert*-butylphosphingruppen aufweist, existieren und literaturbekannt sind,<sup>[78,89]</sup> kann die erwähnte Sterik nicht das Hauptproblem der Reaktion sein. Da sich der  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Ligand (**28**) lediglich anhand der  $\text{CH}_2$ -Verknüpfung zwischen Pyridinring und Phosphindonoren von dem  $\text{H-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) unterscheidet, kann vermutet werden, dass die Aminfunktion im Ligandenrückgrat von **31** die Bildung von Distickstoffkomplexen negativ beeinflusst. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass mit den Liganden  $\text{R}'\text{-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{Ph}}$  ( $\text{R}' = \text{H, Me}$ ) (**29** und **30**), die ebenfalls diese (primäre bzw. sekundäre) Aminfunktion aufweisen,  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexe synthetisiert werden können. Eine Zersetzung des  $\text{H-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) während der Natriumamalgamreduktion konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden, da sich hier lediglich eine Dekoordination des Liganden **31** vom Molybdänzentrum zeigte. Weiterhin kann eine eventuelle Deprotonierung des Liganden **31** während der Natriumamalgamreduktion, die möglicherweise die Reaktion zu  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexen beeinträchtigen würde, ausgeschlossen werden. Im erhaltenen Produkt nach genannter Reduktion kann eine deutliche N-H-Streckschwingung des intakten  $\text{H-PN}^{(3)}\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) im IR-Spektrum beobachtet werden. Ein genauer Grund für die Dekoordination des Liganden **31** während der Natriumamalgamreduktion und die damit zusammenhängende erfolglose Synthese von  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexen kann somit nicht eindeutig angegeben werden. Möglicherweise stellt die geringere Flexibilität der Amin- in **31** im Vergleich zur  $\text{CH}_2$ -Verknüpfung in **28** im Zusammenhang mit den sterisch anspruchsvollen Di-*tert*-butylreste ein Problem bei der Synthese von  $\text{N}_2$ -Komplexen dar.

### 5.3. PCP<sup>Ph</sup>- und PCP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe

Im Jahr 2017 veröffentlichten NISHIBAYASHI *et al.* einen zweikernigen, N<sub>2</sub>-verbrückten Molybdänkomplex **54** mit dem PCP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden (**27**). Dieses System ist in der Lage, bis zu 200 Äquivalente Ammoniak unter dem Einsatz von erheblichen Mengen an Lutidiniumtriflat als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Elektronenquelle zu generieren. Nach zweifacher Methylierung des Benimidazolgerüsts des Liganden konnte die Anzahl an Äquivalenten sogar auf 230 gesteigert werden.<sup>[79]</sup> Durch die Verwendung des PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) konnte die Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI die Stabilität des Katalysators und somit die Ausbeute an Ammoniak weiter erhöhen.<sup>[79]</sup> Aufgrund der stabilen Metall-NHC-Bindung (NHC = *N*-heterozyklisches Carben) findet keine Dissoziation vom Molybdänzentrum statt, sodass der Ligand auch nach den katalytischen Experimenten koordiniert am Metall vorliegt.<sup>[79,116]</sup> Carbene sind starke  $\sigma$ -Donoren und weisen je nach Art des Metallzentrums, der Anzahl an d-Elektronen, der Geometrie und der Art der Coliganden eine unterschiedlich ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit auf.<sup>[353,354]</sup> Insgesamt sind NHCs jedoch stark elektronendonierende Liganden und führen zu einer sehr hohen Aktivierung von koordinierten kleinen Molekülen, wie N<sub>2</sub>.<sup>[116,168,355]</sup> Dr. C. GRADERT konnte in seiner Dissertation anhand von Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexen zeigen, dass das *N*-heterozyklische Carben im Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**),<sup>[271]</sup> welcher ein Imidazolrückgrat und Ethylenbrücken zu den Diphenylphosphingruppen aufweist, ein reiner  $\sigma$ -Donor ist. Die fehlende  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit und die damit zusammenhängende hohe Elektronendichte am Molybdänzentrum führte bei der Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit diesem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) dazu, dass der N<sub>2</sub>-Ligand derart stark aktiviert wurde, dass die Komplexe thermisch instabil waren.<sup>[167,168]</sup> Die hohe Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden unter der Verwendung von Phosphincoliganden wird anhand einer N<sub>2</sub>-Streckschwingungsfrequenz von 1876 cm<sup>-1</sup> deutlich.<sup>[167]</sup> Im Vergleich zu diesem imidazolbasierten Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) weist das benzimidazolbasierte PCP<sup>tBu</sup>-System (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* eine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit auf.<sup>[79]</sup> Diese Fähigkeit liegt darin begründet, dass die NHC-Einheit des Liganden **27** nahezu senkrecht zur Ebene steht, die durch die Phosphine, das Molybdän und zwei terminale N<sub>2</sub>-Liganden aufgespannt wird.<sup>[79]</sup> Im Gegensatz dazu konnten die Autoren zeigen, dass der imidazolbasierte Im-PCP<sup>tBu</sup>-Ligand, welcher Ethylenbrücken zwischen dem NHC und den Phosphinresten trägt, eine geringere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit besitzt. Durch die Ethylenbrücke weist der Im-PCP<sup>tBu</sup>-Ligand eine höhere Flexibilität auf, wenn dieser an Molybdän koordiniert ist. Folglich ist die NHC-Einheit in Bezug auf die zuvor genannte Ebene verdreht, sodass die Überlappung der beteiligten Orbitale und somit die  $\pi$ -Rückbindung zwischen Metall und Carben geringer ist.<sup>[79]</sup> Dies könnte unter anderem ebenfalls ein möglicher Grund für die fehlende  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit in Molybdän(0)-Komplexen mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) von Dr. C. GRADERT sein.<sup>[167]</sup> Folglich sollte

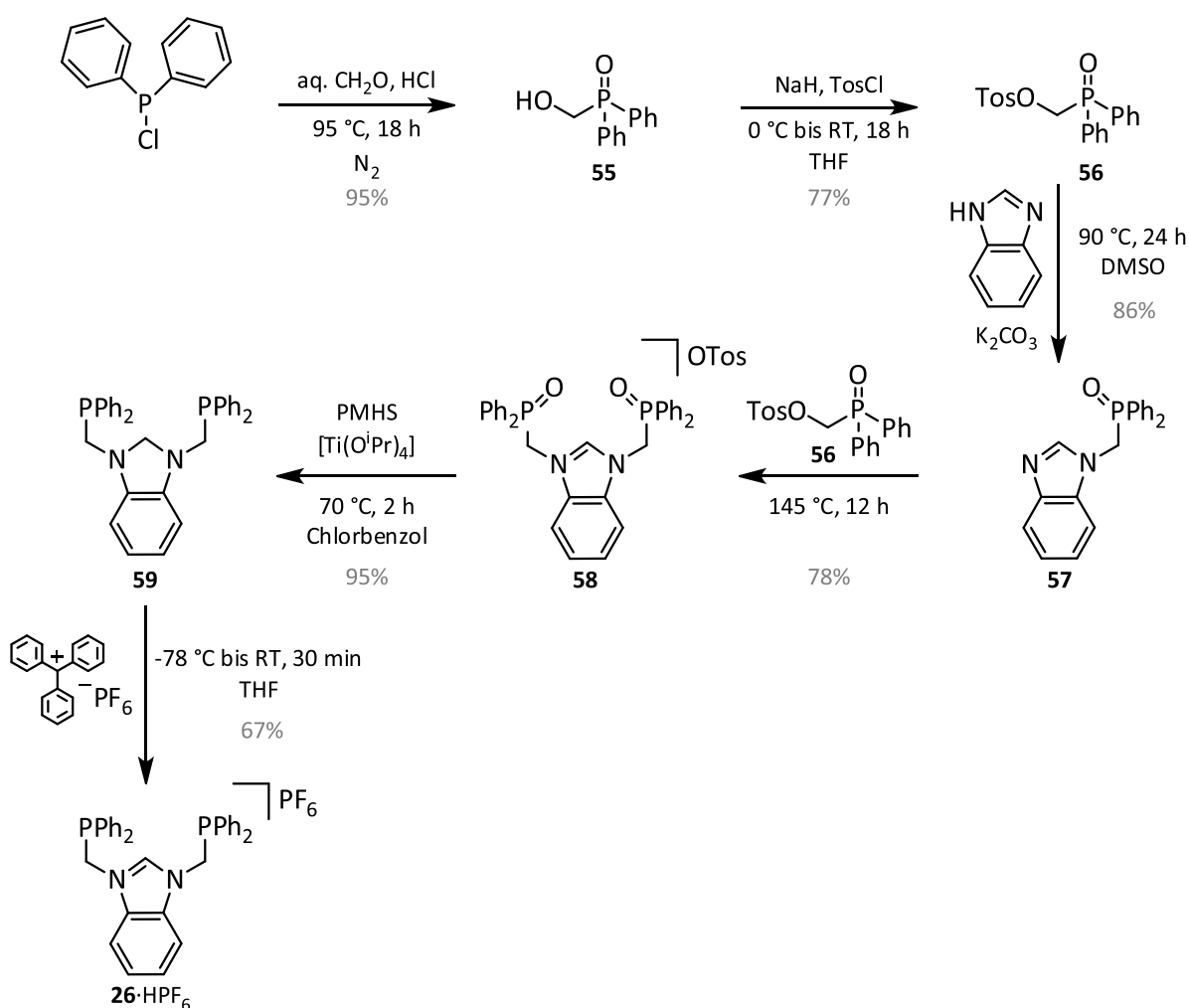
der literaturbekannte benz-imidazolbasierte PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**26**),<sup>[274]</sup> der eine Methylenbrücke zwischen NHC und Phosphinrest trägt, hinsichtlich seiner Fähigkeit untersucht werden, an Molybdän zu koordinieren, sodass Distickstoffkomplexe erhalten werden können. Durch die eingeschränkte Flexibilität dieses Liganden **26** soll eine senkrechte Koordination des Carbens ermöglicht werden, sodass eine bessere Überlappung der NHC-Molybdän-Orbitale für eine mögliche  $\pi$ -Rückbindung sichergestellt ist. Dies könnte zur Folge haben, dass der gebundene N<sub>2</sub>-Ligand zwar ausreichend, nicht jedoch so stark aktiviert ist, dass erhaltene Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe instabil sind. Die Synthese von imidazolbasierten Im-PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph, <sup>t</sup>Bu), in denen das NHC über eine Methylenbrücke mit den Phosphinen verbunden ist, kann laut Literaturangaben<sup>[79]</sup> nicht realisiert werden, sodass folgende Untersuchungen mit dem benz-imidazolbasierten System **26** durchgeführt wurden.

Zusätzlich sollte der PCP<sup>tBu</sup>-Ligand (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* synthetisiert und an Molybdän(III) koordiniert werden. Auch die anschließende Reduktion zum N<sub>2</sub>-verbrückten Mo-PCP<sup>tBu</sup>-Komplex **54** stand hierbei im Fokus. Dieser sollte als Vergleichssystem dienen und einen Zugang zu katalytischen Experimenten ermöglichen.

### 5.3.1. Ligandensynthese von PCP<sup>Ph</sup> und PCP<sup>tBu</sup>

Der Ligand PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub> (**26**·HPF<sub>6</sub>) wurde gemäß einer Vorschrift von RIEGER *et al.* synthetisiert (Abbildung 5.44).<sup>[274]</sup> Zunächst wurde Chlordiphenylphosphin mit wässriger Formaldehydlösung und konzentrierter Salzsäure unter Stickstoffatmosphäre zu Hydroxymethyldiphenylphosphinoxid (**55**) umgesetzt.<sup>[270,356,357]</sup> Die Hydroxygruppe wurde anschließend mittels Natriumhydrid deprotoniert und unter dem Einsatz von Tosylchlorid tosyliert. Dieses Zwischenprodukt 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)-4-tosylat (**56**) wurde mit Benzimidazol, welches mittels K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deprotoniert wurde, in DMSO für 24 Stunden bei 90 °C gerührt, sodass 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazol (**57**) erhalten wurde. Um dieses einfachsubstituierte Benzimidazol **57** mit einem weiteren Äquivalent 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)-4-tosylat (**56**) umzusetzen, wurden beide Edukte **56** und **57** in einer Schmelzreaktion bei 145 °C für 12 Stunden gerührt. In einem nächsten Schritt wurden die Phosphinoxide von **58** mit Polymethylhydrosiloxan (PMHS) in Chlorbenzol reduziert, wobei die Reaktion durch [Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] katalysiert wird.<sup>[358–360]</sup> In dem von FAVRE-RÉGUILLON *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktion wird in einem ersten Schritt der Katalysator [Ti<sup>IV</sup>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] zu [Ti<sup>III</sup>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>(<sup>i</sup>PrOH)] durch ein entsprechendes Hydrosiloxan (Literatur<sup>[361]</sup>: Tetramethyldisiloxan, TMDS) reduziert. Die aus dem TMDS entstehende siliziumzentrierte Radikalspezies reagiert mit dem Phosphinoxid, sodass eine neue phosphorzentrierte Radikalspezies generiert wird. Diese zerfällt zum gewünschten Phosphin, indem der zuvor am Phosphor gebundene Sauerstoff auf das Siliziumradikal übertragen wird, sodass ein weiteres sauerstoffzentriertes Radikal (SiO·) entsteht. Dieses oxidiert wiederum den

Ti(III)-Komplex zum Ausgangsprodukt  $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ , sodass ein Silanol ( $\text{SiOH}$ ) entsteht. Unter Abspaltung von Wasser kondensieren zwei Silanolmoleküle zu einer Siloxanspezies. Um folglich ein Phosphinoxid zu einem Phosphin zu reduzieren, wird eine Si-H-Funktion benötigt.<sup>[361–363]</sup> Es stellte sich heraus, dass unter der Verwendung von PMHS katalytische Mengen des  $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  nicht ausreichen, sodass die Reaktion mindestens mit äquimolaren Mengen durchgeführt werden muss.<sup>[358,363]</sup> Gleichzeitig zur Reduktion der Phosphinoxide wurde das positiv geladene Benzimidazolgerüst hydriert, sodass das Zwischenprodukt **59** erhalten wurde, welches zwei Wasserstoffatome am zentralen Kohlenstoffatom des Benzimidazolrings trägt. Bei dieser Reaktion ist das Beachten der Reaktionsbedingungen von großer Bedeutung, da ansonsten diverse Nebenprodukte entstehen können. Auch die Verwendung von PMHS mit einem Molgewicht von  $M \approx 390 \text{ g/mol}$  ist für den Erfolg der Reaktion unerlässlich.



**Abbildung 5.44:** Ligandensynthese von  $\text{PCP}^{\text{Ph}}\text{-HPF}_6$  (**26·HPF<sub>6</sub>**) gemäß der Vorschrift von RIEGER *et al.*<sup>[274]</sup>

Durch die Verwendung von Triphenylcarbenium-Hexafluorophosphat konnte ein Hydrid des Benzimidazolgerüsts abstrahiert und gleichzeitig das Gegenion Hexafluorophosphat in die Verbindung eingeführt werden, sodass PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub> (**26**·HPF<sub>6</sub>) erhalten wird. Der Ligand **26**·HPF<sub>6</sub> wurde als weißer Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 31 % erhalten und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse untersucht.

Der PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Ligand (**27**·HPF<sub>6</sub>), welcher erstmals von der Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI synthetisiert wurde, konnte in einer vierstufigen Synthese hergestellt werden (Abbildung 5.45).<sup>[79]</sup> Anders als bei dem PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) wurde in dem Fall von PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> (**27**·HPF<sub>6</sub>) das Benzimidazolgerüst ausgehend von *ortho*-Phenylendiamin in einem vorletzten Syntheseschritt aufgebaut. Gemäß einer Vorschrift von SEGAWA *et al.* wurde zunächst Di-*tert*-butylphosphin mit Paraformaldehyd und anschließend mit *ortho*-Phenylendiamin zu *N,N'*-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethylen)-1,2-diaminobenzol (**60**) umgesetzt.<sup>[275]</sup>

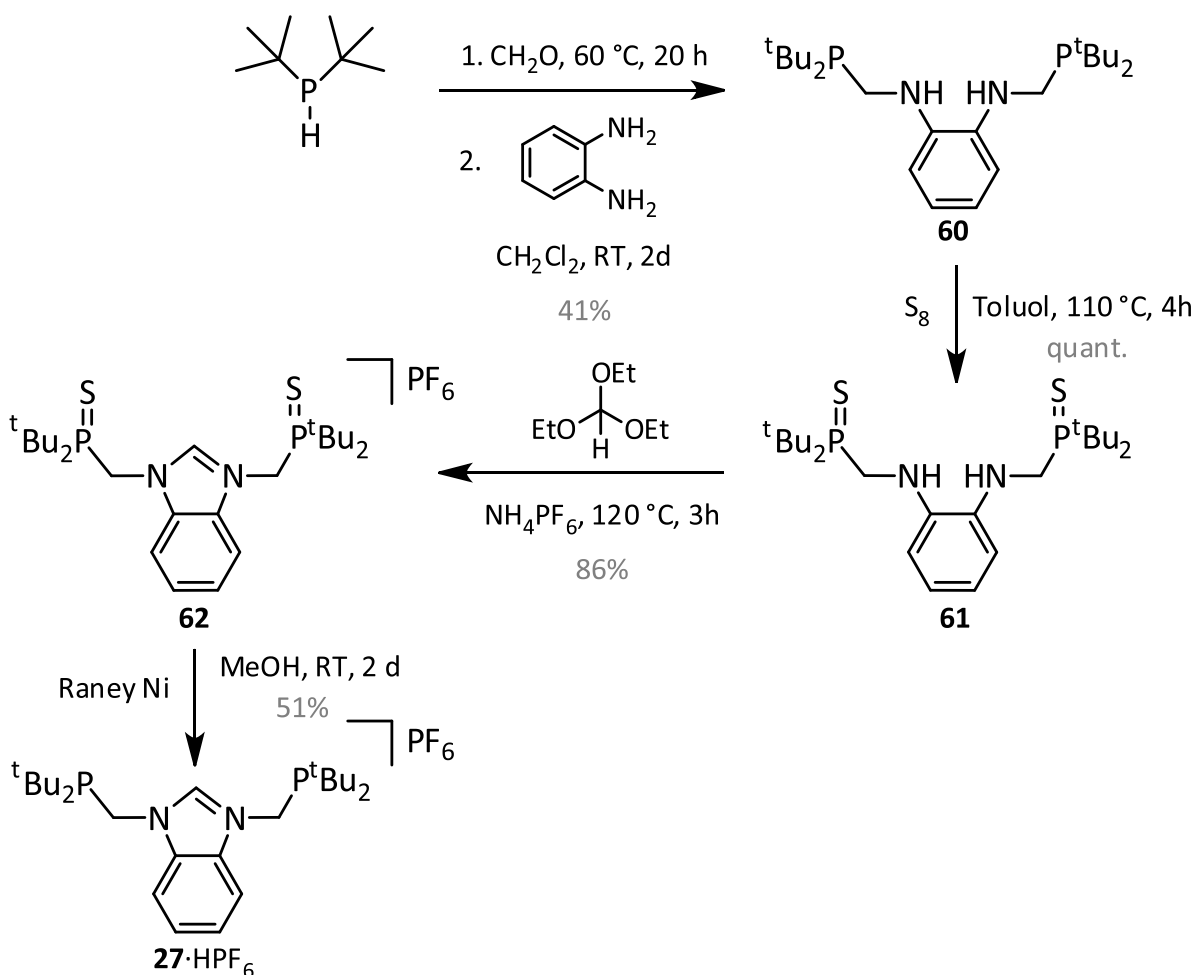
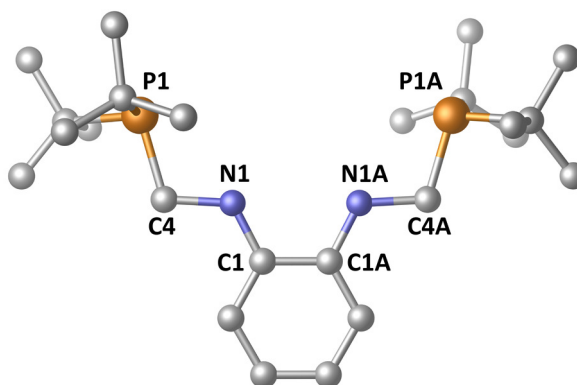


Abbildung 5.45: Ligandensynthese von PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> (**27**·HPF<sub>6</sub>) gemäß der Vorschrift von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[79]</sup>

Durch Umkristallisieren des Rohproduktes von **60** aus *n*-Hexan konnten Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 5.46). Die erhaltene Ligandenvorstufe **60** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Aufgrund der Stellung der Di-*tert*-butylreste an den Phosphinen weist das Molekül **60** eine C<sub>2</sub>-Symmetrie auf. Der N1-C1-C1A- sowie der N1A-C1A-C1-Winkel betragen 117.4° und sind somit deutlich größer als in entsprechenden funktionalisierten Benzimidazolen. So weist der genannte Winkel in dem PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) von RIEGER *et al.* (s. o.) einen Winkel von 106.5° auf.<sup>[274]</sup> Der Winkel zwischen den beiden zentralen Kohlenstoffatomen der Di-*tert*-butylreste und dem jeweiligen Phosphoratom beträgt ca. 111.0° und ist somit um ca. 9° größer als der entsprechende Winkel in dem PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) (102.2°). Der Unterschied liegt hierbei in den verschiedenen Resten an den Phosphoratomen (Di-*tert*-butyl vs. Diphenyl). Die Phosphor-, Stickstoff-, C1- und C1A-Atome liegen in einer Ebene, sodass das Molekül unter Vernachlässigung der Di-*tert*-butylreste planar ist. Die Bindungslänge zwischen den Phosphoratomen und dem Kohlenstoffatom der Methylenbrücke liegt mit 1.860 Å im typischen Bereich für eine derartige Bindung.<sup>[274]</sup> Weitere ausgewählte Winkel und Bindungslängen sind in Tabelle 5.5 gegeben.



**Abbildung 5.46:** Kristallstruktur von *N,N'*-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethylen)-1,2-diaminobenzol (**60**). Kristalle wurden aus einer *n*-Hexan-Lösung erhalten. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 5.5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *N,N'*-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethylen)-1,2-diaminobenzol (**60**).

N1-C1	1.342(3)	C1-N1-C1A	117.4(3)
N1-C1A	1.342(3)	N1-C1-N2	114.3(2)
C1-N2	1.395(3)	C1-N2-P1	125.67(16)
N2-P1	1.699(2)	N2-P1-C4	100.75(12)
P1-C4	1.871(3)	N2-P1-C8	100.67(12)
P1-C8	1.874(3)	C4-P1-C8	111.56(12)



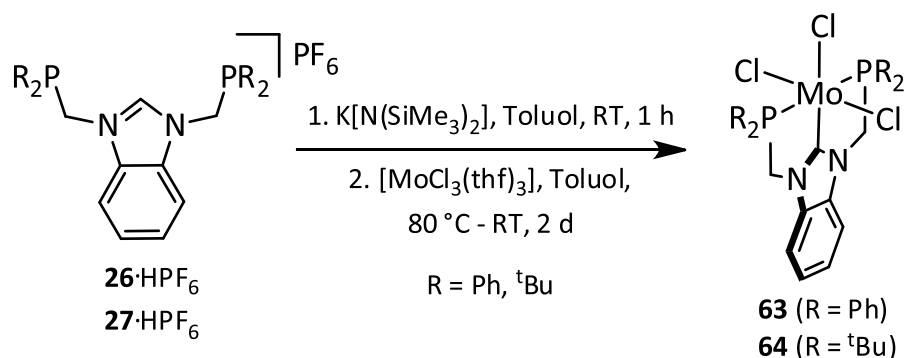
In zwei weiteren Syntheseschritten wurden die Phosphingruppen mit elementarem Schwefel geschützt und anschließend das Benzimidazolgerüst mit Orthoameisensäuretriethylester aufgebaut. Das benötigte Gegenion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> wurde in Form von Ammoniumhexafluorophosphat eingeführt. Die Phosphingruppen wurden reduziert, indem die schwefelgeschützte Ligandenvorstufe **62** für zwei Tage mit einem Überschuss an Raney-Nickel in Methanol unter Stickstoffatmosphäre gerührt wurde. Dies ist eine gängige Methode, um Phosphinsulfide zu reduzieren.<sup>[364–366]</sup> Der erhaltene Ligand PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> (**26**·HPF<sub>6</sub>) wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse untersucht.

### 5.3.2. Mo(III)-Komplexe mit PCP<sup>Ph</sup>- und PCP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden

Die beiden hergestellten PCP<sup>R</sup>-Liganden **26** und **27** (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) sollten zunächst an Mo(III) koordiniert werden. In der Literatur sind verschiedene Methoden beschrieben, Metall-NHC-Komplexe herzustellen, wobei verschiedene Konzepte angewendet werden können.<sup>[261,367]</sup> Zum einen kann das *N*-heterozyklische Carben zunächst mittels einer Base (z. B. Na/KHMDS, KO<sup>t</sup>Bu) deprotoniert und anschließend mit einem Metall umgesetzt werden.<sup>[79,167,261]</sup> Besonders für frühe Übergangsmetalle wird diese Methode angewendet.<sup>[79,168,261,334,368,369]</sup> Aber auch die Synthese von Metall-NHC-Komplexen mit späten Übergangsmetallen, wie z. B. Rhodium, ist auf diese Weise möglich.<sup>[273]</sup> Zum anderen können Metall-Carbenkomplexe über eine Transmetallierung ausgehend von den entsprechenden Silber-Carben-<sup>[261,271,272]</sup> oder Kupfer-Carbenkomplexen<sup>[370,371]</sup> stattfinden. Über die Transmetallierung werden hauptsächlich Carbenkomplexe mit späten Übergangsmetallen hergestellt. So konnte gezeigt werden, dass während dieser Reaktion bei Übergangsmetallen der Gruppe vier (Ti, Zr) ein Chlorid- anstelle eines Carbentransfers vom Transmetallierungsreagenz, einem Silber-Carbenkomplex, auf den Titan- oder Zirkoniumkomplex stattfindet.<sup>[261,372]</sup> Eine weitere Möglichkeit, Metall-Carbenkomplexe zu generieren, ist die Deprotonierung des Carbens unter Anwesenheit eines geeigneten Metallpräkursors. NHC-Komplexe mit späten Übergangsmetallen werden häufig auf diese Weise hergestellt.<sup>[261,270,274]</sup> RIEGER *et al.* konnten mit dem PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) ausgehend von PdCl<sub>2</sub> bzw. [μ-OCH<sub>3</sub>Rh(COD)]<sub>2</sub> (COD = Cycloocta-1,5-dien) ohne vorherige Deprotonierung des Liganden Palladium- und Rhodiumkomplexe herstellen.<sup>[274]</sup>

In Anlehnung an die vorherigen Arbeiten zu Molybdän-Carbenkomplexen im Arbeitskreis TUCZEK<sup>[167,168,334,373]</sup> und an die Synthese von Molybdänkomplexen mit dem PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[79]</sup> sollten die Molybdänkomplexe ausgehend von dem *in situ* deprotonierten PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**26/27**) hergestellt werden (Abbildung 5.47).<sup>[79]</sup> Der jeweilige PCP<sup>R</sup>·HPF<sub>6</sub>-Ligand **26**·HPF<sub>6</sub> bzw. **27**·HPF<sub>6</sub> (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) wird in das freie Carben **26** bzw. **27** überführt, indem das Benzimidazolgerüst mittels einer geeigneten Base innerhalb einer Stunde in Toluol depro-

toniert wird. Laut der Originalvorschrift von NISHIBAYASHI *et al.* wird anschließend der Mo(III)-Präkursor  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  (**38-Cl**) zu dem Reaktionsgemisch gegeben und für 19 h bei 80 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand mit *n*-Hexan und Toluol gewaschen. Der Feststoff wird mit Dichlormethan extrahiert und mit *n*-Hexan ausgefällt.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 5.47:** Synthese der  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{R}})]$ -Systeme (R = Ph,  $^t\text{Bu}$ ) (**63**, **64**). Das freie Carben wird *in situ* mittels  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  generiert.<sup>[79]</sup>

#### Mo(III)-Komplexe mit dem $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ -Liganden

Der  $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ -Ligand wurde in Anlehnung an die oben beschriebene Syntheseroute mit dem  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursor (**38-Cl**) umgesetzt, wobei in mehreren unabhängigen Versuchen einige Syntheseparameter (Temperatur, Base, Aufarbeitung) geändert wurden (Tabelle 5.6). So wurde die Reaktion sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass unter Verwendung der Base  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  bei 80 °C Produkte erhalten werden, deren gemessene Elementaranalyse näher an der berechneten liegt. Die entsprechende Synthese (Tabelle 5.6, 2) bei Raumtemperatur brachte ein graues Produkt hervor, dessen gemessene Elementaranalyse deutlich von der berechneten abweicht.

Weiterhin wurde die Stoffmenge von  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  bezogen auf die Einwaage des  $\text{PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HPF}_6$ -Liganden (**26**· $\text{HPF}_6$ ) variiert. Um mögliche Nebenreaktionen des Überschusses an  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  zu vermeiden, wurden neben den in der Vorschrift von NISHIBAYASHI *et al.* angegebenen 1.4 Äquivalenten  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  lediglich 1.05 Äquivalente  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  eingesetzt. Die gemessene Elementaranalyse der erhaltenen Produkte (Tabelle 5.6, 5 und 1 bzw. 4) weicht in beiden Fällen (leicht) von der berechneten Elementaranalyse ab, wobei die Abweichung bei dem Produkt, welches mit 1.05 Äquivalenten  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erhalten wurde, größer ist.

Ein nächster Parameter, der verändert wurde, ist die Aufarbeitung des Produktes. Während der Reaktion zu **63** bildet sich ein Niederschlag, welcher zum einen lediglich abfiltriert und gewaschen wurde und zum anderen wie angegeben<sup>[79]</sup> anschließend mit Dichlormethan extrahiert wurde. Hierbei findet eine deutliche Farbänderung des Produktes statt. In diesen Fällen (Tabelle 5.6, 3 und 4)

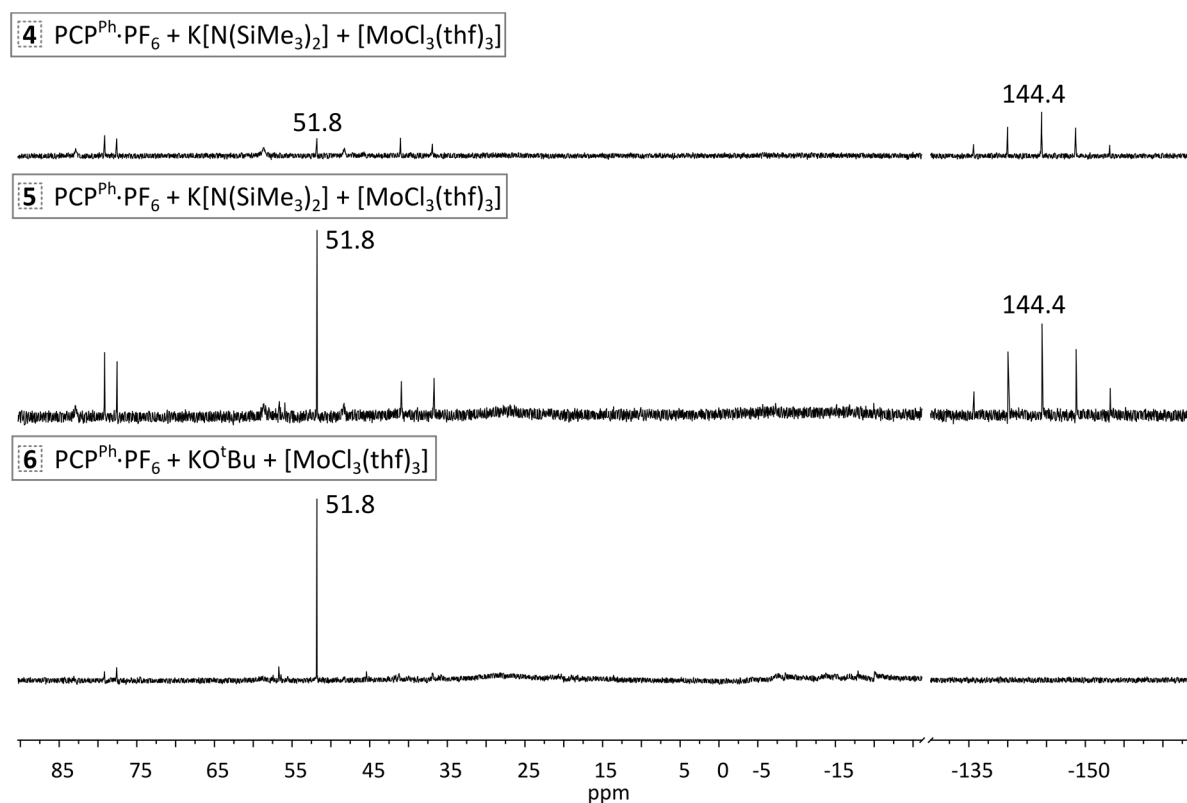
war das Rohprodukt zunächst grün-braun; nach der Extraktion wies dieses eine schwarze Farbe auf. Die gemessenen Elementaranalysen weichen nur leicht von der berechneten Elementaranalyse ab. Auffällig ist jedoch, dass der gemessene Chloridgehalt (Tabelle 5.6, 3) um ca. 3 % von dem berechneten abweicht. Dies kann entweder darauf zurückzuführen sein, dass das Produkt nicht (sauber) erhalten wurde oder darauf, dass weitere Fehlerquellen vorliegen, wie z. B. eine ungenaue Titration oder eine falsche Einwaage aufgrund eines hygroskopischen Produktes. Da die schwarze Farbe der erhaltenen Produkte sehr untypisch für Molybdän(III)-Komplexe (mit Carbenliganden<sup>[79,167,168]</sup>) ist und von der Farbangabe (orange-braun) in der Vorschrift von NISHIBAYASHI *et al.* deutlich abweicht, liegt die Vermutung nahe, dass das Produkt [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) nicht erhalten wurde (Tabelle 5.6, 3 und 4)

**Tabelle 5.6:** Synthesversuche zur Darstellung von [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**). Grau: Das Produkt wurde laut Farbe und Elementaranalyse nicht erhalten.

Base (Äquivalente)	Temperatur	Extraktion mit CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Farbe	EA/% C:55.3, H:3.9, N:3.9, Cl:14.8	NMR
1 K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	80 °C (4 h)	nein	braun	C:55.7, H:4.3, N:4.6	
2 K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	RT	nein	grau	C:48.3, H:4.6, N:5.8	
3 K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	80 °C (4 h)	ja	schwarz -braun	C:55.5, H:4.6, N:3.8, Cl:11.6	
4 K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	80 °C (16 h)	ja	schwarz -braun	C:54.8, H:4.2, N:4.0	ja-nicht sauber
5 K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.05)	80 °C (16 h)	nein	braun	C:52.4, H:4.1, N:4.3, Cl:14.4	ja-nicht sauber
6 KO <sup>t</sup> Bu (1.1)	RT	nein	grün	C:53.7, H:4.1, N:3.7, Cl:14.2	ja

Neben der starken Base K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde in Anlehnung an den imidazolbasierten Im-PCP<sup>Ph</sup>-Pincerliganden (**1**) (Kapitel 4)<sup>[167]</sup> versucht, den vorliegenden PCP<sup>Ph</sup>-HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**-HPF<sub>6</sub>) mit KO<sup>t</sup>Bu zu deprotonieren und anschließend mit [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38**-Cl) bei Raumtemperatur umzusetzen (Tabelle 5.6, 6). Der erhaltene grünliche Feststoff wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Diese weicht im Kohlenstoffwert von der berechneten Elementaranalyse ab (1.6 %). Auch die Abweichung in der Chloridanalyse liegt mit 0.6 % über der Toleranzgrenze, wobei wiederum zu bemerken ist, dass es hier weitere Fehlerquellen geben kann (s.o.). Da die Charakterisierung der paramagnetischen Produkte anhand von Elementaranalysen sehr ungenau ist und keine genaue Aussage

über die Existenz des  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**63**) zulässt, wurden einige Produkte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5.48 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Produkte 4, 5 und 6 gezeigt (Tabelle 5.6). Es zeigt sich, dass der mögliche Komplex **63** unter Verwendung von  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  nicht sauber erhalten wurde (Abbildung 5.48, 4 und 5). Im Bereich zwischen 35 ppm und 85 ppm sind mehrere Singulets zu erkennen, die aufgrund des Paramagnetismus des Produktes zum Teil breit sind. Im mittleren Spektrum kann ein Hauptsignal bei 51.8 ppm identifiziert werden, welches auf den Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$  (**63**) hindeuten könnte. Anhand des Septetts bei -144.4 ppm fällt auf, dass  $\text{PF}_6^-$ -Verunreinigungen in der Produktmischung vorliegen, die auch durch Waschen und Extraktion mit Dichlormethan (im Fall von Produkt 4) nicht entfernt werden konnten.



**Abbildung 5.48:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Produkte aus der Umsetzung des  $\text{PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HPF}_6$ -Liganden (**26**· $\text{HPF}_6$ ) mit einer Base und  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  (**38**-Cl). Die angegebenen Nummern (4, 5 und 6) beziehen sich auf Tabelle 5.6. Die Spektren wurden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen.

Das untere  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist dem Produkt der Reaktion von  $\text{PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HPF}_6$  (**26**· $\text{HPF}_6$ ) mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  und  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  zuzuordnen. Es ist ein eindeutiges Hauptprodukt entstanden, welches wiederum anhand des Singulets bei 51.8 ppm zu erkennen ist. Kleinere Signale und eine unregelmäßige Basislinie machen deutlich, dass das Produkt leichte Verunreinigungen aufweist. Jedoch ist zu bemerken,

dass kein PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz im Produkt vorliegt. Aufgrund der Koordination des deprotonierten PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) an das Mo(III)-Zentrum findet eine Verschiebung der Signale für die beiden Phosphorkerne ins Tieffeld statt. Im Kapitel 5.1.3 konnte gezeigt werden, dass die Koordination der R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Liganden (R' = H, Me, R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**29-31**) an Mo(III) mit einem Shift von ca. 65 ppm im Vergleich zum freien Liganden einhergeht. Der protonierte PCP<sup>Ph</sup>-HPF<sub>6</sub>-Ligand (**26**·HPF<sub>6</sub>) zeigt ein Singulett bei -13.2 ppm; nach der Deprotonierung verschiebt sich dieses Signal leicht ins Hochfeld. Es resultiert ein Unterschied in der chemischen Verschiebung des freien PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) und des an Mo(III) koordinierten PCP<sup>Ph</sup>-Liganden von ca. 70 ppm, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Singulett bei 51.8 ppm dem Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) zuzuordnen ist. Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung des Produktes zeigte die erwarteten Mo-Cl-Schwingungen in einem Bereich um 322 cm<sup>-1</sup>, die als breite aber intensive Banden erkennbar sind. Die entsprechenden Schwingungen im Mo(III)-Komplex des imidazolbasierten Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) von Dr. C. GRADERT liegen ebenfalls als breite Bande um 311 cm<sup>-1</sup> vor.<sup>[167]</sup>

Die von NISHIBAYASHI *et al.* eingesetzte Base K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eignet sich nicht, um den PCP<sup>Ph</sup>-HPF<sub>6</sub>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) zu deprotonieren, sodass dieser als freies Carben **26** an das Molybdän koordinieren kann. Anhand der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung wird deutlich, dass verschiedene Produkte entstanden sind, deren Struktur nicht aufgeklärt werden kann. Weiterhin sind die erhaltenen Produktmischungen mit einem PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz verunreinigt. Unter dem Einsatz von KO<sup>t</sup>Bu als Deprotonierungsmittel konnte der entsprechende Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) mit leichten Verunreinigungen erhalten werden.

#### Mo(III)-Komplexe mit dem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden

Der PCP<sup>tBu</sup>-Ligand (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* wurde mit [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-Cl**) umgesetzt, sodass der entsprechende [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)]-Komplex (**64**) erhalten werden sollte.<sup>[79]</sup> Da sich während der Synthese gemäß der Literaturvorschrift einige Unklarheiten ergaben,<sup>[79]</sup> wurden verschiedene Parameter geändert und die resultierenden Produkte untersucht (Tabelle 5.7). Zunächst wurde die Synthese exakt so, wie in der Originalvorschrift angegeben, durchgeführt (Tabelle 5.7, 1). Der Ligand **27**·HPF<sub>6</sub> wurde mit einem leichten Überschuss an K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] versetzt und für 20 Minuten in Toluol bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Suspension blassgrün färbte. Anschließend wurde [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38-Cl**) hinzugegeben und über Nacht bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan, Toluol und wiederum *n*-Hexan gewaschen. Nachdem der Feststoff getrocknet wurde, wurde dieser mit Dichlormethan extrahiert. Nach diesem Schritt färbte sich das zuvor braune Produkt schwarz-braun. Anders als von NISHIBAYASHI *et al.* beschrieben, wurde das Produkt nicht als orange-brauner Feststoff erhalten.<sup>[79]</sup> Die gemessene Elementaranalyse weicht sehr stark von der berechneten ab. Um nähere Informationen über das Produkt zu erhalten, wurden

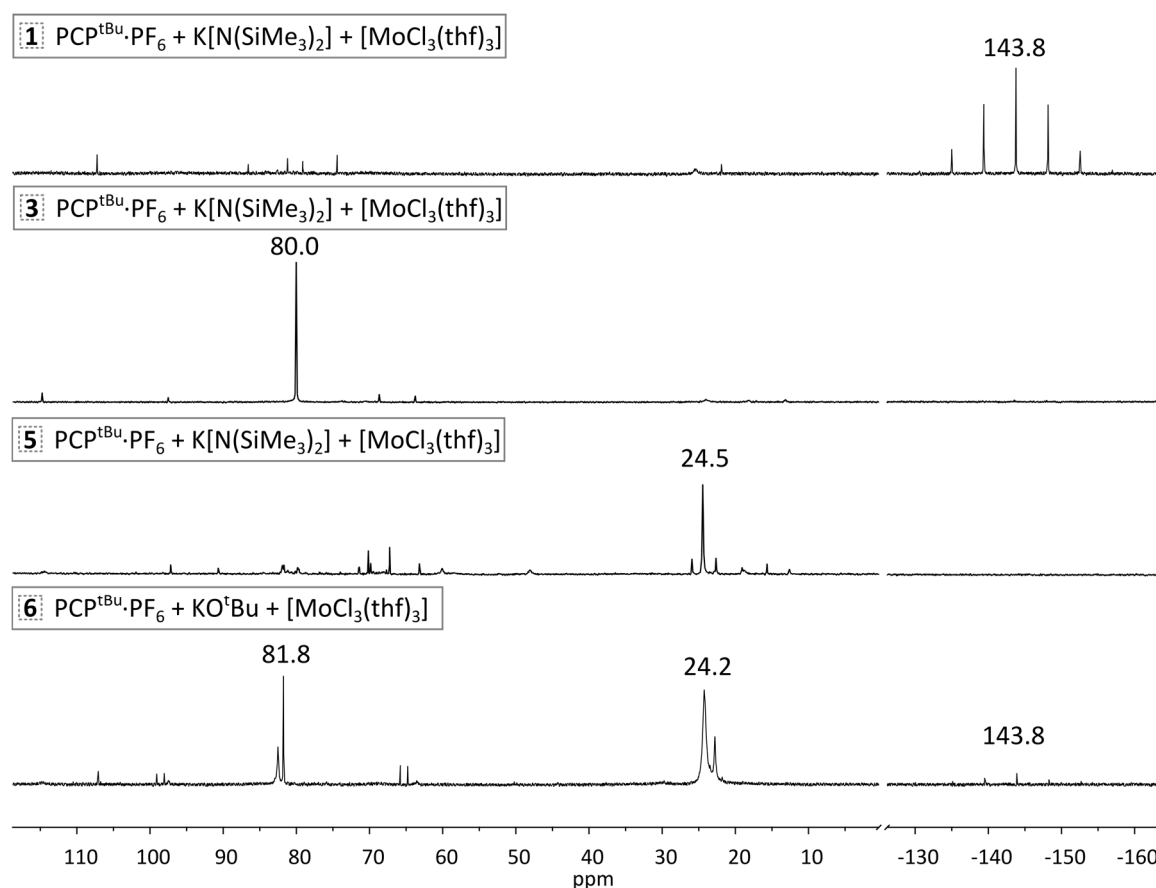
$^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt (Abbildung 5.49, 1). Anhand dieses Spektrums wird deutlich, dass eine Produktmischung entstanden ist, in der ein großer Anteil an  $\text{PF}_6^-$ -Verunreinigungen enthalten ist. Im Bereich zwischen 70 ppm und 110 ppm sind mehrere Singulets zu erkennen. Diese Signale könnten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung den  $^{31}\text{P}$ -Kernen des koordinierten  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) zugeordnet werden, sodass eines dieser Singulets dem Zielkomplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) entsprechen könnte. Eine genauere Aussage über eine mögliche Struktur kann aufgrund der starken Verunreinigung des Produktes und aufgrund des paramagnetischen Charakters nicht getroffen werden. Folglich zeigt sich, dass der literaturbekannte Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) über die angegebene Syntheseroute nicht sauber hergestellt werden kann.<sup>[79]</sup>

Um die Verunreinigungen mit dem  $\text{PF}_6^-$ -Salz zu minimieren, wurde die Suspension, bestehend aus dem  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ - $\text{HPF}_6$ -Liganden (**27**· $\text{HPF}_6$ ) und der Base, in den folgenden Versuchen (Tabelle 5.7, 2-6) zunächst filtriert und erst anschließend mit dem  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursor (**27**· $\text{HPF}_6$ ) weiter umgesetzt. In allen Fällen wurden Produkte erhalten, deren Elementaranalysen weniger stark als beim ersten Syntheseversuch abweichen.

**Tabelle 5.7:** Syntheseveruche zur Darstellung von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**). Kursiv: Die Synthese wurde exakt wie in der Originalvorschrift durchgeführt.<sup>[79]</sup> Die Suspension aus Ligand **27**· $\text{HPF}_6$  und Base wurde nicht filtriert, sondern direkt mit  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  (**38**-Cl) umgesetzt. \*: Die Probe ist sehr hygroskopisch, sodass der Wert der Chloridanalyse verfälscht ist.

	Base (Äquivalente)	Temperatur	Extraktion mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Farbe	EA/% C:47.2, H:7.0, N:4.4, Cl:16.7	NMR
1	<i>K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1.4)</i>	80 °C (16 h)	ja	schwarz -braun	C:32.9, H:4.8, N:3.6, Cl:13.4	ja-nicht sauber
2	K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	80 °C (16 h)	ja	schwarz -braun	C:46.2, H:7.1, N:3.7	
3	K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	80 °C (16 h)	nein	orange- braun	C:43.8, H:6.6, N:4.2, Cl:15.0 *	ja
4	K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.4)	RT	nein	braun- rot	C:49.9, H:7.9, N:4.5	
5	K[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (1.1)	80 °C (16 h)	nein	braun	C:46.1, H:6.7, N:4.7, Cl:13.4	ja-nicht sauber
6	KO <sup>t</sup> Bu (1.1)	RT	nein	weinrot	C:41.7, H:6.2, N:3.7, Cl:18.8	ja-nicht sauber

Unter Verwendung der Base K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde die Temperatur (80 °C vs. RT, Tabelle 5.7, 3 und 4), die Aufarbeitung (Extraktion mit Dichlormethan, Tabelle 5.7, 2 und 3) und das Stoffmengenverhältnis von Ligand **27**·HPF<sub>6</sub> und Base variiert (Tabelle 5.7, 3 und 5). Alle Produkte wichen in der gemessenen Elementaranalyse z. T. deutlich von der berechneten ab, sodass eine Aussage über die richtigen Bedingungen dieser Reaktion nicht getroffen werden konnte. Aus diesem Grund wurden die Produkte wiederum zum Teil mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. Die gemessenen Spektren der Reaktion 1 (s. o.), 3, 5 und 6 sind in Abbildung 5.49 gezeigt. In Reaktion 3 wurde der Ligand **27**·HPF<sub>6</sub> mit einem leichten Überschuss an K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] versetzt, für eine Stunde bei Raumtemperatur in Toluol gerührt und das entstandene Salz KPF<sub>6</sub> abfiltriert. Anschließend wurde der PCP<sup>tBu</sup>-Ligand (**27**) zu [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38**-Cl) gegeben und über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung wurde dahingehend geändert, dass der Feststoff abfiltriert und mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen wurde. Auf eine Extraktion mit Dichlormethan wurde verzichtet. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktes ist ein Hauptsignal bei 80.0 ppm zu erkennen, welches koordiniertem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) zugeordnet werden kann.



**Abbildung 5.49:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Produkte aus der Umsetzung des PCP<sup>tBu</sup>-HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) mit einer Base und [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38**-Cl). Die angegebenen Nummern (1, 3, 5 und 6) beziehen sich auf Tabelle 5.7. Die Spektren wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen.

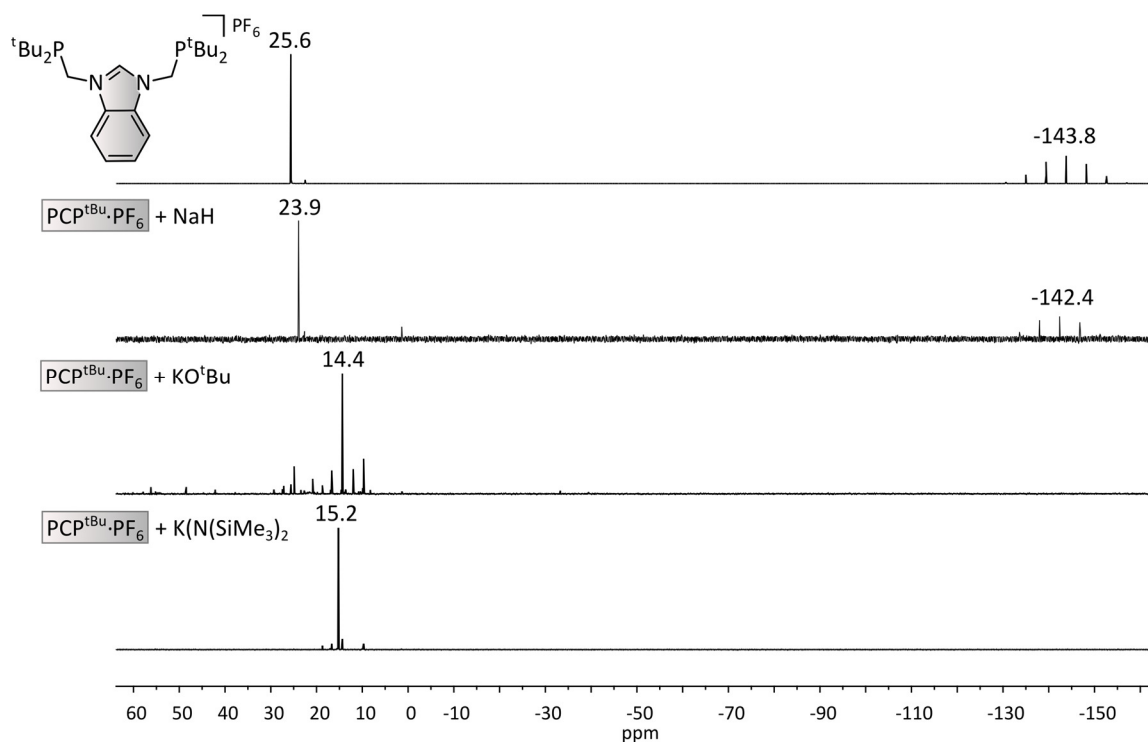
Die Verschiebung ins Tieffeld von ungefähr  $\Delta_{\text{Komplex-Ligand}} \approx 55$  ppm liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Verschiebung anderer PEP-Liganden (PCP<sup>Ph</sup> (**26**), R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup> (**29-31**), PNP<sup>tBu</sup> (**28**), s. o.), welche an Molybdän(III) koordiniert wurden. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass dieses Singulett den <sup>31</sup>P-Kernen des Komplexes [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)] (**64**) entspricht. Es werden Verunreinigungen im Spektrum 3 erkennbar, die allerdings besonders im Vergleich zu den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der anderen Produkte (1, 5 und 6) sehr gering sind. Auch die PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze konnten vollständig abgetrennt werden. Dennoch ist die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Elementaranalyse sehr groß, sodass die Synthesebedingungen bzw. die Aufarbeitung des Produktes noch nicht ideal sind. Das Produkt der Reaktion 5, bei der die Anzahl an K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Äquivalenten erniedrigt (1.1 Äq.) und die Suspension nach der Deprotonierung über Celite® filtriert wurde, wurde ebenfalls <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Zunächst wird deutlich, dass durch die Filtration keine PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Verunreinigungen im Produkt enthalten sind. Jedoch zeigt sich weiterhin, dass ähnlich wie im Fall der Reaktion 1 eine undefinierbare Produktmischung entstanden ist. Zwischen 10 ppm und 27 ppm sowie zwischen 60 ppm und 100 ppm sind mehrere Signale zu erkennen. Das Hauptsignal liegt bei 24.5 ppm, welches dem unkoordinierten PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) entsprechen könnte. Auffällig ist jedoch, dass dieser kein PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Gegenion mehr aufweist. Es wird deutlich, dass ein leichter Überschuss an K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1.4 Äq.) notwendig ist, um den PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) ausreichend zu deprotonieren.

Da die Reaktion des PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**·HPF<sub>6</sub>) mit KO<sup>t</sup>Bu und [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38**-Cl) zum gewünschten Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) führte, wurde die Reaktion des PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) mit [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**38**-Cl) ebenfalls auf diese Weise durchgeführt (Tabelle 5.7, 6). Die Umsetzung fand wiederum bei Raumtemperatur statt; auf die Extraktion mit Dichlormethan wurde verzichtet. Es wurde ein weinrotes Produkt erhalten, dessen Elementaranalyse jedoch erneut deutlich von der berechneten abweicht. Auch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt aufgrund mehrerer Signale auf, dass eine Produktmischung entstanden ist (Abbildung 5.49, 6). Es sind zwei Hauptsignale zu erkennen, wobei das Signal bei 24.3 ppm wiederum nicht auf den koordinierten Liganden **27**, sondern auf den protonierten Liganden **27**·HPF<sub>6</sub> zurückzuführen ist (s. o.). Das zweite intensive Singulett ist bei 81.8 ppm lokalisiert und kann aufgrund der chemischen Verschiebung ( $\Delta_{\text{Komplex-Ligand}} \approx 55$  ppm) dem gewünschten Komplex [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)] (**64**) zugeordnet werden (s. Reaktion 3). Jedoch kann auch hier aufgrund der Verunreinigungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und der deutlichen Diskrepanz zwischen berechneter und gemessener Elementaranalyse die genaue Produktzusammensetzung nicht bestimmt werden.

Die Synthese des [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)]-Komplexes (**64**) ist nicht so trivial wie in der Literatur angegeben.<sup>[79]</sup> Das Produkt **64** wird nicht komplett sauber erhalten, wobei ein mögliches Problem in der anfänglichen Deprotonierung des Liganden **27**·HPF<sub>6</sub> liegen kann. Aus diesem Grund wurde der PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Ligand (**27**·HPF<sub>6</sub>) mit den Basen K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], KO<sup>t</sup>Bu und NaH für eine Stunde in Toluol gerührt und



anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 5.50 sind die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der drei Versuche und des PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) gezeigt. Die Reaktion mit NaH führte zu keiner Deprotonierung des Benzimidazolgerüsts, sodass lediglich PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> (**27**·HPF<sub>6</sub>) im Spektrum zu beobachten ist. Die Umsetzung mit KO<sup>t</sup>Bu lieferte zwar das deprotonierte Produkt PCP<sup>tBu</sup> (**27**), welches anhand des Singulett bei 14.4 ppm zu deutlich wird, jedoch sind ebenfalls sehr viele Verunreinigungen im Spektrum zu erkennen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Deprotonierung von PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> (**27**·HPF<sub>6</sub>) mit K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ist ein Hauptsignal bei 15.2 ppm lokalisiert, welches dem freien PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) zuzuordnen ist. Zwar werden leichte Verunreinigungen erkennbar, dennoch zeigt sich, dass diese Base geeignet dafür ist, den Liganden **27**·HPF<sub>6</sub> selektiv zu deprotonieren.<sup>[79]</sup> Allerdings ist zu bemerken, dass die Reaktionszeit sehr entscheidend ist, da bei längerem Rühren sehr viele Nebenprodukte entstehen. Anders als beim PCP<sup>Ph</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden **26**·HPF<sub>6</sub> führt die Deprotonierung mittels KO<sup>t</sup>Bu zu keinem sauberen [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)]-Komplex (**64**).



**Abbildung 5.50:** Oben: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Liganden PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub> **27**·HPF<sub>6</sub> aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>. Der Ligand **27**·HPF<sub>6</sub> wurde mit NaH, KO<sup>t</sup>Bu und K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Toluol für eine Stunde umgesetzt und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

Das Ergebnis der Synthesversuche von [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)] (**64**), insbesondere der Deprotonierung, ist überraschend, da dieser Komplex **64** von NISHIBAYASHI *et al.* sauber hergestellt werden konnte. Die vorliegenden Deprotonierungsexperimente zeigten, dass bei einer langen Reaktionszeit (über eine Stunde) der Umsetzung des PCP<sup>tBu</sup>·HPF<sub>6</sub>-Liganden (**27**·HPF<sub>6</sub>) mit der Base K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sehr viele Nebenprodukte entstehen. So ist es verwunderlich, dass in der Originalvorschrift alle Edukte für 19

Stunden miteinander reagieren, ohne dass diese Problematik auftritt bzw. erwähnt wird. Weiterhin ist die Verfärbung des Produktes nach der Extraktion mit Dichlormethan sehr auffällig. Diese tritt in der Originalvorschrift nicht auf, sodass ein orange-braunes Produkt erhalten wird.<sup>[79]</sup> Durch die angegebene Aufarbeitung des Produktes konnten außerdem die  $\text{PF}_6^-$ -Verunreinigungen nicht abgetrennt werden. Auch dieses Problem scheint in der Literatur nicht aufzutreten.

Der Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) ließ sich auch in mehreren Versuchen laut Elementaranalyse nicht sauber herstellen. Da die Molybdänkomplexe basierend auf dem  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* lediglich als Vergleichssystem für katalytische Experimente dienen sollten, wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Molybdän(III)-Stufe  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) vollständig sauber herzustellen.

### 5.3.3. $\text{Mo}(0)\text{-N}_2$ -Komplexe mit $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ - und $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden

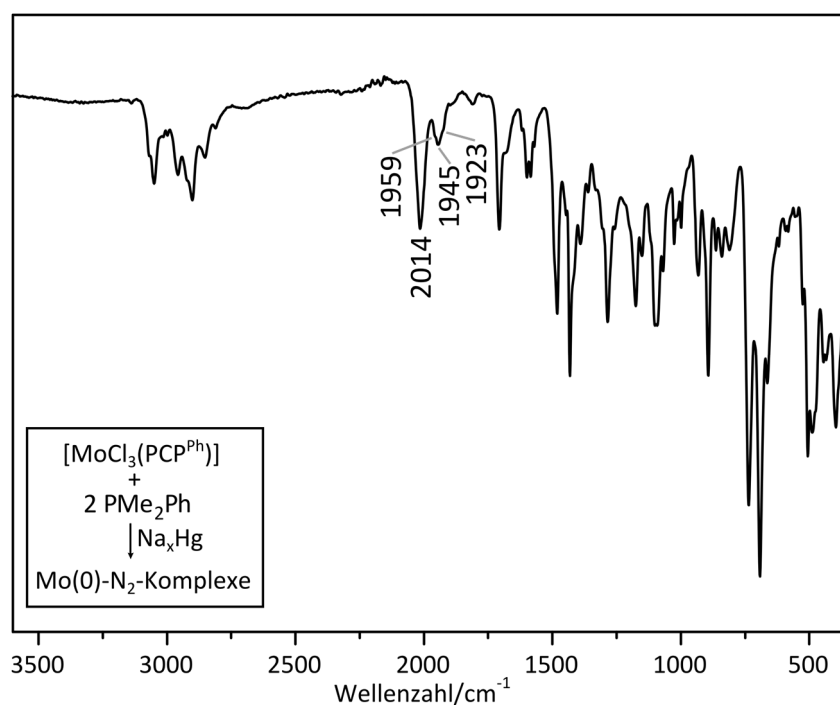
#### Synthese von $\text{Mo}(0)\text{-N}_2$ -Komplexen mit dem $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ -Liganden

Der hergestellte  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$ -Komplex (**63**) sollte in Anlehnung an den  $\text{N}_2$ -verbrückten Molybdän- $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Komplex **54** von NISHIBAYASHI *et al.* ebenfalls zu einem zweikernigen Molybdänkomplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{Ph}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**65**) umgesetzt werden. Hierfür wurde die  $\text{Mo(III)-PCP}^{\text{Ph}}$ -Vorstufe **63** mittels Natriumamalgam in THF reduziert, ohne dass ein weiterer Coligand hinzugegeben wurde. Nachdem das Produkt vom Natriumamalgam abdekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, zeigte sich anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen, dass kein koordiniertes  $\text{N}_2$  im Produkt vorliegt. Mit dem  $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**26**) konnte folglich kein  $\text{N}_2$ -verbrückter, zweikerniger Molybdänkomplex erhalten werden. Ein möglicher Grund hierfür können die Diphenylphosphingruppen sein, die aufgrund ihres geringeren sterischen Anspruchs im Vergleich zu den Di-*tert*-butylphosphingruppen des  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) von NISHIBAYASHI *et al.* die terminalen und den verbrückten  $\text{N}_2$ -Liganden weniger stark abschirmen, sodass mögliche entstandene Produkte instabil sind. NISHIBAYASHI *et al.* haben bei ihrem ursprünglichen  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -System **28** bzw. **47** ebenfalls versucht, andere Phosphingruppen, wie Di-*iso*-propylphosphin- oder Diadamantylphosphinreste, einzuführen und  $\text{N}_2$ -verbrückte, zweikernige Molybdänkomplexe zu generieren. Jedoch konnten die gewünschten  $\text{N}_2$ -Komplexe mit derartigen Liganden nicht erhalten werden.<sup>[78]</sup> Die Autoren diskutieren jedoch keinen möglichen Grund für das Ausbleiben der Reaktion.

Eine weitere wichtige Fragestellung in Bezug auf die gemischten Phosphin/NHC-Liganden ist die Möglichkeit zur Synthese von einkernigen Molybdänkomplexen mit dem  $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden (**26**). Aufgrund der Methylenbrücke zwischen der NHC-Einheit und den Phosphinresten ist die Flexibilität des Liganden **26** im Vergleich zum imidazolbasierten  $\text{Im-PCP}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**1**)<sup>[167]</sup> verringert, sodass

eine meridionale Koordination an das Molybdänzentrum erzwungen wird. Mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) war es möglich, meridional und facial koordinierte Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexe zu synthetisieren. In Abhängigkeit des Coliganden (monodentat vs. bidentat) konnte der Koordinationsmodus des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) beeinflusst werden, sodass der N<sub>2</sub>-Ligand stets in *trans*-Position zum Carben koordinierte. Dies führte zu einer sehr starken Aktivierung des Distickstoffliganden (s. o.).<sup>[168]</sup> Um die starke  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Carbens und deren Auswirkung auf die Aktivierung des gebundenen Distickstoffs nutzbar zu machen, wurde die Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>PCP<sup>Ph</sup>] (**63**) unter der Anwesenheit des einzähnigen Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph durchgeführt. So kann eine meridionale Koordination des PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) mit einer gleichzeitigen Koordination des N<sub>2</sub>-Liganden *trans*-ständig zur NHC-Einheit stattfinden. Nachdem die THF-Reaktionslösung vom Natriumamalgam abgetrennt wurde, wurde diese eingeeengt und über neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Es stellte sich heraus, dass das entstandene Produkt sensibel auf die Aufarbeitung reagiert, sodass lediglich die angegebene Methode nicht zu einer Zersetzung des Produktes führte. Nachdem das Lösungsmittel wiederum entfernt wurde, wurde das Produkt IR- und NMR-spektroskopisch untersucht.

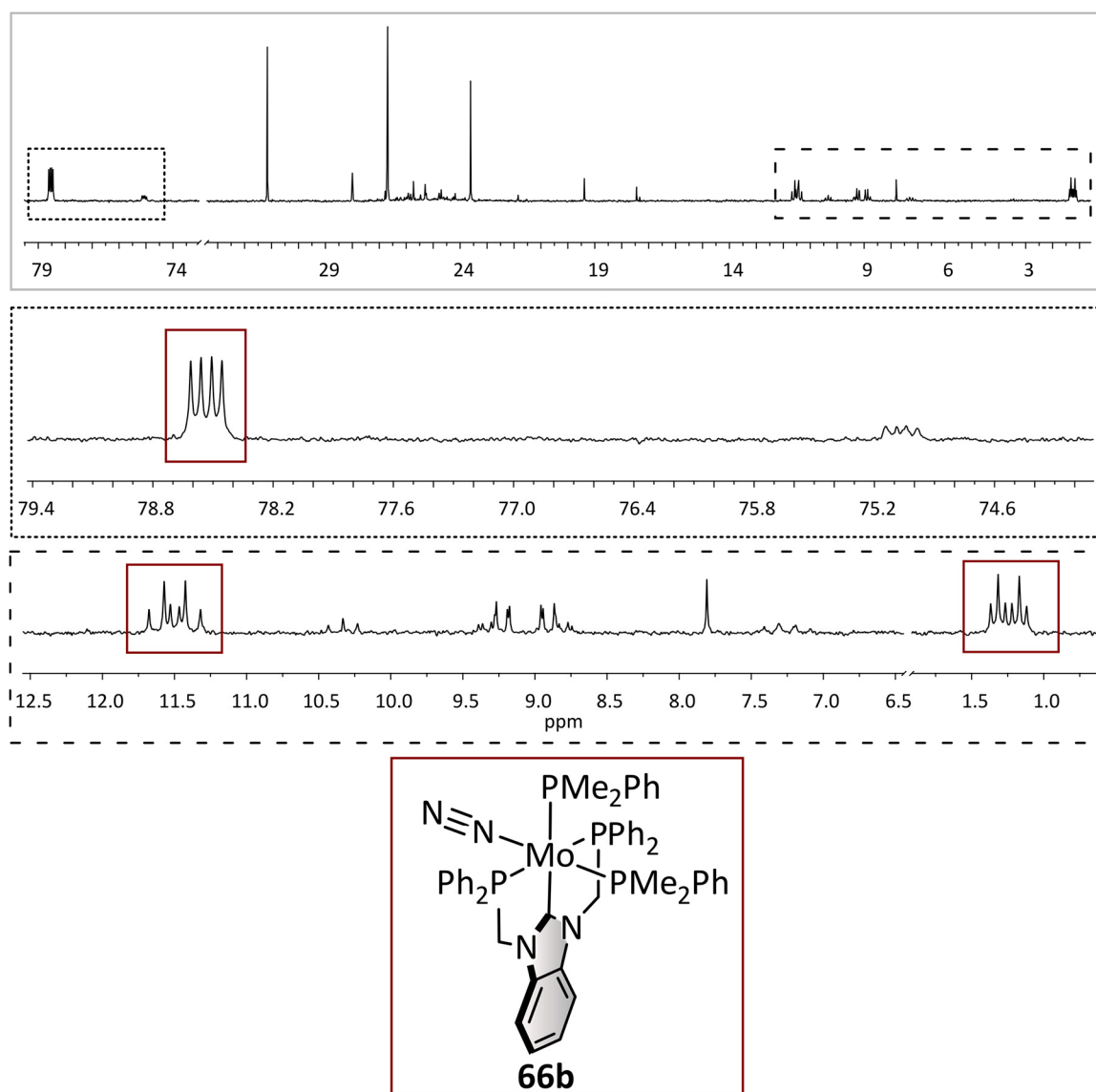
In Abbildung 5.51 ist das IR-Spektrum des Produktes dieser Natriumamalgamreduktion gezeigt.



**Abbildung 5.51:** IR-Spektrum der Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) unter Anwesenheit von zwei Äquivalenten PMe<sub>2</sub>Ph.

Anders als bei der Reduktion des Mo(III)-Komplexes mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) von Dr. C. GRADERT ist im vorliegenden Spektrum mehr als nur eine definierte N<sub>2</sub>-Bande zu beobachten. Vielmehr zeigt sich eine unerwartete Bandenstruktur: Eine relativ intensive N<sub>2</sub>-Bande ist bei 2014 cm<sup>-1</sup>

lokalisiert. Eine weitere, weniger intensive Bande kann bei  $1945\text{ cm}^{-1}$  erkannt werden, wobei diese mehrere Schultern aufweist ( $1959\text{ cm}^{-1}$  und  $1923\text{ cm}^{-1}$ ). Die erste Bande liegt bei deutlich höheren Wellenzahlen ( $2014\text{ cm}^{-1}$ ) als es für einen mononuklearen Molybdänkomplex mit Carbenliganden zu erwarten ist.<sup>[167,168]</sup> Anhand der Lage und Struktur der  $\text{N}_2$ -Banden kann keine Aussage über eine mögliche Geometrie der vorliegenden Komplexe getroffen werden, sodass  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden. Ein Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Natriumamalgamelektrolyse von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$  (**63**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  ist in Abbildung 5.52 gezeigt.



**Abbildung 5.52:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamelektrolyse von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$  (**63**) mit zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Coligand. Es ist der Komplex **66b** entstanden. Aufgenommen in  $\text{Benzol-d}_6$ .

Auch anhand des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums kann bestätigt werden, dass eine Produktmischung **66** entstanden ist, die verschiedene Zersetzungsprodukte enthält. Auffällig ist, dass nur wenige Signale identifiziert werden können, die Molybdänkomplexen mit einer Phosphin/Carbenumgebung zugeordnet werden können. Weiterhin wird deutlich, dass nicht wie bei der Reduktion zum imidazolbasierten Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)(PCP<sup>Ph</sup>)]<sup>[168]</sup> selektiv der erwartete *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex **66a**, bei dem der N<sub>2</sub>-Ligand in *trans*-Position zum Carben angeordnet ist, entstanden ist. Der Bereich unter 0 ppm ist nicht dargestellt, da hier keine Signale für mögliche Komplexe lokalisiert sind. Vielmehr sind in dem Bereich von -10 ppm bis -27 ppm sehr viele, z. T. intensive Signale (Singulets) zu erkennen, die nicht näher zugeordnet werden können. Bei -45.9 ppm ist ein sehr intensives Singulett zu beobachten, welches unkoordiniertem PMe<sub>2</sub>Ph-Coliganden zugeordnet werden kann.

Zwischen 32 ppm und 17 ppm sind weitere Signale mit Singulettstruktur zu erkennen. Möglicherweise liegen hier zusätzliche Signale, die ein Kopplungsmuster zeigen. Aufgrund der sehr geringen Intensität können diese jedoch nicht aufgelöst werden. In dem gezeigten Bereich in Abbildung 5.52 ist ein Signalset markiert, welches auf einen Molybdän(0)-Distickstoffkomplex mit dem PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) hindeutet. Der entstandene Mo-N<sub>2</sub>-PCP<sup>Ph</sup>-Komplex **66b** ist weiterhin von zwei Coliganden koordiniert, die *cis*-ständig zueinander sind. Folglich koordiniert der N<sub>2</sub>-Ligand in *trans*-Position zu einem Monophosphin PMe<sub>2</sub>Ph. Die <sup>31</sup>P-Kerne des koordinierten PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) ergeben aufgrund der Kopplung zu den beiden chemisch und magnetisch inäquivalenten <sup>31</sup>P-Kernen des Coliganden ein Signal mit einer dd-Struktur bei 78.5 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen dem <sup>31</sup>P-Kern des PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) und dem des zum Carben *trans*-ständigen Monophosphins ist mit 8.3 Hz kleiner als die entsprechende Kopplungskonstante zum <sup>31</sup>P-Kern des *cis*-ständigen PMe<sub>2</sub>Ph-Liganden (17.0 Hz). Die Kopplungskonstante zwischen den <sup>31</sup>P-Kernen der beiden *cis*-ständigen Monophosphine beträgt 23.9 Hz. Das Signal des <sup>31</sup>P-Kerns des zum Carben *trans*-ständigen PMe<sub>2</sub>Ph, welches zu einem Dublett vom Triplett aufspaltet, ist bei 11.5 ppm lokalisiert. Der zweite Coligand, welcher *trans*-ständig zum N<sub>2</sub>-Liganden ist, ergibt ein Signal bei 1.2 ppm.

Die zuvor beschriebenen Signale des *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplexes **66b** weisen im Vergleich zu den Signalen unter 0 ppm (nicht abgebildet in Abbildung 5.52) eine sehr geringe Intensität auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich dieser Komplex nur zu einem geringen Teil gebildet hat. Die Hauptkomponenten der Produktmischung sind Zersetzungsprodukte, die nicht genauer identifiziert werden können.

Die Natriumamalgamreduktion von [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**63**) führte überraschenderweise nicht wie im Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplex mit dem imidazolbasierten Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) (selektiv) zum *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex **66a**.<sup>[167,168]</sup> Der N<sub>2</sub>-Ligand bindet nicht in *trans*-Position zur Carbeneinheit, sodass die Aktivierung dieses Liganden deutlich geringer als in Distickstoffkomplexen mit

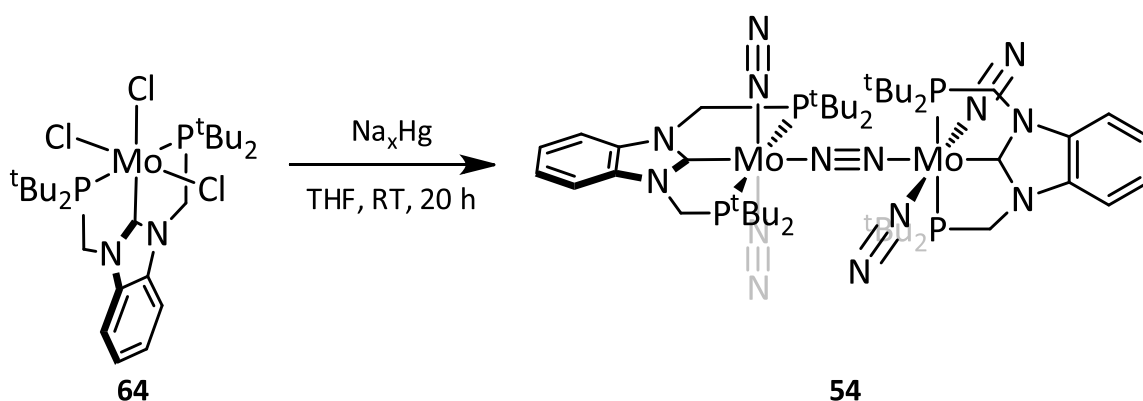
dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) ist.<sup>[168]</sup> Diese geringere Aktivierung kann weiterhin mit einer verstärkten  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Carben und dem Molybdänzentrum aufgrund einer besseren Orbitalüberlappung, die auf eine verringerte Flexibilität des PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) zurückzuführen ist, einhergehen (s. o.).

Der einzige identifizierbare Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplex in der Produktmischung ist der *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex (**66b**). Auch wenn der Distickstoffligand in diesem Komplex nicht in *trans*-Position zum Carben, dem starkem  $\sigma$ -Donor, koordiniert ist, ist die sehr geringe Aktivierung von 2014 cm<sup>-1</sup> mit der vorliegenden Geometrie und Ligandenumgebung des Metallzentrums nicht zu erklären. Vielmehr könnte die weniger intensive Bande bei 1945 cm<sup>-1</sup> einem derartigen *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplex (**66b**) zugeordnet werden. Die Existenz der IR-Bande bei 2014 cm<sup>-1</sup> kann auch mit Hilfe des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums nicht geklärt werden, da dieses sehr viele Signale enthält, welche zum Teil auf diverse Zersetzungsprodukte hindeuten.

Unter den vorherrschenden Bedingungen der Natriumamalgamreduktion findet vermehrt eine Zersetzung des Eduktes bzw. des Liganden **26** statt und führt zu keinem definierten Mo-N<sub>2</sub>-Komplex, sodass der Einsatz dieses Liganden **26** in der Synthese von molybdänbasierten Distickstoffkomplexen nicht geeignet ist.

#### Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden

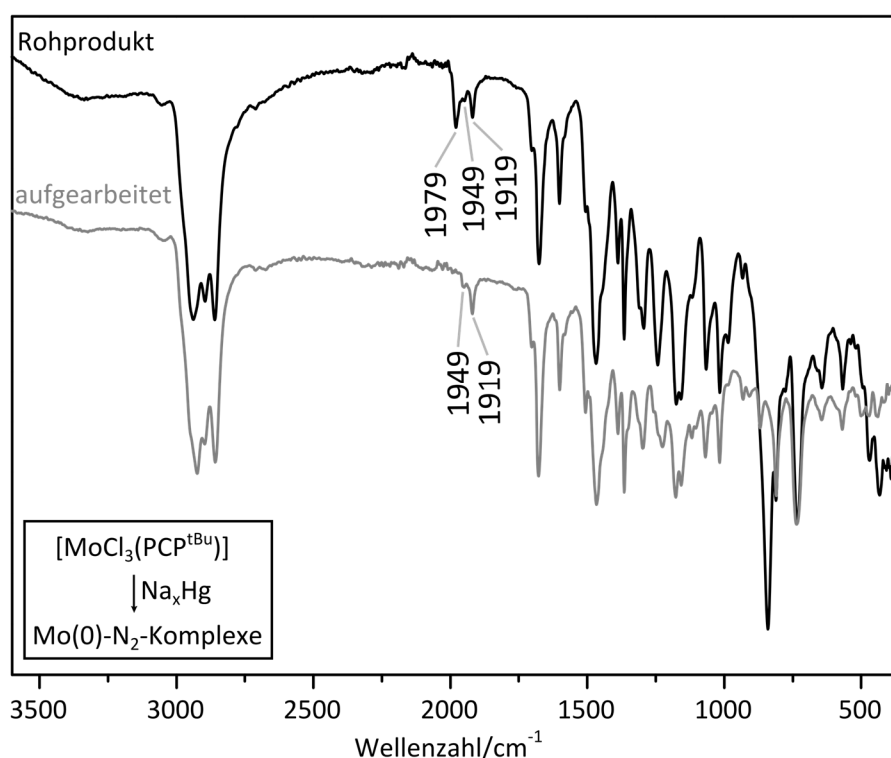
Die literaturbekannte Synthese des N<sub>2</sub>-verbrückten [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>2</sub>)]-Komplexes (**54**) basierend auf dem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) sollte durchgeführt werden, sodass ein bekannter, katalytisch aktiver Komplex **54** erhalten wird, welcher in Katalyseexperimenten als Vergleichssystem dienen sollte. Die Reaktion, welche in Abbildung 5.53 gezeigt ist, wurde analog zur Literatur durchgeführt.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 5.53:** Synthese des N<sub>2</sub>-verbrückten, zweikernigen Molybdänkomplexes [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>2</sub>)] (**54**) von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[79]</sup>

Auch die Aufarbeitung wurde, wie von den Autoren angegeben, durchgeführt.<sup>[79]</sup> Die überstehende Lösung wurde über Celite® filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in

Benzol aufgenommen. Erneut wurde über Celite® filtriert, das Lösungsmittel wiederum im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt sollte als violetter Feststoff erhalten werden, welcher laut Literaturangabe THF und *n*-Pentan enthält.<sup>[79]</sup> Nachdem das Rohprodukt wie angegeben aufgereinigt wurde, wurde ein grünlicher Feststoff erhalten, der im IR-Spektrum keine N<sub>2</sub>-Bande zeigte. Die Reaktion wurde erneut durchgeführt, wobei die Reaktionslösung vom Amalgam abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde zunächst IR-spektroskopisch untersucht. Das gemessene IR-Spektrum ist in Abbildung 5.54 (schwarz) gezeigt. Es können mehrere, wenig intensive N<sub>2</sub>-Banden bei 1979 cm<sup>-1</sup>, 1949 cm<sup>-1</sup> und 1919 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Folglich sind zu einem geringen Anteil verschiedene N<sub>2</sub>-Komplexe entstanden. Laut Literaturangaben liegt die N<sub>2</sub>-Schwingung der terminalen Distickstoffliganden des Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  bei 1979 cm<sup>-1</sup>.<sup>[79]</sup> Aus diesem Grund gibt die entsprechende gemessene Bande bei 1979 cm<sup>-1</sup> einen Hinweis darauf, dass ein derartiger Komplex **54** tatsächlich entstanden ist. Das Rohprodukt wurde anschließend über neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert (THF) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei darauf geachtet wurde, dass das Produkt nur sehr kurz im Vakuum getrocknet wurde. Anschließend wurden wiederum IR- als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das IR-Spektrum des Produktes ist in Abbildung 5.54 (grau) gezeigt.



**Abbildung 5.54:** Schwarz: IR-Spektrum des Rohproduktes der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) ohne die Zugabe eines Coliganden. Grau: IR-Spektrum des Produktes nach der Aufarbeitung.

Die Bandenstruktur hat sich dahingehend geändert, dass lediglich die zwei Banden bei 1949  $\text{cm}^{-1}$  und 1919  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum lokalisiert sind. Die Bande bei 1979  $\text{cm}^{-1}$ , die auf das gewünschte Produkt  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**) hindeutet, ist nicht mehr vorhanden. Dies lässt darauf schließen, dass sich der mögliche Komplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**) während der Aufarbeitung zersetzt hat.

Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist das Singulett, welches den  $^{31}\text{P}$ -Kernen des zweikernigen Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**) entsprechen würde, bei 105.9 ppm nicht vorhanden.<sup>[79]</sup> Es werden besonders im Bereich von 10 ppm bis 32 ppm sehr viele Signale ohne Kopplungsmuster sichtbar, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung keinen koordinierten Phosphoratomen zugeordnet werden können. Zusätzlich werden zwischen 54 ppm und 80 ppm weitere Signale erkannt, die eine deutlich geringere Intensität als die zuvor genannten aufweisen. Wiederum sind diese Signale nicht dem koordinierten  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) zuzuordnen. Lediglich die Signale zwischen 104 ppm und 138 ppm könnten, aufgrund der chemischen Verschiebung ins Tieffeld, Molybdän(0)-Komplexen mit dem  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) zugeordnet werden. Allerdings ist die Intensität dieser Signale sehr gering. Die Struktur eines möglichen  $\text{N}_2$ -Komplexes, welcher im IR-Spektrum auch nach der Aufarbeitung eine  $\text{N}_2$ -Schwingungsbande bei 1919  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, kann anhand des vorliegenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der Vielzahl der Signale (Singuletts) kann davon ausgegangen werden, dass sich der Ligand **27** bzw. der Eduktkomplex zum Teil zersetzt hat.

Die Reproduktion des literaturbekannten Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**) von NISHIBAYASHI *et al.* gelang unter den angegebenen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen somit nicht.<sup>[79]</sup> Das erhaltene Rohprodukt zeigte zwar mehrere, jedoch wenig intensive  $\text{N}_2$ -Banden, wobei eine Bande dem Zielkomplex  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**) entsprechen könnte. Allerdings zeigte sich eine Zersetzung des Komplexes während der Aufarbeitung. Da dieser Komplex **54** lediglich als Vergleichssystem dienen sollte, wurden keine weiteren Versuche unternommen, den  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Molybdänkomplex **54** mit dem  $\text{PCP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**27**) (sauber) herzustellen.



## 5.4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Koordination verschiedener Pincerliganden an Molybdän(III) und die Umsetzung zu entsprechenden Distickstoffkomplexen wurde untersucht. Hierfür wurden die Liganden H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**), Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**30**), H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**), PNP<sup>tBu</sup> (**28**), PCP<sup>Ph</sup> (**26**) und PCP<sup>tBu</sup> (**27**) synthetisiert. Die beiden Liganden PNP<sup>tBu</sup> (**28**) und PCP<sup>tBu</sup> (**27**) sowie deren Verwendung in der molybdänbasierten Stickstofffixierung wurden von der Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI bereits untersucht,<sup>[78,79,89]</sup> sodass diese Systeme in der vorliegenden Arbeit, besonders bei den Untersuchungen zur katalytischen Aktivität, als Vergleichssysteme dienen sollten.

Die erfolgreiche Synthese der Mo(III)-Vorstufen mit den R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Liganden (R' = H, Me, R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**33**, **39**, **50**) wurde mittels Elementaranalyse und paramagnetischer NMR-Spektroskopie bestätigt. Die weitere Synthese zu Distickstoffkomplexen erfolgte auf zwei verschiedene Arten: Zum einen wurde die Natriumamalgamreduktion des Mo(III)-Präkursors mit den R'-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (R' = H, Me) (**33**, **39**) mit verschiedenen Coliganden eingehend untersucht. Zum anderen wurde ausgehend von einem Mo(0)-N<sub>2</sub>-Präkursor **41** und dem Liganden **29** eine Ligandsubstitutionsreaktion durchgeführt. Die Ausbildung einer neuen N<sub>2</sub>-Bande wurde IR-spektroskopisch verfolgt.

Die Natriumamalgamreduktion des Mo(III)-Komplexes **33** mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) wurde mit den beiden verschiedenen Coliganden PPh<sub>2</sub>Me und PMe<sub>2</sub>Ph durchgeführt, wobei die Anzahl an hinzugegebenen Äquivalenten im letzteren Fall variiert wurde. Es zeigte sich, dass stets eine Produktmischung entsteht, die verschiedene Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe **42** bzw. **43** enthält. Auch die Verwendung von einem bzw. zehn Äquivalenten des Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph, um die Bildung von Distickstoffkomplexen mit nur einem (**43a**) bzw. zwei koordinierten Coliganden (**43b** bzw. **43c**) zu beeinflussen, führte zu mehreren Komplexen. Der N<sub>2</sub>-Ligand koordiniert hierbei vorzugsweise in *cis*-Position zum Pyridinring, welches den Ergebnissen aus der Literatur entspricht.<sup>[78,89]</sup> Die entstandenen Komplexe können nicht voneinander separiert werden und weisen in Lösung eine begrenzte Stabilität auf. Überraschenderweise zeigen alle diese Komplexe eine ähnliche Streckschwingungsfrequenz, sodass im IR-Spektrum in der Regel eine definierte, intensive N<sub>2</sub>-Bande sichtbar wird. Des Weiteren wurde deutlich, dass während der Natriumamalgamreduktion die N-P-Bindung des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) zum Teil gespalten wird, sodass im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Zersetzungsprodukte erkennbar sind. Die Reaktion mit dem Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph wurde zusätzlich unter <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt, sodass im Produkt ein deutlicher Isotopenshift im IR-Spektrum beobachtet werden konnte. Das entstandene Produkt wies jedoch eine sehr hohe thermische Instabilität auf, sodass sich dieses bereits während der Reaktion wieder zersetzte. Die Verwendung eines zweizähnigen Coliganden bei der Na<sub>x</sub>Hg-Reduktion führte zu einem Produkt **44**, welches eine breite, wenig intensive N<sub>2</sub>-

Bande im IR-Spektrum zeigte, sodass wiederum davon ausgegangen werden kann, dass verschiedene (Zersetzungs-)Produkte entstanden sind.

Die Natriumamalgamreduktion des Mo(III)-Präkursors **39** mit dem Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**30**) mit dem Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph brachte wiederum eine Produktmischung hervor. Hierbei sind mehrere Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe **48** entstanden, deren Struktur zum Teil nicht aufgelöst werden konnte. Erneut wird nur eine definierte, intensive N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum erkennbar.

Alle erhaltenen Produkte wiesen eine sehr hohe, thermische Instabilität auf, sodass eine Charakterisierung mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zum Teil nicht durchgeführt werden konnte. Die Substitution des sterisch anspruchsvolleren Coliganden PPh<sub>2</sub>Me gegen den kleineren Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph konnte die Stabilität der Produktmischung mit Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen erhöhen.

Die Synthese von Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen mit dem Liganden H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) konnte über die beiden vorgestellten Wege der Natriumamalgamreduktion und der Ligandsubstitutionsreaktion nicht realisiert werden. Das Produkt der Na<sub>x</sub>Hg-Reduktion wies im IR-Spektrum keine N<sub>2</sub>-Streckschwingungsbande auf. Aufgrund der deutlichen N-H-Streckschwingung und in Übereinstimmung mit <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigte sich, dass der Ligand unkoordiniert vorliegt. Im Gegensatz zu den beiden Pincerliganden **29** und **30** kann keine Spaltung der N-P-Bindung beobachtet werden. Während der Ligandsubstitutionsreaktion, welche IR-spektroskopisch verfolgt wurde, zeigte sich zwar eine Veränderung der anfänglichen N<sub>2</sub>-Bande, jedoch nahm die Intensität dieser Bande nach kurzer Zeit ab. Dies deutet erneut auf eine thermische Instabilität eines möglicherweise entstandenen N<sub>2</sub>-Komplexes hin. Eine eindeutige Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion zu Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Liganden (**31**) kann nicht gegeben werden.

Die vorgestellten Ergebnisse weichen deutlich von den Ergebnissen der Untersuchungen am Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(PNP<sup>tBu</sup>)] von NISHIBAYASHI *et al.* ab. Mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) war es laut Literaturangaben auch unter Einsatz eines Überschusses an Coligand möglich, einen definierten Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplex zu synthetisieren.<sup>[78,89]</sup> Durch die Verknüpfung des Pyridinrings mit den Phosphindonoren über eine CH<sub>2</sub>-Einheit weist der PNP<sup>tBu</sup>-Ligand (**28**) eine höhere Stabilität auf als die R'-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (R' = H, Me) (**29, 30**), die über eine Amineinheit im Ligandenrückgrat verfügen. Weiterhin ist die Bildung von verschiedenen Komplexen aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Di-*tert*-butylgruppen im Liganden PNP<sup>tBu</sup> (**28**) im Vergleich zu den R'-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (R' = H, Me) (**29, 30**) mit Diphenylresten eventuell unterdrückt. Dennoch ist es überraschend, dass sich die R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Pincerliganden (R' = H, Me, R = Ph, <sup>t</sup>Bu) **29-31** derart von dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.* unterscheiden, sodass mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Liganden (**31**) keine N<sub>2</sub>-Komplexe synthetisiert werden konnten.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die Synthese von Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf den R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Pincerliganden **29-31** nicht trivial ist und in der Regel zu thermisch instabilen Produktmischungen führt. Ein möglicher Ausblick für die PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden, koordiniert an Molybdän, ist in Kapitel 6 in Bezug auf die katalytische N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung gegeben.

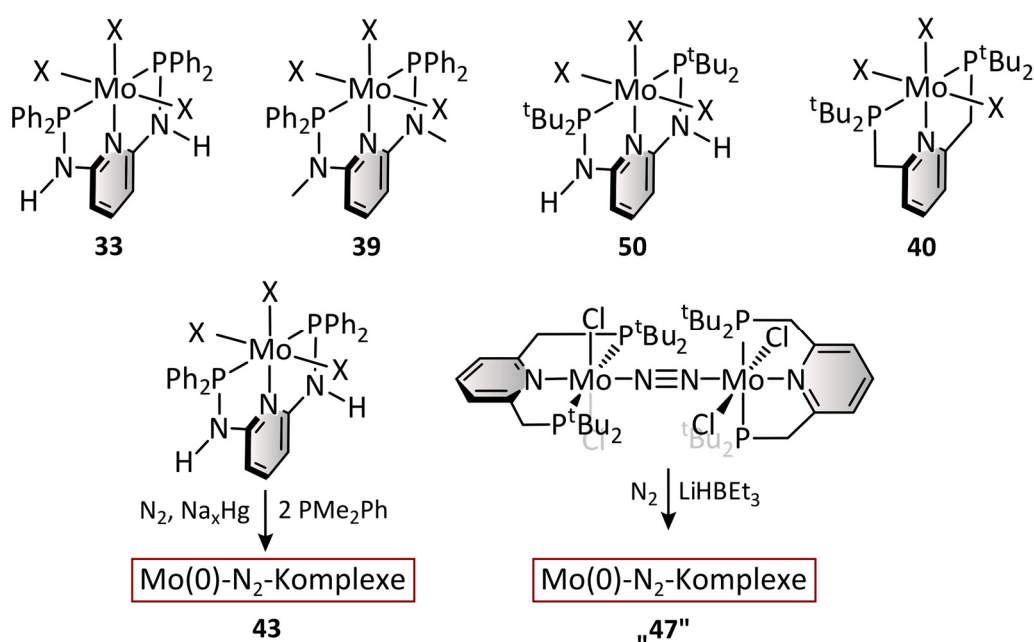
Die Pincerliganden PCP<sup>Ph</sup> (**26**) und PCP<sup>tBu</sup> (**27**) mit einer zentralen Carbeneinheit wurden gemäß der Literatur synthetisiert und bezüglich ihrer Koordination an Molybdän untersucht.<sup>[79,274]</sup> Die Synthese der Mo(III)-Vorstufen **63** und **64** erwies sich als problematisch, da die Elementaranalysen der Produkte deutlich von den berechneten Werten abwichen. Die Koordination der PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**26**, **27**) an das Molybdän(III)-Zentrum und die Abwesenheit weiterer dominierender Phosphinspezies im Produkt konnte jedoch mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Die Synthese des N<sub>2</sub>-verbrückten Komplexes [ $\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)$ ] (**54**) ausgehend von der zuvor hergestellten Mo(III)-Stufe **64** konnte gemäß der Literaturvorschrift von NISHIBAYASHI *et al.* nicht realisiert werden.<sup>[79]</sup> Im IR-Spektrum des Rohproduktes zeigten sich lediglich wenig intensive, verschiedene N<sub>2</sub>-Banden, die nach der angegebenen Aufarbeitung des Produktes nicht mehr beobachtet werden können. Die literaturbekannte Synthese des Komplexes [ $\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)$ ] (**54**) konnte somit nicht reproduziert werden.

Die Umsetzung des [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Komplexes (**63**) zum entsprechenden Distickstoffkomplex wurde mittels der Natriumamalgamreduktion unter Anwesenheit des Coliganden PMe<sub>2</sub>Ph durchgeführt. Auch in diesem Fall wurde eine Produktmischung erhalten, die als Hauptprodukt den Komplex *cis*-[Mo(N<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)] (**66b**) und weitere Zersetzungsprodukte enthält. Im dazugehörigen IR-Spektrum werden weiterhin Banden sichtbar, die aufgrund ihrer Struktur und ihrer energetischen Lage nicht eindeutig dem entstandenen Komplex **66b** zugeordnet werden können. Durch die Verwendung einer Methylenbrücke im Liganden **26** sollte die Flexibilität dieses Liganden erniedrigt und somit eine mögliche  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Molybdänzentrum und dem Carben aufgrund einer besseren Orbitalüberlappung verstärkt werden. Folglich sollte der gebundene N<sub>2</sub>-Ligand weniger stark als in vergleichbaren Komplexen mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) von Dr. C. GRADERT aktiviert werden, sodass die Stabilität der N<sub>2</sub>-Komplexe erhöht wird. Die Verwendung von monodentaten Coliganden, die eine Koordination des N<sub>2</sub>-Liganden in *trans*-Position zum Carben ermöglichen sollten, führte allerdings dazu, dass Produktmischungen erhalten wurden, die aufgrund eines fehlenden Chelateffektes der Coliganden wiederum thermisch instabil sind. Da sich herausstellte, dass die literaturbekannte Synthese des [ $\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)$ ]-Komplexes (**54**) nicht funktioniert hat und die Verwendung von Diphenylphosphingruppen bei der Synthese derartiger Komplexe generell nicht vorteilhaft ist (s. o.),<sup>[78]</sup> zeigte sich erwartungsgemäß, dass ein N<sub>2</sub>-verbrückter, zweikerniger Molybdänkomplex mit dem PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**26**) nicht erhalten werden konnte. Es liegt die Schlussfolgerung nahe, dass der PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**26**) für die molybdänbasierte Stickstofffixierung nicht geeignet ist.



## 6. UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT

Die synthetisierten und in Kapitel 5 vorgestellten Molybdän(III)- und Molybdän(0)-Komplexe **33**, **39**, **40**, **50** und **43** basierend auf den  $\text{PN}^{(3)}\text{P}$ -Pincerliganden sollten hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht werden, die Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  zu katalysieren (Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1:** Überblick über die Komplexe, die hinsichtlich ihrer chemisch-katalytischen bzw. elektrokatalytischen Aktivität untersucht wurden. **40** und „**47**“: Literaturbekannte Komplexe von NISHIBAYASHI *et al.* [78,119,123]

In der Literatur sind in Abhängigkeit der verwendeten Katalysatoren verschiedene Vorschriften von den Arbeitsgruppen um SCHROCK, NISHIBAYASHI, PETERS und LIDDLE bekannt, um katalytisch  $\text{NH}_3$  zu generieren. Diese unterscheiden sich in der Art und Menge der Protonen- und Elektronenquelle, im verwendeten Lösungsmittel und in der Reihenfolge und Dauer der Zugabe der Reagenzien. [4,25,78,79,119,143,145] Da die vorliegenden Komplexe **33**, **39** und **50** mit Pincerliganden aufgrund ihrer Geometrie und ihres Koordinationsverhaltens eine große Ähnlichkeit zu den Systemen **40** bzw. **47** von NISHIBAYASHI *et al.* aufweisen, wurden die Protonen- und Elektronenquelle, das Lösungsmittel und die Reaktionsbedingungen in Anlehnung an diese literaturbekannte Reaktionsführung gewählt. [78,119] Ein Nachteil der neuen Systeme mit den  $\text{PN}^{(3)}\text{P}$ -Pincerliganden (**29-31**) ist allerdings, dass

die erhaltenen Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe **43** stets als Produktmischung vorliegen. Da nicht alle Komplexspezies aufgrund von Zersetzungsreaktionen während der Natriumamalgamreduktion identifiziert werden können, kann in diesem Fall keine genaue Einwaage des vermeintlichen Katalysators stattfinden. Zusätzlich könnte bei einer katalytischen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> unter Verwendung dieser Produktmischungen **43** die katalytisch aktive Spezies nicht eindeutig bestimmt werden. Aus diesem Grund und aufgrund der Instabilität dieser Komplexe ist die Verwendung dieser N<sub>2</sub>-Komplexe in einem Katalyseexperiment kritisch zu betrachten.

Im Jahr 2017 konnten NISHIBAYASHI *et al.* zeigen, dass die Verwendung der Molybdän(III)-Vorstufen [MoX<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (X = Cl, Br, I) (**40**) mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Pincerliganden (**28**) als N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Katalysator im Vergleich zum entsprechenden zweikernigen Mo(0)-Komplex [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) zu einer erheblichen Steigerung der NH<sub>3</sub>-Ausbeute führte.<sup>[78,119]</sup> Auf diese Weise konnten die Autoren unter dem Einsatz von [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) (0.001 mmol), 2160 Äquivalenten CoCp\*<sub>2</sub> und 2880 Äquivalenten [CoH]OTf in 5 mL Toluol 415 Äquivalente NH<sub>3</sub> generieren, d. h. dieser Katalysator **40-I** erzeugt deutlich mehr Ammoniak als der ursprünglich verwendete N<sub>2</sub>-verbrückte, zweikernige Komplex [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) aus dem Jahr 2011.<sup>[78]</sup> Weiterhin konnte eine erhöhte Stabilität des Katalysators [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) festgestellt werden, da nach Beendigung des Katalyseexperiments kein freier PNP<sup>tBu</sup>-Ligand (**28**) im Reaktionsgemisch nachgewiesen wurde. Im Gegensatz dazu wurde unter Verwendung des zweikernigen Katalysators [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) freier Ligand **28** beobachtet.

Die gesteigerte katalytische Aktivität der Mo(III)-Vorstufe **40** während der Ammoniakherzeugung im Vergleich zum Mo(0)-Komplex **47**<sup>[78,119]</sup> stellte die Basis für die folgenden Katalyseexperimente dar. So wurden ebenfalls die Mo(III)-Stufen **33**, **39** und **50** mit den H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-, Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>- und H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Pincerliganden (**29-31**) als mögliche Katalysatoren für die Umwandlung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> eingesetzt. Weiterhin wurde der [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)]-Komplex (**40-I**) von NISHIBAYASHI *et al.* hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften untersucht, sodass dieser als Vergleichssystem für die neuen Mo(III)-Komplexe **33**, **39** und **50** diene.

Zusätzlich sollte der genannte Katalysator [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) bzw. das hergestellte Produktgemisch „[{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)]“ (**47**) von NISHIBAYASHI *et al.* in eine elektrochemische Umgebung integriert werden, sodass untersucht werden sollte, ob die Umwandlung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> elektrochemisch initiiert und katalysiert werden kann (Abbildung 6.1).

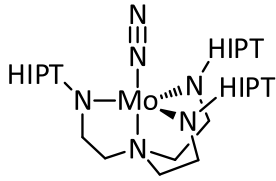
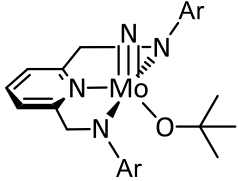
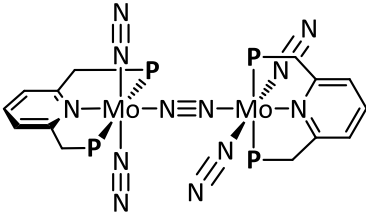
Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse der Katalyseexperimente in homogener Lösung basierend auf Molybdänkomplexen mit den PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden **29-31** wurden bei *European Journal of Inorganic Chemistry* veröffentlicht (vgl. Kapitel 5).<sup>[340]</sup>

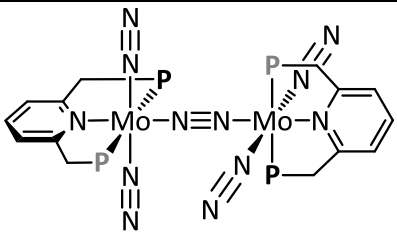
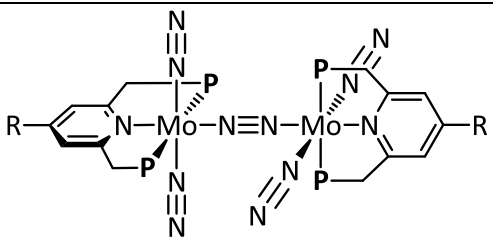
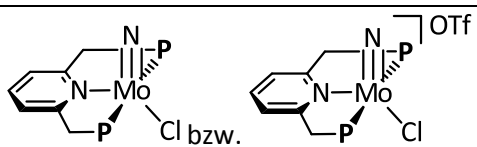
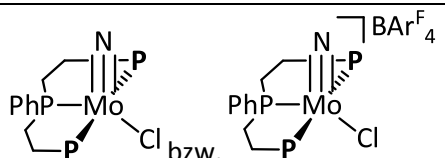
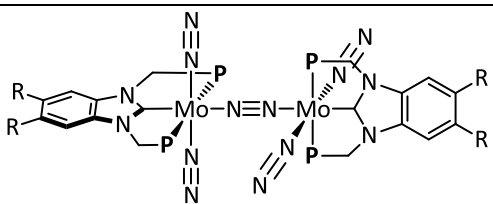
## 6.1. Katalytische Erzeugung von Ammoniak

### Chemisch-katalytische Erzeugung von Ammoniak

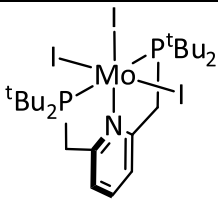
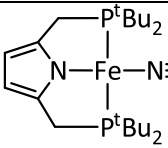
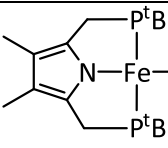
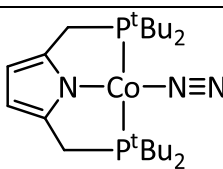
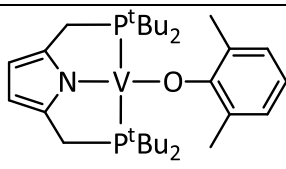
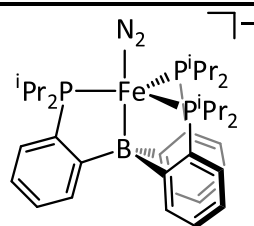
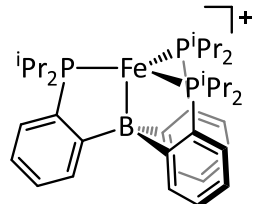
In der Literatur sind einige Systeme bekannt, die die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak in homogener Lösung katalysieren (Kapitel 2.3). Da jeder Katalysator nur unter bestimmten Bedingungen, d. h. in Abhängigkeit der Protonen- und Elektronenquelle, des Lösungsmittels, der Temperatur, der Reihenfolge der Zugabe der Komponenten, etc., katalytisch aktiv ist, soll zunächst eine tabellarische Übersicht über die einzelnen Katalysatoren und die jeweiligen Synthesebedingungen gegeben werden (Tabelle 6.1).<sup>[121]</sup> Die genaue Durchführung der katalytischen Experimente ist in der angegebenen Literatur beschrieben. Der erhaltene Ammoniak wurde in der Regel mittels der Indophenolmethode<sup>[374,375]</sup> und zum Teil auch mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

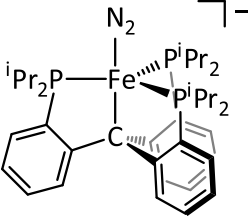
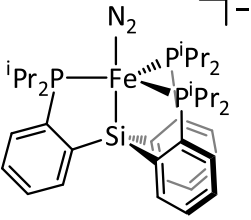
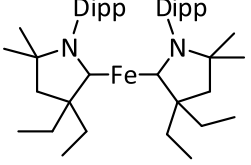
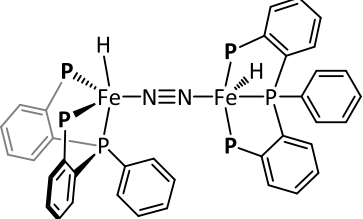
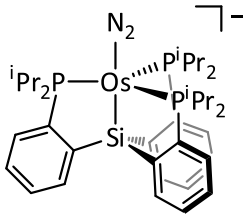
**Tabelle 6.1:** Katalysatoren für die Stickstofffixierung mit den jeweiligen Protonen- und Elektronenquellen und dem verwendeten Lösungsmittel. Die NH<sub>3</sub>-Ausbeute entspricht der maximal erreichten Ausbeute.

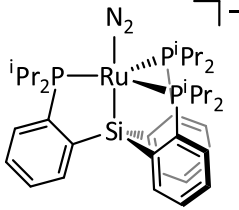
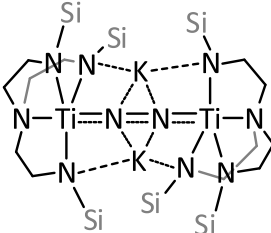
Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> /Äq.
 <p>SCHROCK <i>et al.</i> 2003<sup>[25]</sup> HIPT = Hexa-<i>iso</i>-propylterphenyl</p>	[LutH]BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	<i>n</i> -Heptan	7.6
 <p>SCHROCK <i>et al.</i> 2017<sup>[99]</sup> Ar = 2,6-Di-<i>iso</i>-propylphenyl</p>	Ph <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OTf 140 Äq.	CoCp* <sub>2</sub> 108 Äq.	Diethyl- ether	10.3
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2011<sup>[78]</sup> P = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub></p>	[LutH]OTf 288 Äq.	CoCp <sub>2</sub> 216 Äq.	Toluol	23.2

Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> /Äq.
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2012<sup>[113]</sup>  <b>P</b> = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>, <b>P</b> = PAd<sub>2</sub></p>	[LutH]OTf 288 Äq.	CoCp <sub>2</sub> 216 Äq.	Toluol	19
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2014/2015<sup>[114,376]</sup>  <b>P</b> = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>, R = OMe, <u>Ferrocenyl</u></p>	[LutH]OTf 480 Äq. <u>384 Äq.</u>	CoCp <sub>2</sub> 360 Äq. <u>288 Äq.</u>	Toluol	52, <u>45</u>
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2014<sup>[118]</sup>  <b>P</b> = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub></p>	[LutH]OTf 48 Äq.	CoCp <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	6.6 bzw. 7.1
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2015<sup>[117]</sup>  <b>P</b> = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub></p>	[ColH]OTf 48 Äq. <u>720 Äq.</u>	CoCp* <sub>2</sub> 36 Äq. <u>540 Äq.</u>	Toluol	11 bzw. 9.6 <u>63</u>
 <p>NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2017<sup>[79]</sup>  <b>P</b> = P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>, R = H, <u>Me</u></p>	[LutH]OTf 1990 Äq.	CoCp <sub>2</sub> 1440 Äq.	Toluol	200, <u>230</u>



Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> /Äq.
 NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2017 <sup>[119]</sup>	[CoIH]OTf 2880 Äq.	CoCp* <sub>2</sub> 2160 Äq.	Toluol	415
 bzw.  NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2016/2017 <sup>[149,150]</sup>	HBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 200 Äq.	KC <sub>8</sub> 184 Äq.	Et <sub>2</sub> O	14.3 bzw. 22.7
 NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2016 <sup>[151]</sup>	HBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 200 Äq.	KC <sub>8</sub> 184 Äq.	Et <sub>2</sub> O	15.9
 NISHIBAYASHI <i>et al.</i> 2018 <sup>[159]</sup>	HBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 200 Äq.	KC <sub>8</sub> 184 Äq.	Et <sub>2</sub> O	14
 PETERS <i>et al.</i> 2013 <sup>[30]</sup> , 2016 <sup>[143]</sup> , 2017 <sup>[144]</sup> Gegenion: Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HBAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 46. Äq., 1500 Äq., 1500 Äq.	KC <sub>8</sub> 50 Äq., 1800 Äq., 1800 Äq.	Et <sub>2</sub> O	8.5, 64, 94 (Hg- Lampe)
 PETERS <i>et al.</i> 2017 <sup>[145]</sup> Gegenion: BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ph <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OTf 3·322 Äq.	CoCp* <sub>2</sub> 3·162 Äq.	Et <sub>2</sub> O	89

Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> /Äq.
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2014<sup>[31]</sup>, 2016<sup>[143]</sup> Gegenion: K(Et<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub><sup>+</sup></p>	HBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 38 Äq. <u>1500 Äq.</u>	KC <sub>8</sub> 40 Äq. <u>1800 Äq.</u>	Et <sub>2</sub> O	4.6 <u>47</u>
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2016<sup>[143]</sup> Gegenion: Na(12-Krone-4)<sub>2</sub><sup>+</sup></p>	HBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 1500 Äq.	KC <sub>8</sub> 1800 Äq.	Et <sub>2</sub> O	4.4
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2015<sup>[142]</sup> Dipp = 2,6-Di-<i>iso</i>-propylphenyl</p>	HBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 50 Äq.	KC <sub>8</sub> 50 Äq.	Et <sub>2</sub> O	4.7
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2017<sup>[144]</sup> <b>P</b> = P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub></p>	HBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 3000 Äq.	KC <sub>8</sub> 3600 Äq.	Et <sub>2</sub> O	70 (Hg-Lampe)
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2017<sup>[153]</sup> Gegenion: K(THF)<sub>2</sub><sup>+</sup></p>	Ph <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OTf 1500 Äq.	CoCp* <sub>2</sub> 1800 Äq.	Et <sub>2</sub> O	120

Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> /Äq.
 <p>PETERS <i>et al.</i> 2017<sup>[153]</sup> Gegenion: K(THF)<sub>2</sub><sup>+</sup></p>	HBAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ·2 Et <sub>2</sub> O 46 Äq.	KC <sub>8</sub> 40 Äq.	Et <sub>2</sub> O	4.3
 <p>LIDDLE <i>et al.</i> 2018<sup>[4]</sup> Si: SiMe<sub>3</sub></p>	[Cy <sub>3</sub> PH]I 600 Äq.	KC <sub>8</sub> 600 Äq.	Et <sub>2</sub> O	17.8

Anhand der literaturbekannten katalytischen Systeme für die Stickstofffixierung wird deutlich, dass insbesondere die Wahl der geeigneten Protonen- und Elektronenquelle, aber auch die Art und das Volumen des Lösungsmittels, die Reihenfolge und Dauer der Zugabe der Reaktanden sowie die Reaktionstemperatur stark variieren. Auch wenn sich Tendenzen abzeichnen, wie z. B. die Umsetzung eisenbasierter Katalysatoren mit KC<sub>8</sub> und HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O, müssen offensichtlich für jedes neue System die jeweiligen Parameter bestimmt werden.

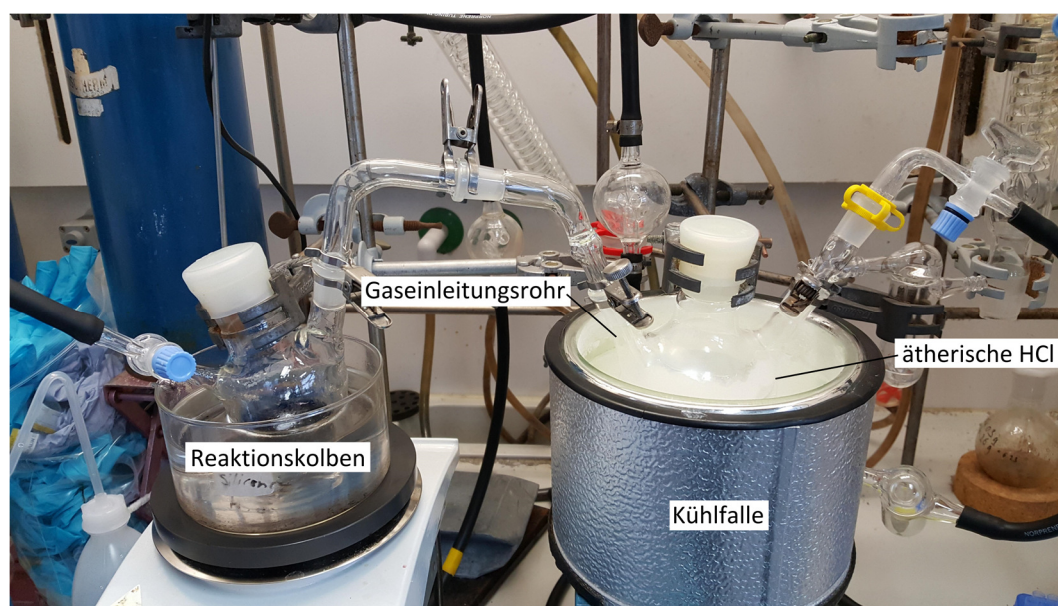
### Elektrochemische Synthese von Ammoniak

Bereits im Jahr 1969 berichteten SEELEY *et al.* von der elektrokatalytischen Synthese von Ammoniak aus Stickstoff basierend auf Titan-tetraisopropoxid und Aluminiumisopropoxid. Die Anode bestand hierbei aus Aluminium und die Kathode aus einer Nickel-Chrom-Legierung.<sup>[287]</sup> Im Laufe der Jahre wurden weitere Untersuchungen bezüglich der elektrochemischen N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt, wobei besonders die Entwicklung von heterogenen Katalysatoren im Fokus stand.<sup>[288–291,377–382]</sup> Im Jahr 1985 haben PICKETT und TALARMIN aufbauend auf den Ergebnissen von CHATT<sup>[94]</sup> mit dem Komplex [W(NNH<sub>2</sub>)(TsO)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Versuche unternommen, an einer Quecksilber-Pool-Kathode (E = -2.6 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) elektrochemisch Ammoniak zu generieren.<sup>[95,96]</sup> In drei Zyklen konnten 0.73 mol NH<sub>3</sub> pro Mol Komplex erhalten werden. Als Protonenquelle wurde p-Toluolsulfonsäure eingesetzt.

Die zuvor beschriebenen homogenen Katalysatoren für die Stickstofffixierung, die mit einer Protonen- und Elektronenquelle Ammoniak generieren, wurden in den letzten Jahren eingehend untersucht und stetig verbessert. Weiterhin wurden die Parameter der Katalyse optimiert (s. o.). Bislang existieren wenige Untersuchungen in Bezug auf die elektrochemische Synthese von Ammoniak auf Basis dieser Systeme.<sup>[143]</sup> Erst kürzlich konnten PETERS *et al.* zeigen, dass der bekannte Eisen(I)-Katalysator  $[\text{Fe}(\text{BP}_3)](\text{BAr}^{\text{F}_4})$  elektrochemisch bis zu 6.7 Äquivalente Ammoniak generiert.<sup>[146]</sup> Die CPE-Experimente (*Controlled Potential Electrolysis*) wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode, einer  $\text{Ag}^{+/0}$ -Referenzelektrode (referenziert gegen  $\text{Fc}^{+/0}$ ) und einer Natriumgegenelektrode bei -2.1 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  durchgeführt.<sup>[146]</sup> Als Elektrolyt diente  $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$  (0.1 M in Ether). Der Komplex (3 mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ ), 50 Äquivalente  $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$  und 5 Äquivalente  $[\text{CoCp}^*_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})$  wurden in die Elektrolysezelle gegeben und bei -35 °C mit 4 mL der Elektrolyt-Ether-Lösung versetzt. Die Arbeits- und Referenzelektrode, die durch eine CoralPor™-Fritte isoliert wurde, wurden in der Elektrolysezelle installiert. In die Kammer der Gegenelektrode wurden ebenfalls 4 mL der Elektrolytlösung gegeben. Für einen Zeitraum von 22 h wurde ein Potential von -2.1 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  angelegt, wobei die Reaktion bei -35 °C durchgeführt wurde. Anschließend wurden wiederum 50 Äquivalente  $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$  und erneut für 22 h ein Potential von -2.1 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  angelegt.<sup>[146]</sup> Der entstandene Ammoniak wurde nachgewiesen. PETERS *et al.* konnten zeigen, dass die zusätzliche Verwendung von  $[\text{CoCp}^*_2](\text{BAr}^{\text{F}_4})$  zu einer gesteigerten Ammoniakausbeute führt (2.6 Äq.  $\text{NH}_3$  ohne  $\text{CoCp}^*_2$  vs 6.7 Äq.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CoCp}^*_2$ ). Sie postulieren, dass eine protonierte Decamethylcobaltoceniumspezies durch die Übertragung von Protonen auf den  $\text{N}_2$ -Liganden die Bildung von koordinierten N-H-Spezies begünstigt und somit die Ausbeute an Ammoniak in der chemischen und elektrochemischen Katalyse gesteigert wird.<sup>[145,146]</sup>

## 6.2. Ammoniaknachweis

Nachdem die Reaktionsmischung des eingesetzten Molybdänkomplexes **33**, **39**, **40**, **50** oder **43** mit der Protonen- und Elektronenquelle über Nacht in Toluol bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der entstandene Ammoniak nachgewiesen. Dieser wurde, wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist, mittels Stickstoffstrom aus dem Reaktionskolben in eine ätherische HCl-Kühlfalle (15 mL, 2 M), die mit einer Aceton- $\text{N}_2$ (flüssig)-Kältemischung gekühlt wurde, geleitet. Während der Reaktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  bildet sich aufgrund des Überschusses an Säure das Ammoniumsalz.

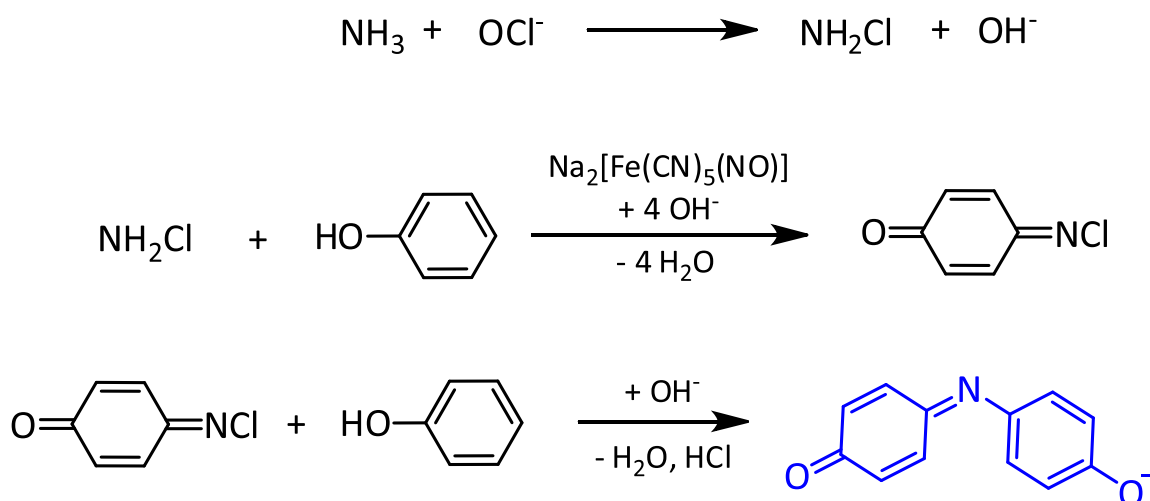


**Abbildung 6.2:** Aufbau zum Austreiben des Ammoniaks aus dem Reaktionskolben in eine ätherische HCl-Kühlfalle.

Dieses Ammoniumsalz wird mit einer methanolischen NaOH-Lösung (zwei Plättchen NaOH auf 10 mL MeOH) wiederum zu Ammoniak umgewandelt, welcher unter Erwärmung (max. 80 °C) der Reaktionslösung über eine kleine Glasbrücke und ein Gaseinleitungsrohr in die ätherische HCl, in der sich wiederum  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bildet, geleitet wird. Hierbei ist zu beachten, dass das Gaseinleitungsrohr in die ätherische HCl eintaucht, da ansonsten das  $\text{NH}_3$  nicht vollständig zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagiert und somit das Ergebnis verfälscht wird. Sobald die Flüssigkeit inklusive  $\text{NH}_3$  aus dem Reaktionskolben ausgetrieben wurde, wurden erneut 10 mL einer methanolischen NaOH-Lösung (ein Plättchen NaOH auf 10 mL MeOH) in den Reaktionskolben gegeben, um eventuell noch vorhandene Reste von Ammoniumtriflat in Ammoniak zu überführen. Wiederum wurden die flüchtigen Komponenten inkl.  $\text{NH}_3$  aus dem Reaktionskolben bis zur Trockene in die ätherische HCl geleitet. Anschließend wurde das Lösungsmittel der HCl-Kühlfalle entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Wasser ( $V_{\text{gesamt}}$ ) aufgenommen, so-

dass die Konzentration des enthaltenen Ammoniaks berechnet werden kann (s. u.). Dass diese Methode zum Austreiben und Auffangen des Ammoniaks geeignet ist, wurde in einem Blindexperiment getestet. Hierfür wurde eine bestimmte Menge an Ammoniumchlorid in den Reaktionskolben gegeben (Abbildung 6.2) und mit Lösungsmittel versetzt (Toluol). Anschließend wurde die methanolische NaOH-Lösung hinzugegeben, sodass der entstehende, gasförmige Ammoniak im Kolben mit der ätherischen HCl wiederum aufgefangen werden konnte. Die Menge an erhaltenem Ammoniak wurde bestimmt. Es konnten 96 %  $\text{NH}_3$  nachgewiesen werden, sodass bestätigt ist, dass auch in einem katalytischen Experiment (fast) der gesamte entstehende Ammoniak nachgewiesen werden sollte.

Ammoniak wird über die BERTHELOT-Reaktion nachgewiesen (Abbildung 6.3). Unter Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  bildet sich während dieser Reaktion der blaue Farbstoff Indophenol.<sup>[374,383,384]</sup> Durch die Intensität der Absorptionsbande bei 633 nm im UV-Spektrum kann folglich die Konzentration an generiertem  $\text{NH}_3$  bestimmt werden. Die Reaktion findet im basischen Milieu statt, sodass der Ammoniak als  $\text{NH}_3$  und nicht als  $\text{NH}_4^+$  vorliegt. Dieser reagiert mit Hypochlorit zu Chloramin und anschließend mit einem Phenol zu Chinonchloramin, wobei die Reaktion durch Natriumnitroprussid katalysiert wird. Das Indophenolanion entsteht, indem das Chinonchloramin schließlich mit einem weiteren Phenol reagiert.<sup>[374]</sup>



**Abbildung 6.3:** BERTHELOT-Reaktion zum Nachweis von Ammoniak.

Die für die BERTHELOT-Reaktion benötigten zwei Lösungen werden wie folgt hergestellt und müssen kühl gelagert werden.

- **Lösung 1:** wässrige Lösung von 10 g/L Phenol und 50 mg/L Natriumnitroprussid (Einwaage: 1 g Phenol und 5 mg Natriumnitroprussid auf 100 mL dest. Wasser)

- **Lösung 2:** wässrige Lösung von 5 g/L Natriumhydroxid und 420 mg/L Natriumhypochlorit (Einwaage: 500 mg Natriumhydroxid und 678 µL Natriumhypochloritlösung (ca. 13 % akt. Chlor) auf 100 mL dest. Wasser)

Die Lösungen sind für 60 Tage stabil und müssen vor Licht geschützt werden.<sup>[374]</sup> Um die unbekannte Konzentration des generierten Ammoniaks zu bestimmen, wurde zunächst eine Kalibriergerade mit einer 1mM Ammoniumchloridlösung (5.35 mg Ammoniumchlorid/100 mL Wasser) erstellt. Die hierfür benötigten Proben wurden folgendermaßen präpariert: Zunächst wurden 1.50 mL der Lösung 1 in eine UV-Küvette ( $V = 3.30$  mL) pipettiert. Anschließend wurde ein Gesamtvolumen von 300 µL Probe + Wasser hinzugegeben. Hierbei wurde das Volumen an zugegebener Probe verändert und mit Wasser auf das genannte Volumen (300 µL) aufgefüllt (Tabelle 6.2). Zuletzt wurden 1.50 mL der Lösung 2 hinzugegeben. Nach 30 Minuten hat sich der Farbstoff vollständig gebildet und soll laut Literaturangabe seine Extinktion für mindestens 24 h beibehalten.<sup>[374]</sup>

**Tabelle 6.2:** Experimentelle Parameter für das Erstellen der Kalibriergerade.

$V_{\text{Probe}}/\mu\text{L}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/\mu\text{L}$	gem. Absorption	Stoffmenge $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\text{mmol}$	$V_{\text{Küvette}}/\mu\text{L}$	Konzentration $c_{\text{NH}_3}/(\text{mmol/L})$
0	300	0.0134573	0	3.30	0
10	290	0.1052918	0.000010	3.30	0.0030303
25	275	0.1806064	0.000025	3.30	0.0075758
75	250	0.5186000	0.000075	3.30	0.0227273
100	200	0.6778140	0.000100	3.30	0.0303030
125	175	0.8511734	0.000125	3.30	0.0378788
150	100	1.0380034	0.000150	3.30	0.0454545
200	100	1.3478284	0.000200	3.30	0.0606061

Die Absorption wurde in Abhängigkeit der Konzentration des Ammoniaks gemessen, sodass eine Kalibriergerade erstellt werden konnte (Abbildung 6.4). Anhand dieser Gerade können nun unbestimmte Konzentrationen ermittelt werden, indem die durch einen linearen Fit ermittelte Geradengleichung (Gleichung (10), Gleichung (11)) nach  $c_{\text{Probe}}$  (Konzentration) umgestellt wird (Abbildung 6.4).

$$A = 21.9863 c_{\text{Probe}} + 0.0211 \quad (10)$$

$$c_{\text{Probe}} = \frac{A - 0.0211}{21.9863} \quad (11)$$

Die Stoffmenge  $n_{\text{Küvette}}$  einer unbekannten Probe pro Küvette kann nun mit Hilfe der erhaltenen Konzentration  $c_{\text{Probe}}$  und des Volumens der Küvette ( $V_{\text{Küvette}}$ , 3.30 mL) berechnet werden (Gleichung (12)).

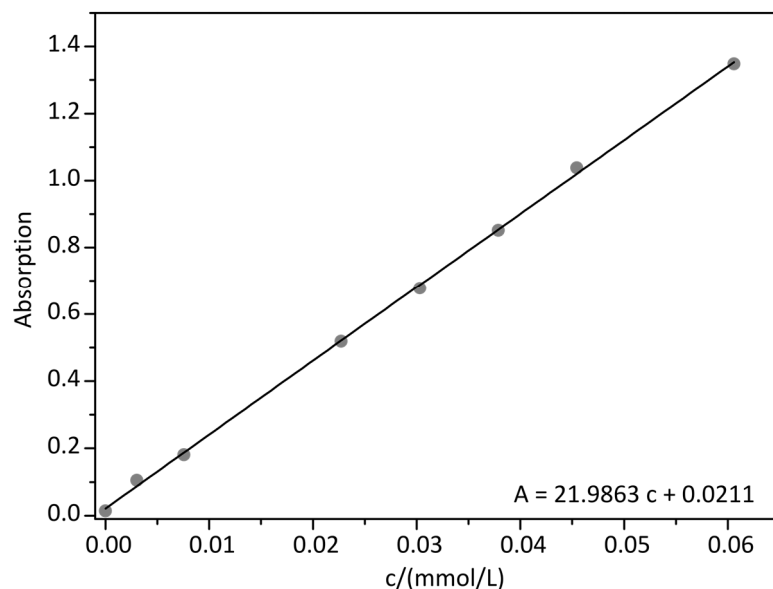
$$n_{\text{Küvette}} = c_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Küvette}} \quad (12)$$

Die erhaltene Stoffmenge  $n_{\text{Küvette}}$  ist abhängig von dem Volumen der hinzugegebenen Probe  $V_{\text{Probe}}$  (Tabelle 6.2). Aus diesem Grund kann anhand der folgenden Verhältnisse (Gleichung (13)) die gesamte Stoffmenge  $n_{\text{gesamt}}$  an generiertem Ammoniak berechnet werden.

$$n_{\text{gesamt}} = n_{\text{Küvette}} \cdot \frac{V_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (13)$$

Die prozentuale Ausbeute an Ammoniak bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge  $n_{\text{Komplex}}$  des Komplexes wird schließlich wie folgt berechnet (Gleichung (14)).

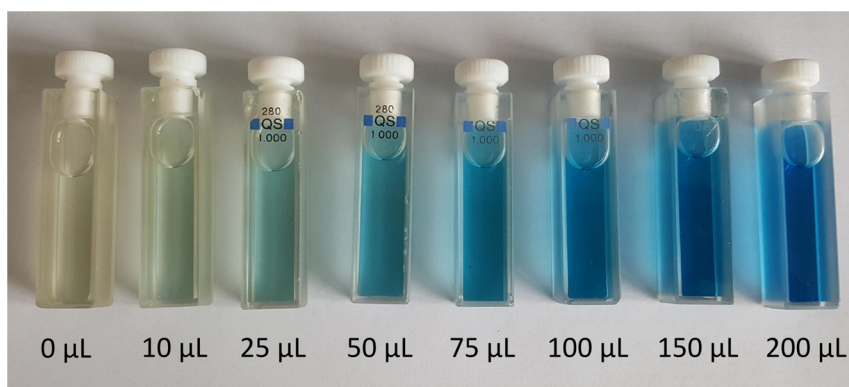
$$\text{Ausbeute NH}_3 = \frac{n_{\text{gesamt}} \cdot 100}{n_{\text{Komplex}}} \quad (14)$$



**Abbildung 6.4:** Kalibriergerade aus den erhaltenen Parametern aus Tabelle 6.2. Die Geradengleichung, die aus einem linearen Fit erhalten wurde, ist in der Abbildung angegeben.

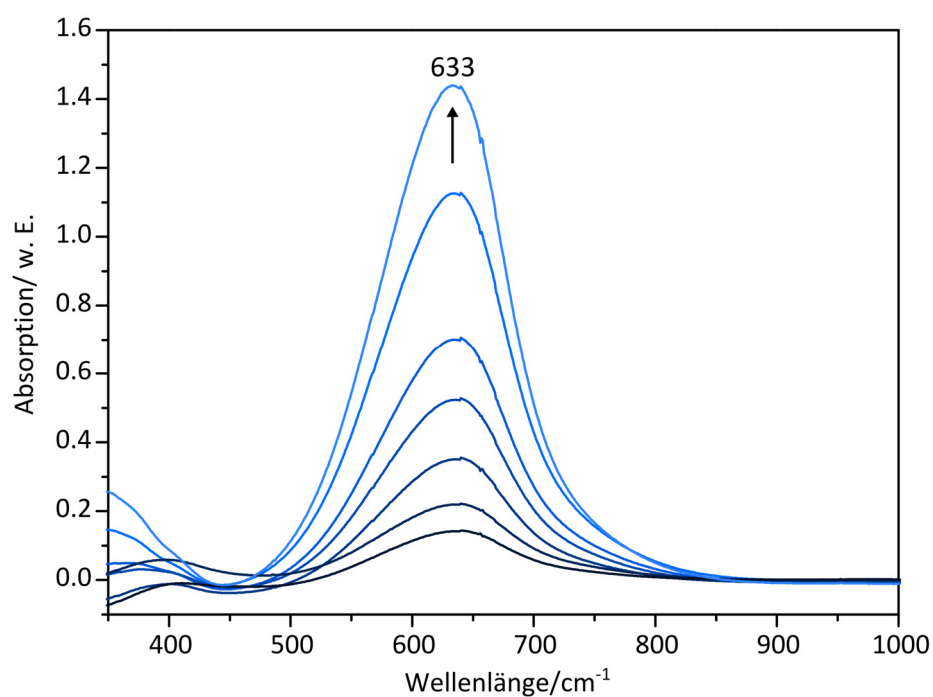
Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6.5 ein Foto der BERTHELOT-Reaktion in Abhängigkeit des Volumens der Ammoniak-Probe ( $V_{\text{Probe}}$ ) gezeigt. Anhand der deutlichen Blaufärbung kann die Bildung von Ammoniak und damit zusammenhängend vom Indophenolanion bestätigt werden.





**Abbildung 6.5:** In Abhängigkeit von  $V_{\text{Probe}}$  ( $V_{\text{Probe}} = 0\text{--}200\text{ }\mu\text{L}$ ) tritt eine wenig bis intensive Blaufärbung ein, so dass deutlich wird, dass Indophenol unter Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  gebildet wurde.

Die hergestellten Proben (Lösung 1 + Probe + Lösung 2, Abbildung 6.5) werden UV/vis-spektroskopisch untersucht. Ein UV/vis-Spektrum derartiger Proben ist ebenfalls zur Verdeutlichung in Abbildung 6.6 gezeigt.

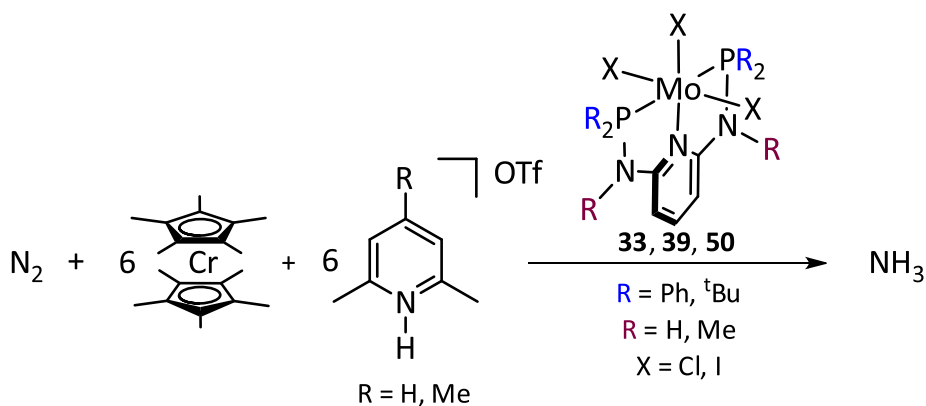


**Abbildung 6.6:** Die Bande bei 633 nm, welche auf das gebildete Indophenol zurückzuführen ist, nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration bzw. mit höherem  $V_{\text{Probe}}$  ( $V_{\text{Probe}} = 0\text{--}200\text{ }\mu\text{L}$ ) zu.

### 6.3. Ergebnisse der Katalyseexperimente

#### Chemische Katalyse

Die Komplexe  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**),  $[\text{MoI}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-I**),  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**),  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) sowie das Produkt **43** aus der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  wurden hinsichtlich ihrer möglichen katalytischen Aktivität untersucht (Abbildung 6.7).<sup>[340]</sup> Mehr als zwei Äquivalente Ammoniak müssen generiert werden, damit eine katalytische Umsetzung vorliegt. Das bedeutet, dass mehr als ein gebundenes Stickstoffmolekül zu Ammoniak umgewandelt und der Katalysezyklus somit mehr als einmal durchlaufen wird. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu der von NISHIBAYASHI *et al.* publizierten Reaktionsführung bei der katalytischen  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung mit  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) gewählt.<sup>[119]</sup> Da sich zeigte, dass der Unterschied in der Ammoniakausbeute bei der Verwendung von  $\text{CoCp}^*_2$  und  $\text{CrCp}^*_2$  sehr gering ist,<sup>[119]</sup> wurden die folgenden Versuche in der Regel mit  $\text{CrCp}^*_2$  durchgeführt. Zunächst wurde der Komplex  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) in Katalyseexperimenten getestet,<sup>[119]</sup> um zu zeigen, dass mit einem literaturbekannten Katalysator **40-I** ebenfalls Ammoniak generiert werden kann. Laut Literaturangaben ist die  $\text{NH}_3$ -Ausbeute unter Einsatz des Triiodidokomplexes **40-I** geringfügig höher als unter Verwendung der Trichlorido- **40-Cl** bzw. Tribromidokomplexe ( $\text{CoCp}^*_2$ ,  $[\text{CoH}]\text{OTf}$ : 10.9 Äq. (I), 9.4 Äq. (Cl), 9.7 Äq. (Br)), wenn 36 Äquivalente Elektronen- und 48 Äquivalente Protonenquelle hinzugegeben werden.<sup>[119]</sup> Aus diesem Grund wurde in den Katalyseexperimenten ebenfalls der Triiodidokomplex **40-I** verwendet.



**Abbildung 6.7:** Die Umsetzung von  $\text{N}_2$  mit sechs Elektronen und Protonen zu  $\text{NH}_3$  soll durch den Einsatz verschiedener Molybdänkomplexe katalysiert werden.

Der Mo(III)-Komplex  $[\text{MoI}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) (8.8 mg, 0.01 mmol) und 48 Äquivalente  $[\text{CoH}]\text{OTf}$  (130 mg, 0.48 mmol), welches zuvor gemäß der Literatur hergestellt wurde,<sup>[385]</sup> wurden in der Glovebox in einen 50 mL-Schlenkkolben gegeben. Dieser ist über den großen Schliff mit einer Olive mit Luftballon verbunden. Auf diese Weise sollte während des Katalyseexperiments ein abgeschlossenes

System mit einem leicht variablen Druck hergestellt werden. Über ein mittleres Septum wurde ein Teflonschlauch in den Kolben geführt, über den die Elektronenquelle mit Hilfe einer Spritzenpumpe hinzugegeben werden soll. Eine Lösung des Decamethylchromocens (36 Äq., 116 mg, 0.36 mmol) in 4 mL Toluol wurde in der Glovebox hergestellt, in eine 5 mL Spritze überführt und mit dem Teflonschlauch verbunden. Anschließend wurde der befüllte 50 mL-Schlenkkolben mit der Schlenklinie verbunden, sodass ein Druck von ungefähr 1 atm vorlag. Das System wurde verschlossen und die Reaktanden mit 1 mL Toluol versetzt. Durch den vorhandenen Luftballon ist ein automatischer Druckausgleich bei der Zugabe sichergestellt. Nachdem für zehn Minuten gerührt wurde, wurde die Elektronenquelle über einen Zeitraum von 1 h (4 mL/h) hinzugetropft. Es zeigte sich, dass nach Beendigung der Zugabe stets geringfügige Rückstände der Lösung im Teflonschlauch und in der Spritze zurückbleiben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Anlehnung an die Literatur<sup>[119]</sup> für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Möglicher Ammoniak wurde, wie im vorigen Kapitel beschrieben, ausgetrieben und nachgewiesen. Es konnten 3.0 Äquivalente Ammoniak nachgewiesen werden (Tabelle 6.4, Run 1), was einer geringen katalytischen Umsetzung entspricht. NISHIBAYASHI *et al.* konnten mit der Menge an eingesetzter Protonen- und Elektronenquelle (48 Äq. bzw. 36 Äq.) und dem Komplex  $[\text{Mo}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) 10.9 Äquivalente Ammoniak generieren. Der deutliche Unterschied in den Ergebnissen (vorliegende Arbeit vs. Literatur) kann an verschiedenen Faktoren liegen. Eine sehr detaillierte Reaktionsführung, wie sie von SCHROCK *et al.*<sup>[25]</sup> und PETERS *et al.*<sup>[30]</sup> beschrieben wurde, ist von den Autoren nicht gegeben.<sup>[119]</sup> So wird nicht eindeutig angegeben, ob die Zugabe der Elektronenquelle ebenfalls in der Glovebox geschieht, wie die Autoren mit den Rückständen der Elektronenquelle in der Spritze/Schlauch umgehen oder ob die Reaktion in einem geschlossenen System stattfindet. Durch ein persönliches Gespräch mit einer Mitarbeiterin aus der Arbeitsgruppe von NISHIBAYASHI auf der *International Conference on Coordination Chemistry 2018* wurde in Erfahrung gebracht, dass die gesamte Reaktionsführung des Katalyseexperiments in der Glovebox stattfindet.<sup>[386]</sup> Folglich ist der Unterschied in den erhaltenen  $\text{NH}_3$ -Äquivalenten des beschriebenen Experiments höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass dieses nicht in der Glovebox durchgeführt werden konnte. Dennoch konnte gezeigt werden, dass es mit dem System  $[\text{Mo}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) möglich ist, katalytisch Ammoniak herzustellen.

Dieses Ergebnis war besonders in Bezug auf eine elektrochemische Umwandlung von Stickstoff zu Ammoniak von Bedeutung. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass der Komplex **40-I**, der in homogener Lösung mit einer Protonen- und Elektronenquelle  $\text{NH}_3$  herstellen kann, ebenfalls in der elektrochemischen Synthese von Ammoniak als Katalysator eingesetzt werden kann. Da Toluol aufgrund der geringen Permittivität für Elektrochemie kein geeignetes Lösungsmittel ist, wurde überprüft, ob die klassische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung mit  $[\text{CoH}]\text{OTf}$ ,  $\text{CrCp}^*_2$  und  $[\text{Mo}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-I**) in dem Lösungsmittel Anisol funktioniert. Jedoch stellte sich heraus, dass Anisol für die Umsetzung ungeeignet ist, da lediglich 0.16 Äq.  $\text{NH}_3$  nachgewiesen werden konnten (Tabelle 6.4, Run 2).

Die Mo(III)-Stufen **33**, **39** und **50** basierend auf den H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-, H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>- und Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29-31**) wurden unter den gleichen Bedingungen wie [Mo<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) untersucht (s. o.). Mit dem Komplex [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-Cl**), [CoH]OTf (48 Äq.) und CrCp\*<sub>2</sub> (36 Äq.) konnten in unabhängigen Versuchen je 1.48 Äquivalente Ammoniak erhalten werden (Tabelle 6.4, Run 3). Der Einsatz von mehr Äquivalenten Protonen- und Elektronenquelle (144 Äq. H<sup>+</sup>, 108 Äq. e<sup>-</sup>) führte mit dem gleichen Komplex **50-Cl** zu einer geringeren Ausbeute an Ammoniak (0.92 Äq. NH<sub>3</sub>) (Tabelle 6.4, Run 3, grau). In einem weiteren Versuch mit dem Komplex [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-Cl**) wurde die Elektronenquelle CrCp\*<sub>2</sub> gegen das schwächere Reduktionsmittel CoCp<sub>2</sub><sup>[78]</sup> ausgetauscht, um die Auswirkung auf die Ammoniakausbeute zu untersuchen. Es konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden (Tabelle 6.4, Run 4). Des Weiteren wurde der Einfluss der Protonenquelle untersucht, indem das zuvor verwendete [CoH]OTf durch die stärkere Säure [LutH]OTf ersetzt wurde (Tabelle 6.4, Run 5).<sup>[117]</sup> Auf diese Weise konnten bis zu 3.12 Äquivalente Ammoniak generiert werden. Dieses Ergebnis entspricht einer geringfügig katalytischen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> unter dem Einsatz des Katalysators [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-Cl**). Die Erhöhung der Anzahl der H<sup>+</sup>- und e<sup>-</sup>-Äquivalente führte zu keiner Steigerung der Ammoniakausbeute (Tabelle 6.4, Run 5).

Überraschenderweise führte der Einsatz des Triiodido-Mo(III)-Komplexes [Mo<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-I**), [CoH]OTf und CrCp\*<sub>2</sub> dazu, dass deutlich weniger Ammoniak entsteht (0.30 Äq. NH<sub>3</sub>) (Tabelle 6.4, Run 6). Die Substitution von [CoH]OTf gegen [LutH]OTf führt zwar zu einer gesteigerten Ammoniakausbeute (1.19 Äq. NH<sub>3</sub>) (Tabelle 6.4, Run 7), welche jedoch immer noch geringer als bei Versuchen mit dem Komplex [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-Cl**) ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von NISHIBAYASHI *et al.*, bei denen der Triiodidokomplex **40-I** unter Verwendung erheblicher Mengen an Protonen- und Elektronenquelle die höchste katalytische Aktivität zeigt. Basierend auf CV-Experimenten führen die Autoren dieses Verhalten darauf zurück, dass die Reduktion des Triiodidokomplexes **40-I** leichter als die Reduktion des Trichloridokomplexes **40-Cl** verläuft.<sup>[119]</sup> Des Weiteren läuft ausgehend von [Mo<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) die Bildung des entsprechenden Nitridokomplexes, welcher ein wichtiges Intermediat im Katalysezyklus darstellt, gegenüber der Bildung des N<sub>2</sub>-verbundenen Komplexes [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) bevorzugt ab.<sup>[119]</sup> Wiederum wird deutlich, dass die PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden (**29-31**), koordiniert an Molybdän, andere Eigenschaften und ein anderes Verhalten als die entsprechenden Molybdänkomplexe **40** mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) zeigen.

In einem letzten Katalyseversuch mit dem Komplex [Mo<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (**50-I**) wurde der Einfluss der Temperatur evaluiert (Tabelle 6.4, Run 8). Hierbei wurde der Komplex **50-I** und [CoH]OTf mit Toluol versetzt und auf -15 °C gekühlt. Anschließend wurde die Elektronenquelle über einen Zeitraum von einer Stunde hinzugegeben, wobei die Temperatur zwischen -15 °C und -10 °C eingestellt wurde. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und für insgesamt 20 h gerührt. Der

Ammoniaknachweis zeigte, dass kein  $\text{NH}_3$  entstanden ist. Eine geringere Temperatur ist somit nicht geeignet für die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak.

Neben den Komplexen **50** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**) wurden ebenfalls die Komplexe **33** und **39** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**, **30**) hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Reaktion von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren, untersucht. Der Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**39-Cl**) konnte mit  $[\text{CoH}]\text{OTf}$  (48 Äq.) und  $\text{CrCp}^*_2$  (36 Äq.) bei Raumtemperatur lediglich 0.44 Äquivalente Ammoniak herstellen (Tabelle 6.4, Run 9). Ein ähnliches Ergebnis wird erhalten, wenn  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) als Katalysator verwendet wird (Tabelle 6.4, Run 10). Der Einsatz dieses Komplexes **33-Cl** mit 48 Äquivalenten  $[\text{CoH}]\text{OTf}$  und 36 Äquivalenten  $\text{CrCp}^*_2$  in Toluol bei Raumtemperatur lieferte 0.51 Äq. Ammoniak. Diese geringere  $\text{NH}_3$ -Ausbeute kann vermutlich auf elektronische Gründe zurückzuführen sein: Die Di-*tert*-butylphosphinreste donieren aufgrund eines stärkeren +I-Effektes mehr Elektronendichte in das Molybdänzentrum als die entsprechenden Diphenylphosphingruppen, sodass die Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  mit  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**) geringfügig begünstigt wird.

Um zu ermitteln, ob die Verwendung von  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexen als  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysatoren möglich ist, wurde das Produkt **43** der Natriumamalgamreduktion von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) unter Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  als Katalysatormischung eingesetzt (Tabelle 6.4, Run 11). Da bei dieser Reaktion stets eine Produktmischung entsteht, kann die genaue Stoffmenge an eingesetzten Molybdänzentren nicht bestimmt werden. Die erhaltenen Ammoniakäquivalente wurden somit auf die Stoffmenge der eingewogenen  $\text{Mo(III)}$ -Stufe **33-Cl** bezogen. Während der Aufarbeitung der Reaktion kommt es allerdings zu einem Ausbeuteverlust, weswegen der berechnete Wert für die  $\text{NH}_3$ -Äquivalente zu gering ist und lediglich die minimale Ammoniakausbeute ermittelt werden kann. Es stellte sich heraus, dass 0.02 Äquivalente Ammoniak generiert werden konnten. Ausgehend von der  $\text{Mo(0)}$ -Komplexmischung **43** kann, auch wenn der angegebene Wert der unteren  $\text{NH}_3$ -Grenze entspricht, folglich kein Ammoniak generiert werden.

Zusammengefasst zeigen die Katalyseexperimente, dass ausschließlich der Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**33-Cl**) in der Lage ist, die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung zu katalysieren. Auch wenn lediglich 3.12 Äquivalente  $\text{NH}_3$  mittels  $[\text{LutH}]\text{OTf}$  und  $\text{CrCp}^*_2$  generiert werden konnten, wird das Potential dieses Komplexes **33-Cl** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**31**), als  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Katalysator zu fungieren, deutlich.<sup>[340]</sup> Die Einführung der stärker elektronendonierenden Di-*tert*-butylphosphingruppen im Vergleich zu den Diphenylphosphingruppen war notwendig, um mehr als (sub-)stöchiometrische  $\text{NH}_3$ -Mengen zu generieren. Die Eigenschaft der Di-*tert*-butylgruppen, Elektronendichte in das Metallzentrum zu donieren, konnte in der Literatur an meridionalen Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexen mit  $\text{PN}^3\text{P}$ -Pincerliganden gezeigt werden.<sup>[337,343]</sup> Derartige Tricarbonylkomplexe mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - (**29**), dem  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - (**30**) sowie mit dem  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Liganden (**28**) wurden ebenfalls in dieser Arbeit

hergestellt und schwingungsspektroskopisch untersucht (Kapitel 5.1.2). Alle drei CO-Streckschwingungen verschieben sich in den Komplexen  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]^{[343]}$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  deutlich zu kleineren Wellenzahlen. Insbesondere die erste  $A_1$ -Schwingung, die totalsymmetrische CO-Streckschwingung, kann hierbei als Sonde für das Maß der Aktivierung betrachtet werden (Tabelle 6.3).

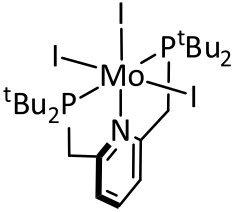
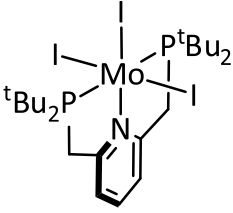
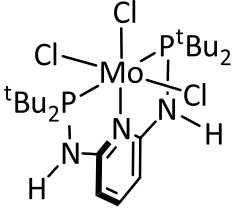
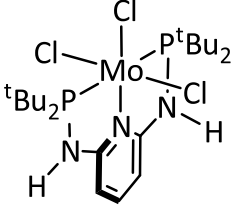
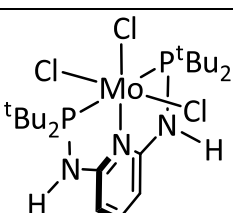
**Tabelle 6.3:**  $A_1(1)$ -Schwingung der hergestellten Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**),  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  sowie des literaturbekannten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]^{[343]}$  sowie die (anti-symmetrische) NN-Streckschwingungsfrequenz der hergestellten Distickstoffkomplexe **43** und **48**. \*: vgl. Kapitel 5.2.3.

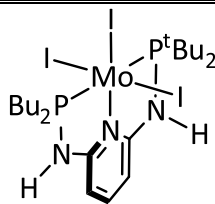
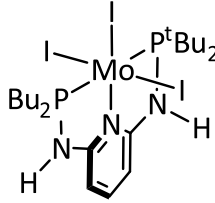
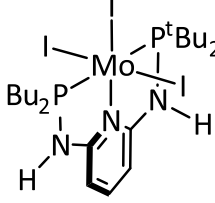
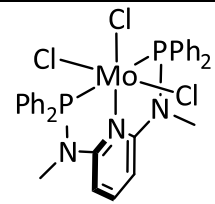
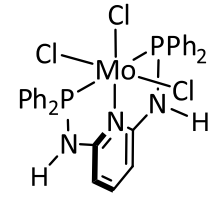
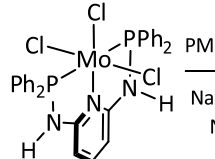
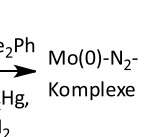
Komplex	$A_1(1)/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}(\text{N}\equiv\text{N})_{\text{as}}/\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>32</b> )	1962	
$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})] +$ $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>43</b> )		1962
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>35</b> )	1959	
$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})] +$ $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ ( <b>48</b> )		1963
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]^{[343]}$	1922	
$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]^*$		1923
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$	1935	
<i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PNP}^{\text{tBu}})]^{[78]}$		1915

Der erwähnte, stärker elektronendonierende Effekt der Di-*tert*-butylphosphin- im Vergleich zu Diphenylphosphingruppen führt zu einer erhöhten Elektronendichte auf dem Molybdänzentrum und somit zu einer höheren Aktivierung der CO-Liganden. Dieser Trend ist ebenfalls bei den Distickstoffkomplexen mit  $\text{PN}^{(3)}\text{P}$ -Liganden zu beobachten. Hier verschiebt sich ebenfalls die Bande der  $\text{N}_2$ -Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen unter der Verwendung von Di-*tert*-butylresten im Vergleich zu Diphenylgruppen an den Phosphordonoren.<sup>[78]</sup> In Bezug auf die Katalyseexperimente kann nun geschlossen werden, dass durch die Verwendung des Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}}$  (**31**) ebenfalls mehr Elektronendichte auf das Molybdänzentrum übertragen wird.<sup>[340]</sup> Diese kann dazu genutzt werden, den während des Katalysezyklus gebundenen  $\text{N}_2$ -Liganden stärker zu aktivieren und für eine Protonierung und Reduktion zugänglich zu machen.

In Tabelle 6.4 ist eine Übersicht über die durchgeführten Katalyseexperimente gegeben.

**Tabelle 6.4:** Ergebnisse der Katalyseexperimente mit den wichtigsten Parametern.

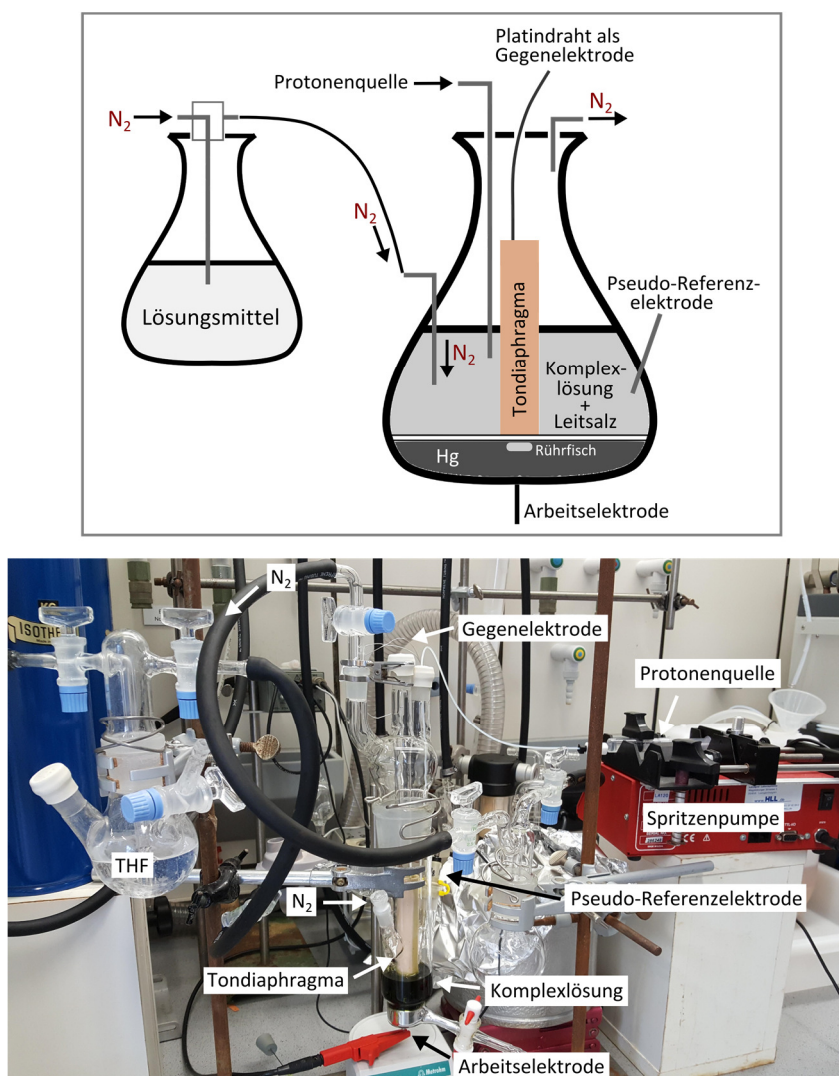
Run	Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> -Ausbeute/ Äquivalente
1	 <b>40-I</b> , 8.8 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	3.0
2	 <b>40-I</b> , 8.8 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Anisol	0.15
3	 <b>50-Cl</b> , 6.0 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq. 144 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq. 108 Äq.	Toluol	1.47, 1.48 0.92
4	 <b>50-Cl</b> , 6.0 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CoCp <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	0
5	 <b>50-Cl</b> , 6.0 mg, 0.01 mmol	[LutH]OTf 48 Äq. <u>144 Äq.</u>	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq. <u>108 Äq.</u>	Toluol	2.18, 3.12, <u>3.05</u>

Run	Katalysator	Protonen- quelle	Elektronen- quelle	Lösungs- mittel	NH <sub>3</sub> -Ausbeute/ Äquivalente	
6	 <b>50-I</b> , 9.4 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	0.30	
7	 <b>50-I</b> , 10.3 mg, 0.01 mmol	[LutH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	1.19	
8	 <b>50-I</b> , 9.3 mg, 0.01 mmol <b>-15 °C bis -10 °C</b>	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	0	
9	 <b>39-Cl</b> , 7.1 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	0.44	
10	 <b>33-Cl</b> , 6.9 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 48 Äq.	CrCp* <sub>2</sub> 36 Äq.	Toluol	0.51	
11	 <b>43</b> , ca. 15 mg	 <b>43</b> , ca. 15 mg	[CoIH]OTf 260 mg	CrCp* <sub>2</sub> 232 mg	Toluol	ca. 0.02



## Elektrokatalyse

Der Einsatz der synthetisierten Molybdänkomplexe **40** und „**47**“ basierend auf dem  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$ -Pincerliganden (**28**) in der elektrochemischen  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung sollte untersucht werden (Abbildung 6.1).<sup>[78,119]</sup> Hierfür wurde eine Drei-Elektrodenzelle genutzt. Als Arbeitselektrode diente eine Quecksilber-Pool-Kathode mit einer Oberfläche von  $7\text{ cm}^2$ . Der Vorteil dieser Quecksilber-Pool-Kathode ist die Vermeidung von Wasserstoffgenerierung aufgrund der Überspannung.<sup>[288]</sup> Als Pseudo-Referenzelektrode wurde ein Silberstab und als Gegenelektrode ein Platindraht, der mittels eines Tondiaaphragmas separiert wurde, verwendet.<sup>[345]</sup> Das Tondiaaphragma wurde vor der Verwendung für mindestens einen Tag in der eingesetzten Elektrolytlösung (0.2 M) unter Inertgasbedingungen gelagert, sodass die Poren mit dem Elektrolyten gesättigt und ein Stromfluss sichergestellt ist. Der schematische und reale Aufbau eines Elektrokatalyseexperiments sind in Abbildung 6.8 gezeigt.



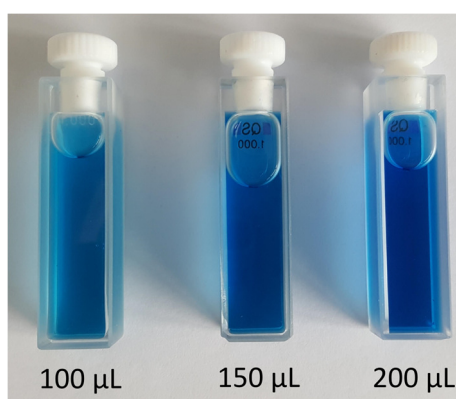
**Abbildung 6.8:** Schematischer und realer Aufbau eines elektrochemischen Katalyseexperiments.

Die Elektrolysezelle wurde mit 20 mL-25 mL der Elektrolytlösung befüllt. Anschließend wurde der zu untersuchende Komplex, welcher zuvor in der Glovebox in 1 mL des Lösungsmittels gelöst wurde, hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei einem Potential von -2.1 V (vs. Referenzelektrode; Mo(III)-Komplex) oder -1.35 V (vs. Referenzelektrode; Mo(0)-Komplexe) durchgeführt. Nachdem die Spannung angelegt wurde, wurde die Protonenquelle, gelöst im jeweiligen Lösungsmittel (4 mL), mit Hilfe einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von einer Stunde hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktion für 16 h durchgeführt, wobei (je nach Experiment) ein leichter, THF-gesättigter N<sub>2</sub>-Strom durch die Lösung geleitet wurde. Die Reaktionslösung wurde nach Beendigung der elektrochemischen Umsetzung in einen Schlenkkolben überführt und die Zelle mit ausreichend THF gespült. Die Isolierung und der Nachweis von Ammoniak wurden wie in Kapitel 6.2 beschrieben durchgeführt.

In Anlehnung an die chemisch-katalytische Reduktion von Stickstoff wurde in einem ersten Experiment mit dem Mo(III)-Komplex [Mo<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) (Tabelle 6.5, Run 1) die Elektrolyse in Toluol durchgeführt. Da Toluol aufgrund der geringen Permittivität kein geeignetes Lösungsmittel für eine elektrochemische Umsetzung ist, wurde versucht, mittels des Leitsalzes Hex<sub>4</sub>NOTf eine ausreichende Leitfähigkeit sicherzustellen.<sup>[387]</sup> Da jedoch kein Stromfluss zu verzeichnen war, ergab sich, dass die Experimente in Toluol/Hex<sub>4</sub>NOTf nicht durchgeführt werden können. Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Versuch (Tabelle 6.5; Run 2) Toluol durch THF ersetzt und das Standardleitsalz Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> verwendet. Die 2011 veröffentlichten Katalyseergebnisse des [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)}(μ-N<sub>2</sub>)]-Komplexes (**47**) von NISHIBAYASHI *et al.* zeigten zwar, dass die NH<sub>3</sub>-Ausbeute in THF deutlich geringer als in Toluol (2.9 Äq NH<sub>3</sub> vs. NH<sub>3</sub> 11.8 Äq, 96 Äq. [LutH]OTf und 72 Äq. CoCp<sub>2</sub>) ist, jedoch fällt dieser Unterschied unter Verwendung des Mo(III)-Komplexes [Mo<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) deutlich geringer aus (7.7 Äq. NH<sub>3</sub> vs. 10.9 Äq. NH<sub>3</sub>, 48 Äq. [ColH]OTf und 36 Äq. CoCp\*<sub>2</sub>), sodass gemäß der Literatur auch in THF eine katalytische N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung stattfinden sollte.<sup>[78,119]</sup> Zusätzlich wurde der Trichloridokomplex [MoCl<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-Cl**) anstatt des Triiodidokomplexes **40-I** verwendet. Eine farbliche Veränderung des gelben Trichloridokomplexes **40-Cl** bei der Entstehung eines möglichen (roten) N<sub>2</sub>-Komplexes sollte besser beobachtet werden können als eine farbliche Veränderung des roten Triiodidokomplexes **40-I**. Nachdem die Reaktion abgeschlossen war, wurden jedoch lediglich 0.14 Äquivalente Ammoniak nachgewiesen. Das Ausbleiben der katalytischen N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung könnte darin begründet sein, dass der von NISHIBAYASHI *et al.* postulierte Zyklus in einer elektrochemischen Umgebung nicht durchlaufen werden kann. Möglicherweise kann die Umsetzung des Komplexes [MoX<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (X = Cl, I) (**40**) zum N<sub>2</sub>-verbrückten Mo(I)- und anschließend zum Nitridokomplex, welche wichtige Intermediate im Katalysezyklus darstellen, unter Abwesenheit des Metallocens nicht stattfinden.<sup>[119]</sup> Aus genanntem Grund wurden weitere elektrochemische Experimente ausgehend von den Mo(0)-Komplexen „**47**“ mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) (Kapitel 5.2) durchgeführt.

In einem ersten Versuch wurde hierfür die Produktmischung „47“ der Reduktion des zweikernigen Mo(II)-Komplexes  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiHBEt}_3$  (Kapitel 5.2) als Katalysator eingesetzt (Tabelle 6.5, Run 3). Der Nachteil dieser Produktmischung „47“ ist, dass verschiedene, nicht-definierbare Komplexe entstanden sind. Folglich kann keine genaue Stoffmenge berechnet werden. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung der entstandenen  $\text{NH}_3$ -Äquivalente die eingesetzte Stoffmenge des Eduktkomplexes  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) als Grundlage genommen, sodass der angegebene Wert einem unteren Grenzwert an  $\text{NH}_3$ -Äquivalenten pro Molybdänzentrum entspricht. Die Reaktion wurde in einem abgeschlossenen System mit einem Luftballon als Druckausgleich unter einer statischen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurde in diesem ersten Versuch allerdings kein Ammoniak nachgewiesen (Tabelle 6.5, Run 3). Eine mögliche Fehlerquelle in diesem Katalyseexperiment kann das Leitsalz  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  sein, sodass dieses in den folgenden Versuchen durch  $\text{Bu}_4\text{NOTf}$  ersetzt wurde. Da bereits die Protonenquelle  $[\text{CoH}]\text{OTf}$  bzw.  $[\text{LuH}]\text{OTf}$  das Triflatanion enthält, sollte dieses Leitsalz für die elektrochemische Durchführung der  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung geeignet sein.

In einem nächsten Versuch wurde wiederum die Produktmischung „47“ der Reduktion des zweikernigen Mo(II)-Komplexes  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiHBEt}_3$  (Kapitel 5.2) als Katalysator (Tabelle 6.5, Run 4) verwendet. Als Leitsalz wurde  $\text{Bu}_4\text{NOTf}$  eingesetzt. Im Gegensatz zum vorherigen Katalyseexperiment wurde in diesem Run ein leichter  $\text{N}_2$ -Strom für vier Stunden durch die Lösung geleitet, um sicherzustellen, dass an der Oberfläche der Kathode ausreichend Distickstoff für eine mögliche Umsetzung zu Ammoniak zur Verfügung steht. Nachdem der Ammoniak aus der Reaktionslösung ausgetrieben wurde, wurde dieser mittels der BERTHELOT-Reaktion nachgewiesen. In Abbildung 6.9 ist ein Foto der Proben des Ammoniaknachweises abgebildet. Hierbei wurden 100  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$  und 200  $\mu\text{L}$  der wässrigen Probenlösung eingesetzt. Anhand der intensiven Blaufärbung wird deutlich, dass eine nicht-vernachlässigbare  $\text{NH}_3$ -Menge entstanden ist.



**Abbildung 6.9:** Mit Hilfe der BERTHELOT-Reaktion wird deutlich, dass mit dem Produkt „47“ der Reduktion von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiHBEt}_3$  in einer THF-Lösung des Elektrolyten  $\text{Bu}_4\text{NOTf}$  elektrochemisch Ammoniak generiert werden kann (Tabelle 6.5, Run 4).

Bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten zweikernigen Eduktkomplexes **52** (0.057 mmol) konnten 0.26 Äquivalente Ammoniak generiert werden. Für diese Berechnung ist von einer 100%igen Umsetzung des Eduktes ausgegangen worden, sodass dieser Wert die minimale Anzahl an entstandenem Ammoniak widerspiegelt. Da in der Literatur eine Ausbeute von 43 % für die Synthese des Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) ausgehend von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) angegeben ist, kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Turnover Zahl höher ist und bei ca. 0.5 Äquivalenten  $\text{NH}_3$  liegt. Dies sind jedoch lediglich grobe Abschätzungen, sodass in Tabelle 6.5 (Run 4) das untere Limit von 0.26 Äquivalenten angegeben ist.

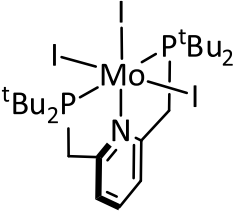
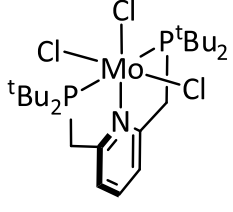
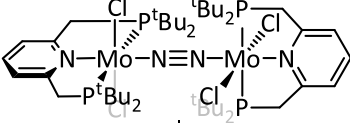
Um genauere Werte für die Ammoniakausbeute zu erhalten, wurde in Run 5 (Tabelle 6.5) die Reaktionslösung der Umsetzung von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiHBEt}_3$  zu „**47**“ verwendet. Durch die fehlende Aufarbeitung (Filtration, Extraktion mit Benzol, Fällung mit *n*-Hexan) findet kein Ausbeuteverlust statt, sodass basierend auf der Konzentration der Reaktionslösung (28.8 mg Komplex **52** in 4 mL Toluol) die Ammoniakausbeute bestimmt werden kann. Für das Katalyseexperiment wurden 2 mL der Reaktionslösung entnommen und die elektrochemische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung wie oben beschrieben durchgeführt. Um sicherzustellen, dass eventuell entstandener Ammoniak durch einen  $\text{N}_2$ -Strom nicht aus der Lösung ausgetrieben wird, wurde dieses Experiment wiederum in einem abgeschlossenen System mit einem Luftballon als Druckausgleich durchgeführt. Es konnten 0.17 Äquivalente Ammoniak nachgewiesen werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Ammoniakausbeute des vorherigen Versuchs (Tabelle 6.5, Run 4), wobei zu bemerken ist, dass im letzteren Fall die Turnover Zahl höchstwahrscheinlich größer als angegeben ist (s. o.). Der Einsatz der Reaktionslösung im Vergleich zum aufgearbeiteten Komplex „**47**“ (Tabelle 6.5, Run 4 vs. Run 5) brachte zwar Sicherheit in der Berechnung der erhaltenen Ammoniakäquivalente, jedoch konnte die katalytische Aktivität nicht verbessert werden.

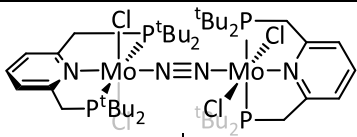
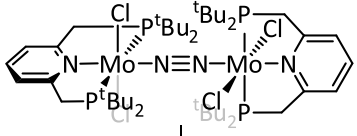
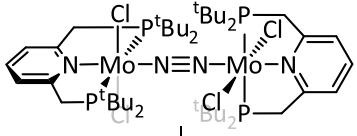
In diesem Jahr konnten PETERS *et al.* zeigen, dass die elektrochemische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung mit dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{BP}_3)]^+$  unter Zugabe von  $[\text{CoCp}^*_2](\text{BAR}^{\text{F}_4})$  als PCET-vermittelndes Reagenz möglich ist. In Anlehnung an diese Experimente wurden in einem nächsten elektrochemischen Versuch 10 Äquivalente  $\text{CrCp}^*_2$  zur Katalysemischung hinzugegeben (Tabelle 6.5, Run 6). Die Funktion dieses Metallocens muss nicht zwangsweise in der Vermittlung eines Protonen-gekoppelten Elektronentransfers liegen, sondern könnte auch der Initiierung der Reduktionsschritte dienen. Zusätzlich wurde in Anlehnung an die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung in homogener Lösung mit dem Katalysator  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**), die von NISHIBAYASHI *et al.* untersucht wurde,  $[\text{LutH}]\text{OTf}$  als Protonenquelle verwendet.<sup>[78]</sup> Bei der Durchführung des Katalyseexperiments wurde über den gesamten Zeitraum THF-gesättigter Stickstoff durch die Lösung geleitet (Abbildung 6.8). Um zu vermeiden, dass eventuell generierter Ammoniak aus der Lösung getrieben wird, wurde eine gekühlte ätherische HCl-

Lösung hinter den Aufbau zur Elektrochemie geschaltet (Abbildung 6.8). Nachdem entstandener Ammoniak sowohl aus der Katalyselösung als auch aus der Kühlfalle ausgetrieben wurde, wurde dieser mittels der BERTHELOT-Reaktion nachgewiesen. Es konnten lediglich sehr geringe  $\text{NH}_3$ -Mengen von 0.03 Äquivalenten nachgewiesen werden, wobei in der externen Kühlfalle kein Ammoniak detektiert wurde. Wiederum ist zu bemerken, dass die berechnete Ausbeute den unteren Grenzwert darstellt (s. o.).

Die elektrochemischen Experimente zur Synthese von Ammoniak aus Stickstoff basierend auf den Komplexen von NISHIBAYASHI *et al.*  $[\text{MoX}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40**) und „ $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ “ (**47**) verliefen somit insgesamt erfolglos, d. h. dass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung nicht katalytisch durchgeführt werden konnte. Geringe Ammoniakmengen konnten zwar nachgewiesen werden, jedoch konnte die tatsächliche  $\text{NH}_3$ -Ausbeute aus oben genannten Gründen nicht eindeutig bestimmt werden. In Tabelle 6.5 ist eine Übersicht über die durchgeführten elektrochemischen Katalyseexperimente gegeben.

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der elektrochemischen Katalyseexperimente mit den wichtigsten Parametern. \*: Kein Stromfluss in Toluol mit Hex<sub>4</sub>NOTf. #: Stoffmenge wurde auf die Mo(II)-Stufe berechnet, sodass der angegebene Wert den unteren Grenzwert der möglichen  $\text{NH}_3$ -Ausbeute angibt.

Run	Katalysator	Protonen- quelle	Lösungs- mittel	Leitsalz	$\text{NH}_3$ -Ausbeute/ Äquivalente
1	 <b>40-I</b> , 8.8 mg, 0.01 mmol	[CoIH]OTf 100 Äq.	Toluol	Hex <sub>4</sub> NOTf	0*
2	 <b>40-Cl</b> , 9.5 mg, 0.016 mmol	[CoIH]OTf 100 Äq.	THF	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0.14
3	 LiHBET <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe <b>„47“</b> , 0.057 mmol Mo(0)	[CoIH]OTf 482 mg	THF	Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	0

Run	Katalysator	Protonen- quelle	Lösungs- mittel	Leitsalz	NH <sub>3</sub> -Ausbeute/ Äquivalente
4	 $\xrightarrow{\text{LiHBET}_3, \text{N}_2}$ Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe „47“, 0.057 mmol Mo(0)	[CoIH]OTf 482 mg	THF	Bu <sub>4</sub> NOTf	>0.26 <sup>#</sup>
5	 $\xrightarrow{\text{LiHBET}_3, \text{N}_2}$ Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe Reaktionslösung (7.2 mg/mL)	[CoIH]OTf 445 mg	THF	Bu <sub>4</sub> NOTf	0.17 <sup>#</sup>
6	 $\xrightarrow{\text{LiHBET}_3, \text{N}_2}$ Mo(0)-N <sub>2</sub> -Komplexe 0.057 mmol Mo(0) 10 Äq. CrCp* <sub>2</sub>	[LutH]OTf 400 mg	THF	Bu <sub>4</sub> NOTf	>0.03 <sup>#</sup>

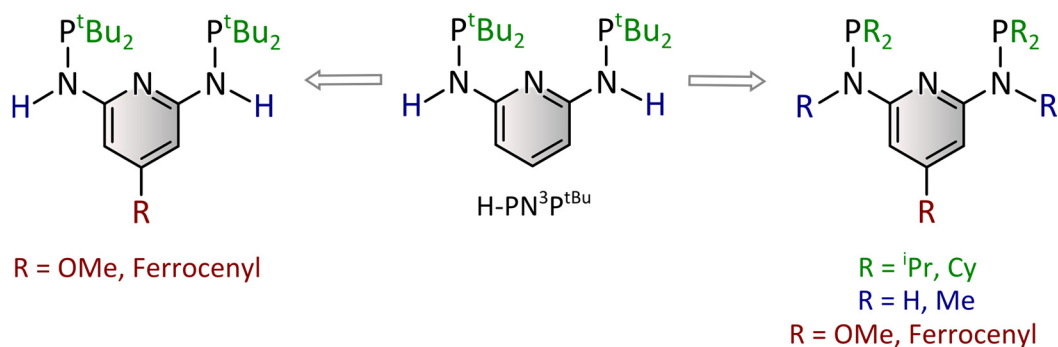
Da sich in Katalyseexperimenten, die in homogener Lösung durchgeführt wurden, herausstellte, dass die erhaltene Ammoniakausbeute mit dem Katalysator [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**), [CoIH]OTf und CrCp\*<sub>2</sub> in Toluol deutlich geringer als in der Literatur ist (s. o.),<sup>[119]</sup> wurde evaluiert, ob die chemisch-katalytische N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung mit [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**), wie in der Literatur angegeben, grundsätzlich in THF durchgeführt werden kann. Unter der oben beschriebenen Reaktionsführung konnten mit **40-I** (0.01 mmol), 48 Äquivalenten [CoIH]OTf und 36 Äquivalenten CrCp\*<sub>2</sub> in THF lediglich 0.70 Äquivalente Ammoniak erzeugt werden. Dieses Ergebnis entspricht, im Gegensatz zur Literatur,<sup>[119]</sup> keiner katalytischen Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak. Bei der chemischen Durchführung des Katalyseexperiments in einer THF-Bu<sub>4</sub>NOTf-Lösung (Elektrolytlösung) wurden sogar nur 0.02 Äquivalente Ammoniak generiert. Neben den zuvor genannten Problemen könnte auch die Kombination des Lösungsmittels (THF) und des Leitsalzes (Bu<sub>4</sub>NOTf) die katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak negativ beeinflussen. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Reaktionsmechanismus in der elektrochemischen Umgebung von dem auf chemisch-katalytischen Experimenten basierenden Mechanismus abweichen kann. So kann folglich nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden,

dass die Verwendung von THF in elektrochemischen Experimenten nicht geeignet ist. Dennoch wird anhand der vorgestellten Ergebnisse erkennbar, dass im Lösungsmittel Toluol mit dem Katalysator **40-I** mehr Ammoniak als in THF erhalten wird. Folglich ist es von Interesse, dass auch in elektrochemischen Versuchen, Toluol als Lösungsmittel verwendet wird. Aus diesem Grund wurden verschiedene Leitsalze in Toluol verwendet und untersucht, um die Leitfähigkeit dieser Toluol-Elektrolytlösungen zu steigern. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Leitfähigkeit sowohl unter dem Einsatz von Hex<sub>4</sub>NOTf (s. o.) und Oct<sub>4</sub>NOTf als auch von Bu<sub>4</sub>NOTs, welches ein Tosylatanion aufweist, sehr gering ist, sodass derartige Toluol-Elektrolytlösungen für die elektrochemische Katalyse nicht geeignet sind. Unabhängig von der niedrigen Leitfähigkeit wurde in einem weiteren chemisch-katalytischen Experiment überprüft, ob die katalytische Aktivität des Katalysators **40-I** erhalten bleibt, wenn die Protonenquelle [ColH]OTf gegen [ColH]OTs und somit das Triflat- gegen das Tosylatanion ausgetauscht wird. Zusätzlich wurde eine Toluol-Bu<sub>4</sub>NOTs-Lösung als Lösungsmittel verwendet, um zu validieren, ob die katalytische N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umsetzung auch unter Anwesenheit von Bu<sub>4</sub>NOTs stattfindet. Es konnten in diesem Versuch jedoch lediglich 0.13 Äquivalente Ammoniak nachgewiesen werden, sodass auch die Verwendung einer Protonenquelle und eines Leitsalzes mit dem Tosylatanion in Toluol nicht geeignet ist für eine elektrochemische Durchführung der Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak.

Anhand der Versuche wird deutlich, dass der N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Katalysator **40-I** sehr empfindlich auf die Veränderung von verschiedenen Parametern wie Lösungsmittel (mit Elektrolyt) und Protonenquelle reagiert. Das hat zur Folge, dass die katalytische Aktivität von **40-I** deutlich verringert wird. Aus diesem Grund muss in Betracht gezogen werden, dass die verwendeten Komplexe von NISHIBAYASHI *et al.* unter den vorherrschenden Bedingungen des elektrochemischen Experiments grundsätzlich nicht als Katalysatoren geeignet sein könnten.

## 6.4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 5.1 und 5.2 vorgestellten Molybdänkomplexe **33**, **39**, **40**, **50** und **43** mit  $\text{PN}^3\text{P}$ -Pincerliganden (**28–31**) wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht, die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung zu katalysieren (Abbildung 6.1). Die Katalyseexperimente in homogener Lösung wurden gemäß der Vorschrift von NISHIBAYASHI *et al.* durchgeführt,<sup>[78,119]</sup> wobei die Protonen- und Elektronenquelle variiert wurden, um den Einfluss dieser Parameter auf die Generierung von Ammoniak zu untersuchen. Der Molybdän(III)-Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**) zusammen mit  $[\text{LutH}]\text{OTf}$  und  $\text{CrCp}^*_2$  war in der Lage, bis zu 3.12 Äquivalente Ammoniak zu erzeugen, sodass dieses System einen Katalysator für die synthetische Stickstofffixierung darstellt. Interessanterweise zeigte sich, dass im Gegensatz zu den Systemen von NISHIBAYASHI *et al.*,  $[\text{MoX}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) (**40**), bei denen der Triiodidokomplex **40-I** die höchste katalytische Aktivität aufweist, der  $[\text{MoI}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$ -Komplex (**50-I**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen lediglich 1.19 Äquivalente Ammoniak produzierte. Da sich bereits während der Umsetzung der Mo(III)-Stufen **33**, **39** und **50** mit den  $\text{PN}^3\text{P}$ -Pincerliganden (**29–31**) zu Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen herausstellte, dass diese sich deutlich von den NISHIBAYASHI-Systemen unterscheiden (Kapitel 5.1 und 5.2),<sup>[78,89]</sup> könnte eine mögliche Erklärung für den genannten Unterschied in den Katalyseexperimenten sein, dass die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung über einen anderen Reaktionsmechanismus verläuft.<sup>[119]</sup> Bevor experimentelle und theoretische Studien zum Reaktionsmechanismus durchgeführt werden, ist es zunächst von Interesse, die  $\text{NH}_3$ -Ausbeute zu steigern. Aus diesem Grund könnten in weiterführenden Studien die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Elektronen- und Protonenquelle, Reaktionsdauer) optimiert werden. Auch die Durchführung der Katalyseexperimente in einer Glovebox, um eine mögliche Kontamination mit Sauerstoff als Fehlerquelle auszuschließen, muss in Betracht gezogen werden. Zusätzlich können die elektronischen Eigenschaften der Pincerliganden optimiert werden, sodass mehr Elektronendichte für die Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden und die Umsetzung zu Ammoniak zur Verfügung steht (Abbildung 6.10).



**Abbildung 6.10:** Durch die Einführung von elektronendonierenden Substituenten in 4-Position des Pyridinrings können die elektronischen Eigenschaften des  $\text{PN}^3\text{P}$ -Liganden variiert werden. Weiterhin kann der Einfluss von anderen Resten an den Phosphingruppen bzw. am Aminstickstoff untersucht werden.



In diesem Zusammenhang könnten elektronendonierende Reste, wie z. B. eine OMe- oder eine Ferrocenylgruppe, in 4-Position des Pyridinrings eingeführt werden. Weiterhin kann der Einfluss anderer Alkylreste an den Phosphindonoren (zusammen mit einer Funktionalisierung am Pyridinring), wie z. B. Di-*iso*-propyl- oder Dicyclohexangruppen, untersucht werden. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs dieser Alkylphosphine im Vergleich zu Di-*tert*-butylphosphin könnte auch die Einführung von Alkylresten an den Aminfunktionen im Ligandenrückgrat durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**) katalysierten die Mo(III)-Stufen **33** und **39** mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**, **30**) sowie die Produktmischung **43** mit Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexen ausgehend von  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak nicht. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Diphenylphosphingruppen weniger Elektronendichte als die Di-*tert*-butylphosphingruppen in das Molybdänzentrum donieren, sodass die Protonierungs- und Reduktionsschritte im Katalysezyklus nicht ausreichend unterstützt werden.

Ein weiterer Fokus in diesem Kapitel lag auf der elektrochemischen Erzeugung von Ammoniak. Für diese Versuche wurden die literaturbekannten Mo(III)-Komplexe  $[\text{MoX}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ) (**40**) und das Produkt „**47**“ der Umsetzung von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiBHEt}_3$  verwendet.<sup>[123]</sup> In mehreren Versuchen, in denen verschiedene Parameter, wie Lösungsmittel, Leitsalz, Protonenquelle, externe Zusätze etc., verändert wurden, konnte die  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung jedoch nicht katalytisch durchgeführt werden. Unter Verwendung des Produktes „**47**“ der Umsetzung von  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) mit  $\text{LiBHEt}_3$  konnten lediglich substöchiometrische  $\text{NH}_3$ -Mengen nachgewiesen werden. Hierbei ergab sich das Problem, dass eine Produktmischung als Katalysator eingesetzt wurde, sodass die genaue Stoffmenge der Molybdänzentren auf den Eduktkomplex  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) berechnet werden musste. Die auf diese Weise berechnete Ammoniakausbeute gibt somit einen unteren Wert an, sodass die exakte generierte  $\text{NH}_3$ -Menge nicht bestimmt werden kann. Für zukünftige Versuche muss folglich ein definierter Komplex eingesetzt werden, um konkrete Aussagen über die erhaltenen Ammoniakäquivalente treffen zu können. In diesem Zusammenhang muss die Synthese des NISHIBAYASHI-Komplexes  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**), welcher als Katalysator für die elektrochemische  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umwandlung eingesetzt werden kann, dahingehend optimiert werden, dass der Kontakt mit Sauerstoff, der bei der Aufarbeitung nicht vollständig umgangen werden kann, unbedingt vermieden wird. Aufgrund der extrem hohen Instabilität der Mo(0)- $\text{N}_2$ -Komplexe führen NISHIBAYASHI *et al.* sowohl die Synthesen des Komplexes **47** als auch die Katalyseexperimente mit **40** und **47** in einer Glovebox durch.<sup>[386]</sup> Da sich allerdings diverse Probleme auf dem Weg zu einem  $\text{N}_2$ -verbrückten, zweikernigen Molybdänkomplex **47** ergaben (Kapitel 5.2), ist nicht sicher, ob derartige Komplexe wie  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**47**) nur bei einer Reaktionsführung in der Glovebox erhalten werden können.

Des Weiteren ergab sich das Problem, dass der Komplex **40-I** chemisch-katalytisch in einer THF-Leitsalzlösung nicht in der Lage war, die Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  zu katalysieren. Um zu evaluieren, ob die NISHIBAYASHI-Komplexe dennoch als Katalysatoren in einem elektrochemischen Experiment eingesetzt werden können, müssen andere Lösungsmittel-Leitsalz-Kombinationen getestet werden.

Auch die Sicherstellung einer vollständigen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre während eines elektrochemischen Katalyseexperiments muss im Fokus zukünftiger Versuche stehen, welche unter Schlenktechnik mit den vorliegenden Geräten nicht immer eingehalten werden kann. So stellt z. B. die verwendete Tonfritte, die für mindestens einen Tag in einer Leitsalzlösung eingelegt werden muss, ein großes Problem dar. Da diese nachträglich im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom in den Katalyseaufbau eingebracht werden muss, gelangt möglicherweise Sauerstoff in die  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Die Durchführung des elektrochemischen Katalyseexperiments in einer Glovebox wäre die optimale Möglichkeit, derartige Fehlerquellen auszuschließen.

In Bezug auf den Aufbau des Experiments und das elektrochemische Equipment ist zu bemerken, dass auch eine Optimierung der Dreielektrodenzelle überdacht werden muss. Der Einsatz eines Silberstabs als Pseudo-Referenzelektrode ist insofern problematisch, als dass das angelegte Potential nicht exakt eingestellt werden kann. So verwenden PETERS *et al.* in elektrochemischen Versuchen eine  $\text{Ag}^{+/0}$ -Referenzelektrode, welche gegen  $\text{Fc}^{+/0}$  referenziert ist, sodass das tatsächliche Potential dem eingestellten entspricht.

Um die elektrochemische Katalyse von Distickstoff zu Ammoniak durchzuführen und zu untersuchen, müssen daher in der Zukunft verschiedene Parameter, die zuvor diskutiert wurden, optimiert werden.

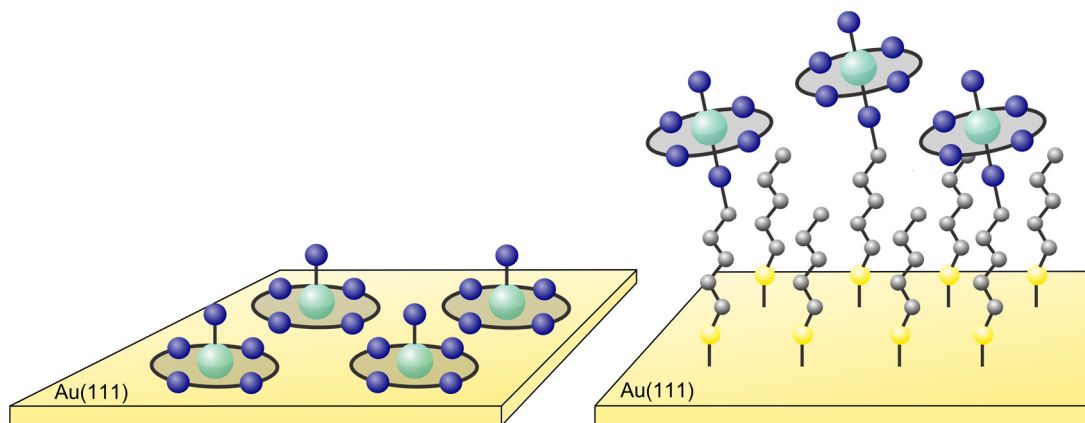
## 7. FIXIERUNG EINES MOLYBDÄN(0)- TRICARBONYLKOMPLEXES AUF Au(111)

Seitdem die Arbeitsgruppe um SCHROCK im Jahr 2003 den ersten (Molybdän-)Komplex, der als Katalysator für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak dient, veröffentlicht hat,<sup>[25]</sup> wurden weitere Übergangsmetallkomplexe basierend auf Molybdän,<sup>[78,79,99,114,117,119,376]</sup> Eisen,<sup>[30,31,142–145,149,388]</sup> Cobalt,<sup>[151]</sup> Osmium und Ruthenium<sup>[153]</sup> entwickelt, die die N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung katalysieren. Der Einsatz von zum Teil erheblichen Mengen an Protonen-, wie z. B. [LutH]BAR<sub>4</sub><sup>F</sup>,<sup>[25]</sup> HBAR<sub>4</sub><sup>F</sup>·2 Et<sub>2</sub>O<sup>[30,143]</sup> oder [LutH]OTf<sup>[78]</sup> bzw. [CoH]OTf,<sup>[119]</sup> und Elektronenquellen, wie z. B. Decamethylchromocen<sup>[25,79]</sup> bzw. Decamethylcobaltocen<sup>[119]</sup> oder KC<sub>8</sub>,<sup>[30,149]</sup> war dabei unabdingbar. Die Eigenschaften der Katalysatoren sowie die katalytische Synthese von Ammoniak wurden hierbei eingehend in Lösung untersucht, sodass die Reaktionsbedingungen stetig optimiert werden konnten.<sup>[79,119,143,388]</sup>

Ein neuartiger Ansatz für die Stickstofffixierung ist die Deponierung solcher Übergangsmetallkatalysatoren auf einer Oberfläche. In den letzten Jahren stand die Fixierung von derartigen Katalysatoren, die kleine Moleküle binden und aktivieren, im Bereich der *hydrogen evolution reaction* (HER), *oxygen evolution reaction* (OER) während der Wasserspaltung und *oxygen reduction reaction* (ORR) auf einer metallischen oder halbleitenden Oberfläche immer mehr im Interesse der Forschung.<sup>[389]</sup> Im Zusammenhang mit der Stickstofffixierung haben MINTEER *et al.* Untersuchungen zur bioelektrochemischen Synthese von Ammoniak basierend auf der Nitrogenase, welche auf einer Kathode deponiert wurde, veröffentlicht.<sup>[295]</sup> Jedoch sind nur wenige Beispiele für die Fixierung von Übergangsmetallkomplexen, die N<sub>2</sub> binden und aktivieren, an einer Elektrode in der Literatur zu finden.<sup>[292,294]</sup> Dieser Ansatz im Bereich der Stickstofffixierung könnte allerdings einige Vorteile mit sich bringen: So könnte z. B. die Aktivierungsenergie der N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung auf einer Oberfläche erniedrigt werden. Weiterhin ist es interessant zu untersuchen, ob auf einer Oberfläche alternative Reaktionspfade für die Generierung von Ammoniak existieren.<sup>[70,190,390]</sup>

Bei der Deponierung von Molekülen auf einer Oberfläche müssen verschiedene Parameter berücksichtigt werden, die einen Einfluss auf die erfolgreiche Fixierung und die Eigenschaften dieser Moleküle auf der Oberfläche haben. So können je nach Art der Moleküle, der Fixierungsmethode und der gewünschten Eigenschaften auf der Oberfläche verschiedene Substratmaterialien, wie z. B. Gold, Graphit oder Glas, eingesetzt werden.<sup>[185,391–393]</sup> Die Moleküle, insbesondere Übergangsmetallkom-

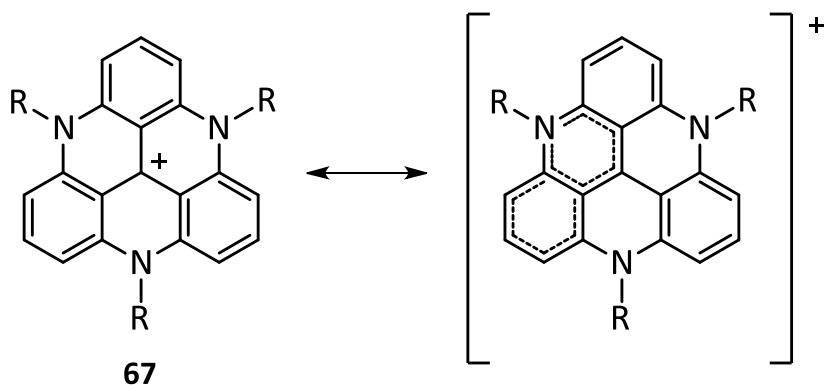
plexe, können weiterhin auf verschiedene Arten auf einer Oberfläche fixiert werden, wobei grundsätzlich zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden wird.<sup>[185,186,394–396]</sup> Die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem adsorbierten Molekül ist besonders groß, wenn der Komplex direkt aus Lösung oder über die physikalische Gasphasenabscheidung aus dem Festkörpermateriale deponiert wird (Abbildung 7.1).<sup>[394–396]</sup> Diese intensive Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung kann jedoch zu verschiedenen Problemen führen. Es stellte sich z. B. heraus, dass sich Metallkomplexe unter direktem Kontakt mit der Oberfläche zersetzen können.<sup>[397]</sup> Weiterhin kann die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und dem Substrat sehr sensitiv auf Änderungen in der elektronischen und/oder geometrischen Struktur des fixierten Komplexes reagieren.<sup>[398–400]</sup> Als Beispiel hierfür dient ein quadratisch planares Porphyrinsystem, welches nach der Bindung eines weiteren Liganden in *trans*-Position zu der Oberfläche eine geringere Wechselwirkung mit dieser aufweist.<sup>[398,399]</sup>



**Abbildung 7.1:** Links: Direkte Physisorption eines Übergangsmetallkomplexes auf Gold. Rechts: Chemisorption eines Übergangsmetallkomplexes, welcher die Kopfgruppe darstellt, auf Gold. Die langen aliphatischen Reste dienen als Spacer-Gruppe.<sup>[190]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Komplexe auf einer Oberfläche zu deponieren, ist die Knüpfung einer kovalenten Bindung zwischen Molekül und Substrat (Abbildung 7.1). Hierfür muss eine Ankergruppe, z. B. eine Thiol- oder Selenolfunktion, in das zu fixierende Molekül integriert werden, sodass das entsprechende Thiolat bzw. Selenat kovalent an z. B. ein Goldsubstrat binden kann.<sup>[185,186,401,402]</sup> Die Stabilität der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat kann im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Physisorption somit erhöht werden. In diesem Zusammenhang können Übergangsmetallkomplexe auch über eine Click-Reaktion mit einem zuvor auf einer Oberfläche gebundenen *Self-Assembled Monolayer* (SAM) verbunden werden.<sup>[293,403–406]</sup> Aufgrund der häufig verwendeten langen aliphatischen Spacergruppen ist der Übergangsmetallkomplex (Kopfgruppe) in diesem Fall deutlich von der Oberfläche separiert, sodass der elektronische Einfluss der Oberfläche auf den Komplex geringer als bei der direkten Physisorption ist.<sup>[406]</sup> Zusätzlich ist die Orientierung der Kopfgruppen (Übergangs-

metallkomplexe) zur Oberfläche im Fall der beschriebenen Chemisorption weniger eindeutig definiert, welches die Charakterisierung der Moleküle auf der Oberfläche beeinträchtigen kann. Das Plattformkonzept stellt einen dritten Ansatz dar, um Moleküle auf einem Substrat zu physisorbieren, welcher diese möglichen Nachteile umgeht.<sup>[407–414]</sup> Insbesondere die Triazatriangulenium (TATA)-Plattform (**67**), die von LAURSEN *et al.*<sup>[415]</sup> entwickelt wurde, bietet die Möglichkeit, Moleküle, speziell Übergangsmetallkomplexe, senkrecht auf einer Oberfläche zu deponieren.<sup>[407,416,417]</sup> Das in Abbildung 7.2 dargestellte TATA-Kation (**67**) kann an dem zentralen, positiven Kohlenstoff über einen nukleophilen Angriff eines sp- oder sp<sup>2</sup>-hybridisierten Carbanions funktionalisiert werden.<sup>[407,416]</sup> Das TATA-Kation (**67**) zeigt aufgrund der Möglichkeit zur Delokalisierung der positiven Ladung über das gesamte aromatische System eine sehr hohe Stabilität, was während der Synthese von funktionalisierten TATA-Verbindungen berücksichtigt werden muss. So führen z. B. protische Lösungsmittel oder UV-Licht oft dazu, dass die Bindung zwischen der TATA-Plattform (**67**) und dem vertikalen Aufbau aufgebrochen wird.<sup>[188]</sup>

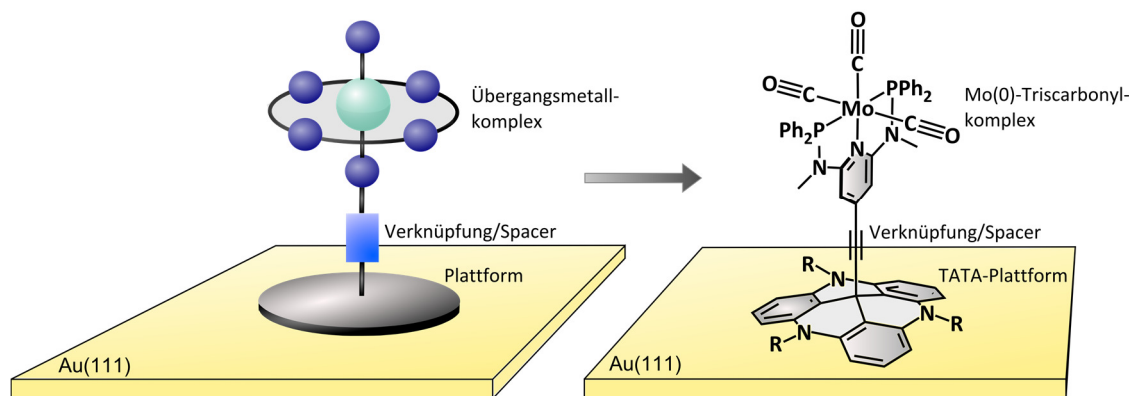


**Abbildung 7.2:** Das TATA-Kation (**67**) kann am zentralen Kohlenstoffatom funktionalisiert werden. Aufgrund der Delokalisierung der positiven Ladung über das  $\pi$ -Elektronensystem ist das TATA-Kation (**67**) sehr stabil.

Die TATA-Plattform (**67**) bildet auf einer Oberfläche sehr geordnete Monolagen aus, wobei der intramolekulare Abstand zwischen den einzelnen Plattformmolekülen über die Reste an den Aminen variiert werden kann. Somit kann die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen reduziert werden.<sup>[407,418]</sup> Im Vergleich zu der vorgestellten Chemisorption von Molekülen über geeignete Ankergruppen bietet dieses Konzept zusätzlich den Vorteil, dass der Abstand zwischen dem Übergangsmetallkomplex und der TATA-Plattform (**67**) und somit auch die elektronische Kopplung zwischen diesem Komplex und der Oberfläche in Abhängigkeit der Spacergruppe (Abbildung 7.3) sukzessive variiert werden kann.<sup>[408,416]</sup> Durch die definierte senkrechte Orientierung der Moleküle zur Oberfläche können diese sehr zuverlässig mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IR-RAS) in Bezug auf ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht werden.<sup>[224,419]</sup>

Der Einfluss einer metallischen Oberfläche auf die elektronische Struktur eines Molybdän(0)-Komplexes, insbesondere auf die Aktivierung eines kleinen Moleküls, sollte untersucht werden, um die

Basis für eine mögliche Stickstofffixierung auf Oberflächen zu schaffen. Da Molybdänkomplexe mit dem Carbonylliganden eine deutlich höhere Stabilität als entsprechende Komplexe mit isoelektronischen Distickstoffliganden aufweisen,<sup>[168,334,373]</sup> sollte zunächst ein Mo(0)-Tricarbonylkomplex **37** mit einem Me-PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden synthetisiert werden, der über einen Alkylspacer mit einer TATA-Plattform verknüpft ist (Abbildung 7.3).



**Abbildung 7.3:** Links: Schematische Darstellung des TATA-Plattformkonzeptes. Rechts:  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ -Komplex auf Gold (**37**@Au(111)).<sup>[190]</sup>

Mit Hilfe der IRRASpektroskopie sollte der Einfluss des metallischen Substrats auf die Aktivierung der Carbonylliganden, die sehr charakteristische Schwingungsbanden im Bereich von ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  zeigen, auf der Oberfläche untersucht werden. Als metallische Oberfläche sollte Au(111) verwendet werden, da dieses chemisch sehr inerte Metall aufgrund der hohen Reflektion von IR-Strahlung sehr gut für die Charakterisierung mittels IRRAS geeignet ist.<sup>[185,224]</sup> Weiterhin wurden bereits viele Untersuchungen von funktionalisierten TATA-Plattformmolekülen auf Gold, welche mittels IRRAS charakterisiert wurden, im Arbeitskreis TUCZEK durchgeführt.<sup>[419]</sup> Auch die Präparationsbedingungen, um eine funktionalisierte Goldoberfläche zu erhalten, konnten somit auf dieser Basis optimiert werden.

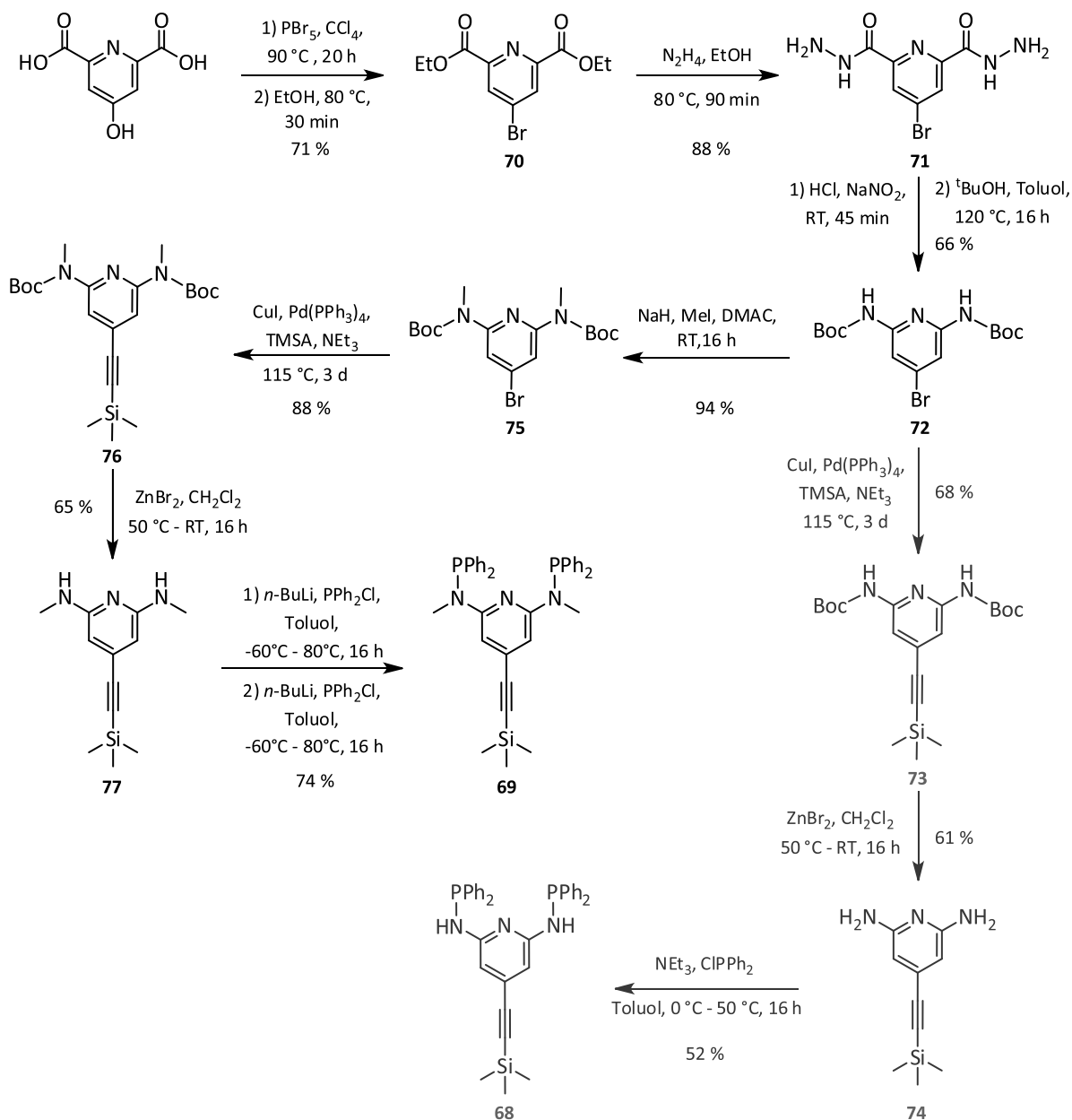
Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse, welche 2018 bei *Chemistry – A European Journal* veröffentlicht wurden,<sup>[190]</sup> resultieren aus einer Kooperation mit A. SCHLIMM (IRRAS) und B. M. FLÖSER (theoretische Berechnungen) aus dem Arbeitskreis TUCZEK und T. RUSCH (STM-Aufnahmen) aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Olaf MAGNUSSEN (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel). NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden von Dr. J. KRAHMER (AK TUCZEK) durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden von Prof. Dr. C. NÄTHER gelöst. Die Messungen der XP- und NEXAFS-Spektren wurde von Dr. T. STRUNSKUS von der Technischen Fakultät in Kiel beauftragt und von A. SCHLIMM am Elektronenspeicherring BESSY II am Helmholtz-Zentrum in Berlin durchgeführt. Die Synthese des H-PN<sup>3</sup>P-TMS-Liganden (**68**) und die Komplexbildung dieses Liganden an Molybdän(0) wurden in den Bachelorarbeiten von K.-U. CLAUSEN unter Anleitung von A. SCHLIMM und von I. REUTHER unter meiner Anleitung erstmalig durchgeführt. Das Projekt bekam den Arbeitstitel *Möwe*.

## 7.1. Ligandensynthese von H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> und Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>

NISHIBAYASHI *et al.* konnten zeigen, dass Molybdänkomplexe mit PEP-Pincerliganden ( $E = N_{Py}, C_{NHC}, P$ ) in der Lage sind, die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak in Lösung zu katalysieren, um zum Teil erstaunliche Mengen an  $NH_3$  zu generieren.<sup>[78,113,114,117,119,376]</sup> In Anlehnung an die Systeme von HAUPT *et al.*<sup>[337]</sup> und KIRCHNER *et al.*<sup>[265,266,339]</sup> wurden zwei neue PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden **68** und **69** entwickelt, die in der 4-Position des Pyridins mit einer TMS-geschützten Acetyleneinheit funktionalisiert wurden, sodass eine Verknüpfung mit einer TATA-Plattform (**67**) zugänglich ist. Im Gegensatz zu dem PNP<sup>tBu</sup>-System (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.* sind die Phosphindonoren nicht über eine Methylen- sondern über eine Aminfunktion mit dem zentralen Pyridinring verbunden. Durch die Funktionalisierung dieser Aminfunktion können ähnliche Liganden mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden.<sup>[265,266,339]</sup> In Kapitel 5.1 und 5.2 wurden derartige R'-PN<sup>3</sup>P<sup>R</sup>-Liganden ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) (**29-31**), die in 4-Position des Pyridinrings keine Funktionalisierung aufweisen, bereits vorgestellt und die Ergebnisse der Untersuchungen in Lösung in Bezug auf die Stickstofffixierung diskutiert. Durch die Einführung der Ankergruppe in 4-Position des Pyridinrings soll das Potential derartiger PN<sup>3</sup>P-Liganden, koordiniert an Molybdän, untersucht werden, im Bereich der Oberflächenfixierung Anwendung zu finden.

Die Synthesen der zwei Liganden, H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**68**) mit einer sekundären Aminfunktion und Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**) mit einer tertiären Aminfunktion, sind in Abbildung 7.4 gezeigt. Die ersten drei Syntheseschritte zum Boc-geschützten 4-Brompyridin-diamin **72**, welche für beide Liganden **68** und **69** identisch sind, sind literaturbekannt und wurden gemäß NETTEKOVEN *et al.*<sup>[420]</sup> synthetisiert. In einem ersten Schritt wurde die Hydroxygruppe der Chelidamsäure mit einem Überschuss an Phosphorpen-tabromid substituiert. Die intermediär gebildeten Säurebromide wurden mittels Ethanol in einer exothermen Reaktion verestert, sodass **70** erhalten wurde.<sup>[420,421]</sup> Durch die Umsetzung von **70** mit Hydrazin-Hydrat wurde das Dihydrazid **71** generiert, welches mit Natriumnitrit in Salzsäure weiter zum Diazid umgesetzt wurde. Für die folgende CURTIUS-Umlagerung<sup>[422,423]</sup> und die anschließende Reaktion zum Boc-geschützten Amin **72** musste vorhandenes Wasser aus der Reaktion entfernt werden, sodass das Diazid nach wässriger Aufarbeitung in Chloroform gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde.<sup>[420,424]</sup> Da Azidverbindungen potentiell explosiv sind, wurde das Lösungsmittel anschließend in der Kälte an der Schlenklinie entfernt. Die Abwesenheit von organischen Verunreinigungen wurde mittels NMR-Spektroskopie sichergestellt. Ansonsten wurde das Zwischenprodukt ohne weitere Untersuchungen umgesetzt. Über die erwähnte CURTIUS-Umlagerung und durch Zugabe von *tert*-Butanol wurde nach 16-stündigem Refluxieren das Boc-geschützte Diamin **72** erhalten.<sup>[420]</sup> In der Syntheseroute zu dem H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**68**), welcher ein Proton an der Aminfunk-

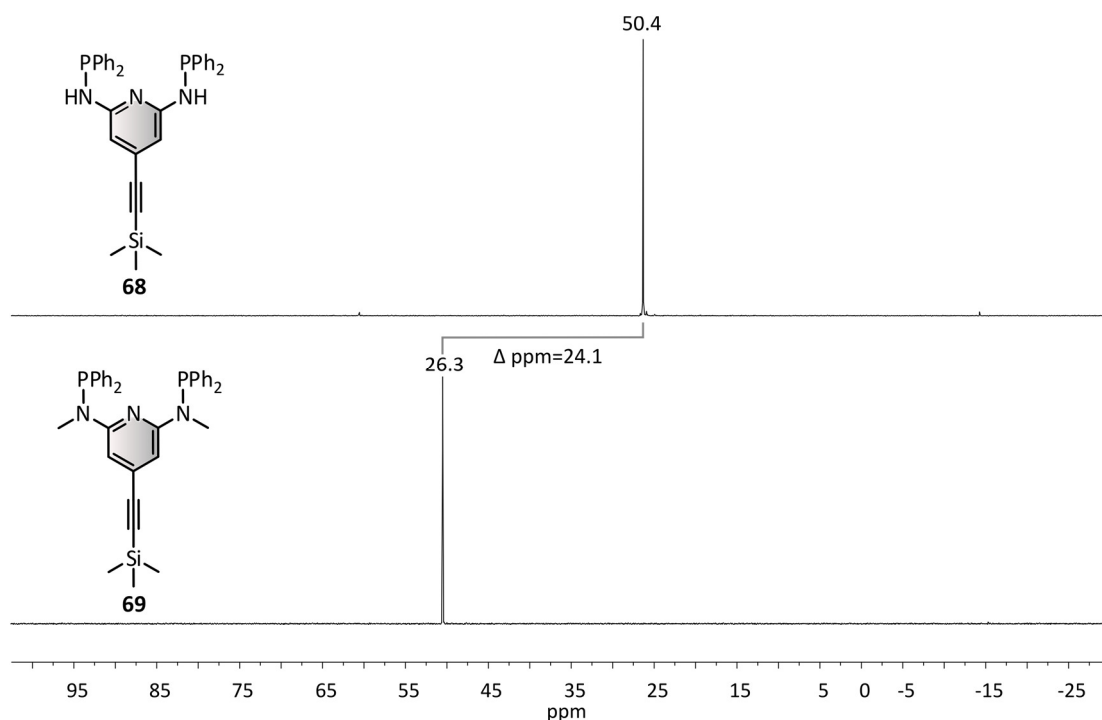
tion trägt, folgte an dieser Stelle eine SONOGASHIRA-Kupplung,<sup>[425]</sup> in der die TMS-geschützte Acetylenfunktion in das Molekül eingeführt wurde.<sup>[426]</sup> Aufgrund der Labilität der TMS-Gruppe gegenüber Säuren und protischen Lösungsmitteln<sup>[427]</sup> wurde die Boc-Schutzgruppe von **73** anschließend nicht wie üblich sauer abgespalten. Vielmehr wurde diese mittels wasserfreiem Zinkbromid selektiv abgespalten, sodass das freie Amin **74** erhalten wurde.<sup>[428–430]</sup>



**Abbildung 7.4:** Ligandensynthese der R-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Pincerliganden (R = H, Me) **68** und **69** (schwarz: Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> **69**, grau: H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> **68**).



In Anlehnung an die Synthese des in 4-Position des Pyridinrings unfunktionalisierten H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) von SCHIRMER *et al.* wurden die Diphenylphosphingruppen in einem letzten Syntheseschritt analog eingeführt.<sup>[337]</sup> Die Aminfunktionen der Ligandenvorstufe **74** wurden mittels Triethylamin deprotoniert und anschließend mit Chlordiphenylphosphin umgesetzt. Der H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**68**) wurde als beigefarbener Feststoff erhalten und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse untersucht (Abbildung 7.5).



**Abbildung 7.5:** Oben: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**68**). Unten: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**). Die Einführung der Methylgruppen an den Aminfunktionen bewirkt einen Tieffeldshift um 24.1 ppm. Aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>.

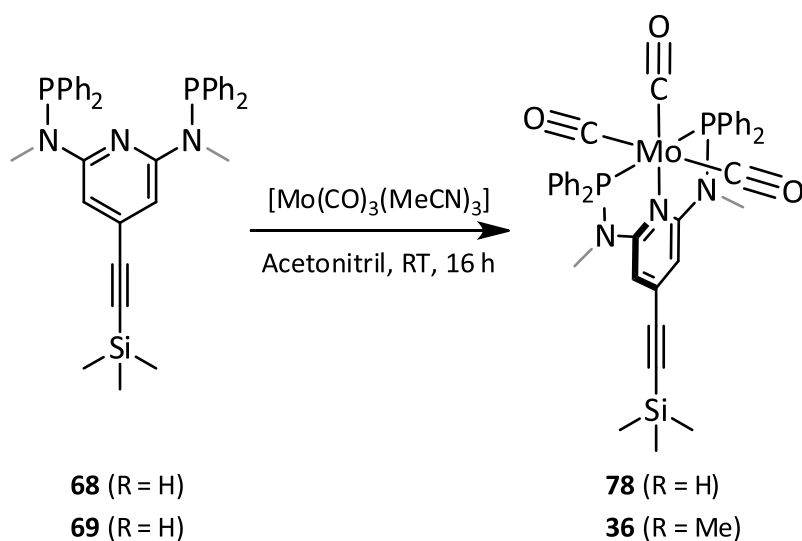
Der an den sekundären Aminbrücken methylierte Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**) wurde über einen ähnlichen Syntheseweg hergestellt. Gemäß einer Patentvorschrift<sup>[431]</sup> wurden die Aminfunktionen des Boc-geschützten Diamins **72** mittels Natriumhydrid und Methyljodid methyliert. Anschließend folgte wiederum eine SONOGASHIRA-Kupplung,<sup>[425]</sup> um die TMS-geschützte Acetylenfunktion im Molekül zu erhalten.<sup>[426]</sup> Die Entschützung der Boc-geschützten Amine in **76** erfolgte erneut mit wasserfreiem Zinkbromid, sodass das Zwischenprodukt **77** in moderaten Ausbeuten (65 %) erhalten wurde. Anders als bei dem H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**68**) wurden die Diphenylphosphingruppen im Fall des Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**69**) mittels *n*-BuLi und NEt<sub>3</sub> nacheinander eingeführt. Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthese des in 4-Position des Pyridinrings unfunktionalisierten Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Systems (**30**) von KIRCHNER *et al.* durchgeführt.<sup>[266]</sup> Sowohl der H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>- (**68**) als auch der Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**)

sind als Feststoff und in Lösung für eine gewisse Zeit stabil gegenüber Luftoxidation, sodass die Aufarbeitung an Luft und mit nicht-sauerstofffreien Lösungsmitteln stattfinden kann. Die aufgereinigten Liganden **68** und **69** wurden anschließend in der Glovebox gelagert. Der Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**) wurde als farbloser Feststoff erhalten und mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse untersucht (Abbildung 7.5).

Beide <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen das zu erwartende Singulett der beiden äquivalenten Diphenylphosphingruppen. Die Einführung der Methylgruppe an den beiden Aminfunktionen bewirkt einen deutlichen Tieffeldshift von 26.3 ppm (H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**68**)) auf 50.4 ppm (Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**)). Beide Liganden **68** und **69** wurden weiter zu den Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexen **78** (R = H) und **36** (R = Me) umgesetzt.

## 7.2. Synthese und Charakterisierung der $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplexe (R = H, Me)

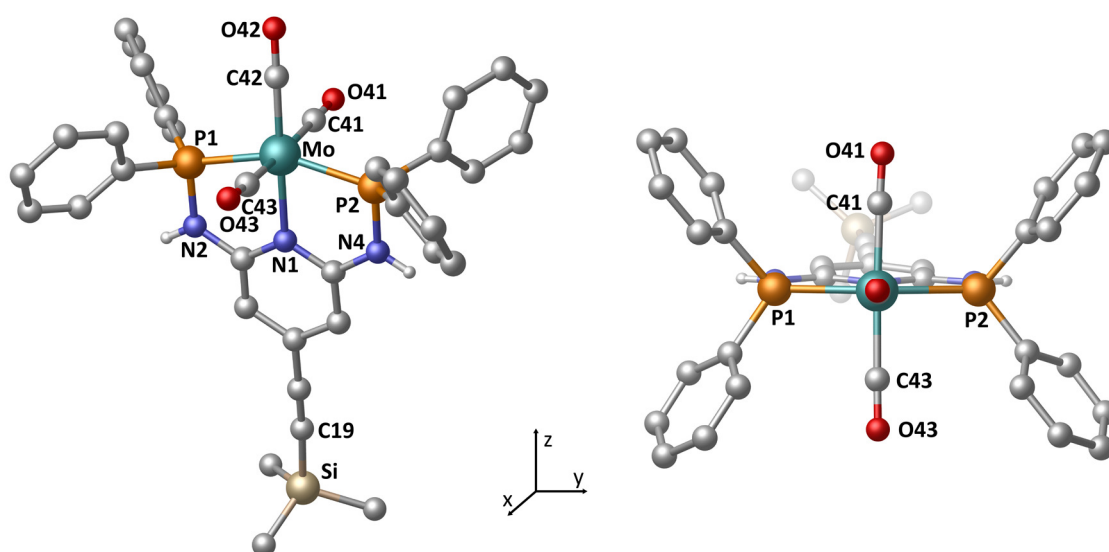
Die zuvor hergestellten Liganden  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$  (**68**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$  (**69**) wurden an Molybdän(0) koordiniert, sodass die Koordinationseigenschaften untersucht werden konnten. Die Synthese und Charakterisierung von Tricarbonylkomplexen bietet gegenüber den entsprechenden Distickstoffkomplexen den Vorteil, dass Mo-CO-Komplexe stabiler gegenüber äußeren Einflüssen sind. Folglich kann der Einfluss der elektronischen Eigenschaften der Liganden **68** und **69** auf ein kleines Molekül, wie z. B. CO, in Lösung und im Festkörper eingehend untersucht werden. Insbesondere die Schwingungsspektroskopie gibt Aufschluss über die Stärke der Aktivierung der Carbonylliganden in Abhängigkeit der Koordinationsumgebung. Der Molybdän(0)-Präkursor wurde durch 1.5-stündiges Refluxieren von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  in Acetonitril erhalten.<sup>[265]</sup> Anschließend wurde der jeweilige Ligand **68** bzw. **69** hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 7.6). Der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplex (**78**) wurde als gelber und der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplex (**36**) als orangefarbener Feststoff erhalten.



**Abbildung 7.6:** Synthese der Mo(0)-Tricarbonylkomplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**).

### 7.2.1. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$

Einkristalle des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})] \cdot \text{MeCN}$  (**78**), die für die Aufklärung der Festkörperstruktur geeignet waren, konnten durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **78** in Acetonitril erhalten werden. In Abbildung 7.7 ist die Kristallstruktur gezeigt.



**Abbildung 7.7:** Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**). Wasserstoffatome (bis auf die Aminprotonen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Kapitel I.5 zu finden.

Das Molybdänzentrum ist in einer verzerrt oktaedrischen Struktur von dem  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}^-$  (**68**) und drei Carbonylliganden umgeben. Durch die starre Geometrie des dreizähligen Pincerliganden **68** wird eine meridionale Koordinationsgeometrie hervorgerufen. Die verzerrt oktaedrische Struktur wird besonders anhand des P1-Mo-P2-Winkels deutlich. Dieser weicht mit  $155.7^\circ$  deutlich von einem perfekten Winkel von  $180^\circ$  ab. Hieraus ergeben sich demzufolge  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Mo-P}$ -Winkel, die beachtlich kleiner sind als  $90^\circ$  ( $\text{N1-Mo-P1}$ :  $77.8^\circ$  bzw.  $\text{N1-Mo-P2}$ :  $77.9^\circ$ ). Der Winkel zwischen C43, Mo und C41 beträgt  $175.0^\circ$  und der C42-Mo-N1-Winkel  $175.8^\circ$ . Das Molekül ist nicht exakt parallel zur z-Achse ausgerichtet, sondern zeigt eine Abweichung um  $8.4^\circ$  ( $\text{C19-N1-O42}$ :  $171.6^\circ$ ) (Abbildung 7.7 rechts und Kapitel 7.2.4, Abbildung 7.14). Die Winkel zwischen den beiden äquatorialen CO-Liganden, dem Molybdän und dem axial CO-Liganden sind geringfügig kleiner als  $90^\circ$  ( $\text{C42-Mo-C41}$ :  $86.9^\circ$  bzw.  $\text{C42-Mo-C43}$ :  $88.3^\circ$ ).

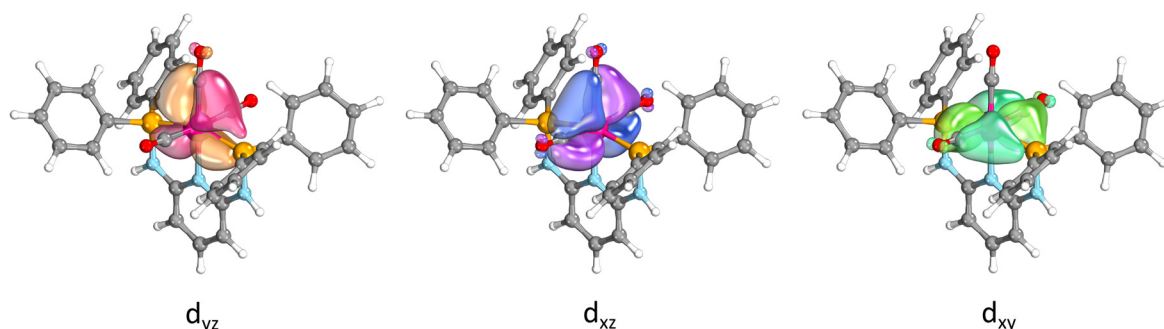
Die Bindungslängen, die ebenfalls mittels DFT-Rechnungen untersucht wurden, geben einen Hinweis auf die elektronischen Eigenschaften der Donoratome. Die Bindungslängen zwischen Molybdän und Phosphor, welches sowohl  $\sigma$ -Donor- als auch  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften aufweist, betragen  $\approx 2.395 \text{ \AA}$ . Die N1-Mo-Bindung ist mit  $2.242 \text{ \AA}$  kürzer. Die fehlende Rückbindung zwischen  $\text{N}_{\text{py}}$  und dem Molybdänzentrum wirkt sich auf die Bindungseigenschaft des axialen CO-Liganden aus. Die C42-Mo-Bindung ist mit  $1.946 \text{ \AA}$  um ca.  $0.7 \text{ \AA}$  kürzer als die Bindung zwischen den äquatorialen Carbonylliganden und dem Molybdän ( $\text{Mo-C41}$ :  $2.014 \text{ \AA}$  bzw.  $\text{Mo-C43}$ :  $2.026 \text{ \AA}$ ). Durch die reine  $\sigma$ -Donorfähigkeit des Pyridistickstoffs wird Elektronendichte in das Molybdänzentrum doniert, welche über eine verstärkte  $\pi$ -Rückbindung zwischen Mo und C42 auf den axialen CO-Liganden übertragen wird. Folglich wird die Bindung zwischen C42 und O42 im Vergleich zu den C-O-Bindungen in den

äquatorialen CO-Liganden geringfügig verlängert (C42-O42: 1.167 Å) (Tabelle 7.1). In der Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**), welches mit zwei Molekülen THF kristallisiert ist, werden vergleichbare Bindungsverhältnisse gefunden.<sup>[337]</sup> Die Bindung zwischen dem Molybdänzentrum und dem axialen CO-Liganden ist hierbei mit 1.910 Å im Mittel um ca. 0.08 Å kürzer als die Bindung zwischen Molybdän und den äquatorialen Carbonylliganden (Mo-C<sub>äq</sub>: 2.017 Å und 1.966 Å). Folglich ergibt sich mit 1.186 Å eine verlängerte Bindung zwischen C<sub>ax</sub>-O<sub>ax</sub> im Vergleich zu den C<sub>äq</sub>-O<sub>äq</sub>-Bindungen (C<sub>äq</sub>-O<sub>äq</sub>: 1.138 Å und 1.132 Å).<sup>[337]</sup> Die Bindungen zwischen Molybdän und den beiden Phosphoratomen (Mo-P: ≈ 2.39 Å) sowie die Mo-Pyridinstickstoff-Bindung (Mo-N<sub>py</sub>: 2.235 Å) sind genauso lang wie in der vorliegenden Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**).<sup>[337]</sup>

**Tabelle 7.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**).

Mo1-C42	1.9469(17)	C42-Mo1-N1	175.83(6)
Mo1-C41	2.0143(19)	C41-Mo1-N1	89.06(7)
Mo1-C43	2.0259(18)	C43-Mo1-N1	95.71(6)
Mo1-N1	2.2424(13)	C42-Mo1-P1	101.13(6)
Mo1-P1	2.3948(4)	C41-Mo1-P1	91.44(6)
Mo1-P2	2.3960(4)	C43-Mo1-P1	91.17(5)
C41-O41	1.133(3)	C42-Mo1-P2	103.18(6)
C43-O43	1.143(2)	C41-Mo1-P2	88.74(6)
C42-O42	1.167(2)	C43-Mo1-P2	90.67(5)
N2-P1	1.7050(14)	N1-Mo1-P1	77.80(4)
N4-P2	1.7068(15)	N1-Mo1-P2	77.87(4)
		P1-Mo1-P2	155.669(15)
C42-Mo1-C41	86.93(8)	C19-N1-O42	171.621
C42-Mo1-C43	88.33(7)	Si1-N1-O42	170.939
C41-Mo1-C43	174.95(7)		

In Abbildung 7.8 sind die Bindungseigenschaften der verschiedenen Donoratome, welche mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurden, gezeigt.



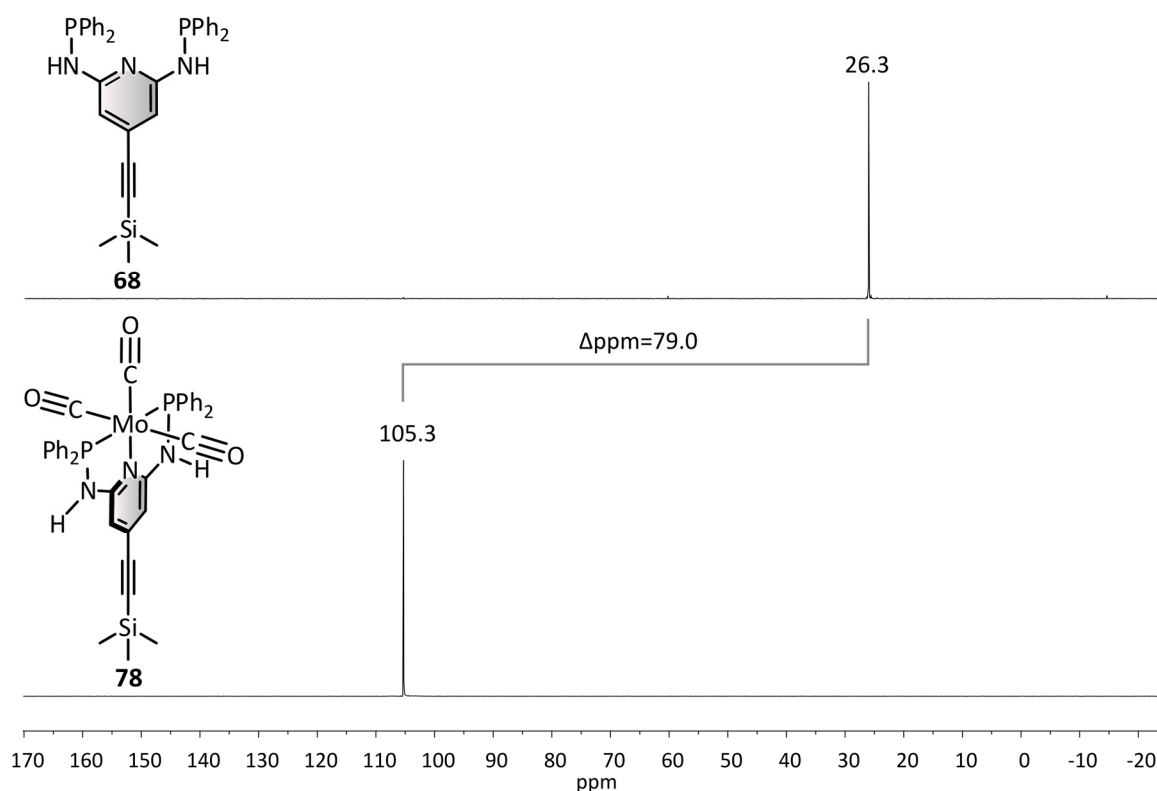
**Abbildung 7.8:** Die Intrinsic Bonding Orbitals<sup>[432,433]</sup> von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) verdeutlichen die Bindungseigenschaften zwischen den Donoratomen und dem Molybdän. ORCA<sup>[434]</sup>, B3LYP<sup>[435]</sup>/def2-SVP<sup>[436]</sup>, D3BJ<sup>[437,438]</sup>

Zur Berechnung wurde der Rest in 4-Position des Pyridinrings vernachlässigt. Anhand der Intrinsic Bonding Orbitals (Abbildung 7.8) wird deutlich, dass das Pyridin-N reine  $\sigma$ -Donorfähigkeiten aufweist und keine  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Molybdän(0)-Zentrum und dem N-Donor stattfindet.

Das  $\text{Mo(CO)}_3(\text{PPh}_2)$ -Fragment weist durch die Stellung der Phenylgruppen eine (annähernd perfekte)  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie auf (Abbildung 7.7 rechts), in der sich die zwei Spiegelebenen in der  $zx$ - und  $zy$ -Ebene befinden. Diese Symmetrie wurde von SCHIRMER *et al.* bereits für den Komplex  $[\text{Mo(CO)}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**), in dem keine Funktionalisierung in 4-Position des Pyridinrings vorliegt, angegeben.<sup>[337]</sup>

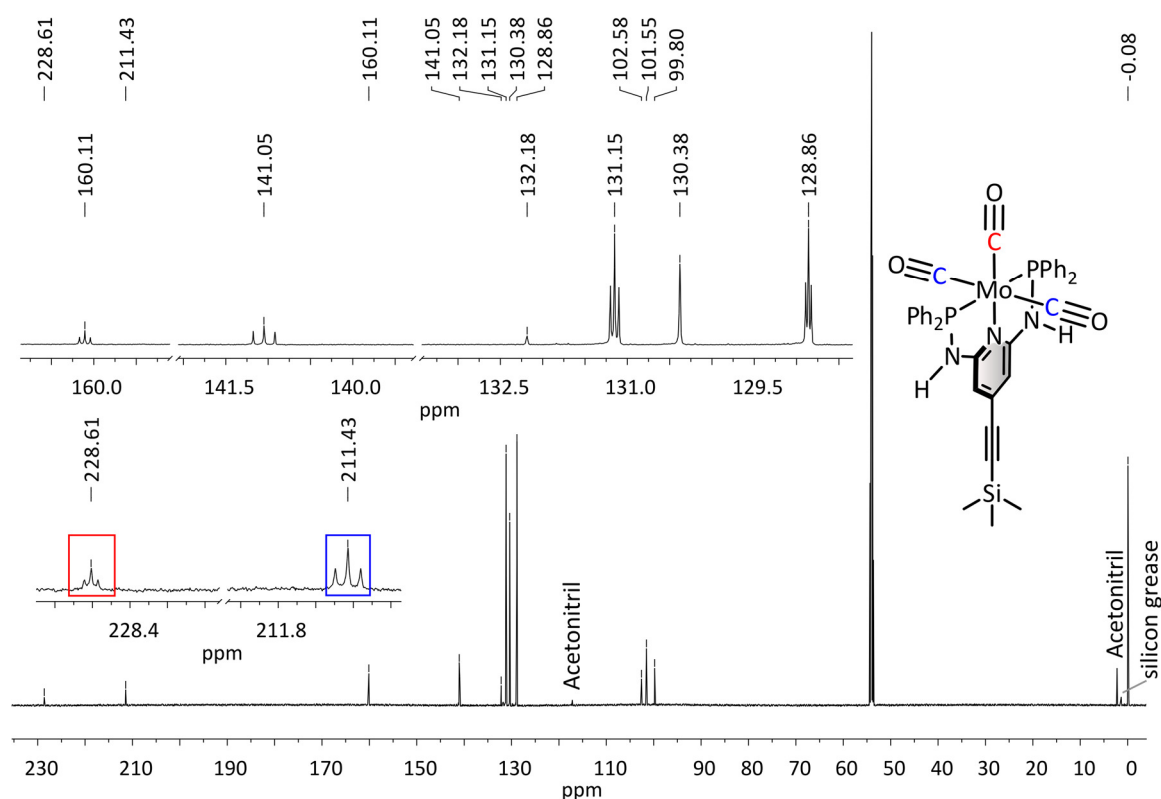
### 7.2.2. NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo(CO)}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$

Entsprechend der Festkörperstruktur konnte die meridionale Koordinationsgeometrie des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}}$ - (**68**) sowie die Koordination der Carbonylliganden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch die Koordination an das Molybdän(0)-Zentrum erfährt das Singulett der chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphoratome einen deutlichen Tieffeldshift zu 105.3 ppm ( $\Delta\text{ppm} = 79.0$ ) (Abbildung 7.9). Diese Verschiebung wird auch für die Koordination des in 4-Position des Pyridinrings unfunktionalisierten  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) an Molybdän beobachtet (Kapitel 5.1.2).<sup>[337,343]</sup>



**Abbildung 7.9:** Oben:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**). Unten:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo(CO)}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$  (**78**). Aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 7.10) des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) können zwei Signale für den axialen ( $\delta = 228.6$  ppm) und die äquatorialen CO-Liganden ( $\delta = 211.4$  ppm) lokalisiert werden. Durch die *cis*-Kopplung der  $^{13}\text{CO}$ s mit den Phosphoratomen über das Molybdänzentrum kommt es zu einer Aufspaltung der Signale zu jeweils einem Triplett. Die metallvermittelte Kopplung zwischen den Phosphoratomen und den äquatorialen  $^{13}\text{CO}$ s ist mit 10.2 Hz ungefähr doppelt so groß wie die  $^{13}\text{C}_{\text{ax}}\text{-P}$  Kopplung (5.4 Hz). Eine bessere Überlappung der Mo-Orbitale mit den p-Orbitalen geeigneter Symmetrie der Phosphor- und Kohlenstoffatome in der äquatorialen Ebene führt zu diesem Unterschied in den Kopplungskonstanten.<sup>[439]</sup> Die Methylgruppen der TMS-Schutzgruppe erzeugen ein Singulett bei -0.08 ppm. Anhand der Signale bei 117.2 ppm und 2.24 ppm in Verbindung mit der Schwingungsspektroskopie (Kapitel 7.2.3) sowie der Elementaranalyse (Synthese 9.6.11) wird deutlich, dass der Komplex **78** mit einem Molekül Acetonitril im Festkörper erhalten wurde.



**Abbildung 7.10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**). Aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

Im Bereich von 161 ppm und 128 ppm werden weitere Signale mit einer Tripletstruktur erkennbar (Abbildung 7.10), die einigen Phenyl- $^{13}\text{C}$ s bzw. Pyridin- $^{13}\text{C}$ s zugeordnet werden können. Diese Signalstruktur entspricht dem X-Teil eines ABX-Spinsystems und wird als Spektrum höherer Ordnung betrachtet. Die berechneten Kopplungskonstanten zwischen den Phenyl- $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernen sind in Tabelle 7.2 angegeben.

**Tabelle 7.2:** Ermittelte Kopplungskonstanten zwischen den Phenyl- $^{13}\text{C}$ - und den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen. Die Angaben in Klammern sind die zugehörigen Arten der Kopplungen.

Zuordnung	$(J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}})/\text{Hz}$	$J_{\text{AX}}/\text{Hz}$	$J_{\text{BX}}/\text{Hz}$	$J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}}$ (Signal 2)
				<b>38.7</b>
141.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ )	38.7	30.0 ( $^1J$ )	8.7 ( $^3J$ )	1
131.2 ( $\text{C}_{\text{ortho}}$ )	15.1	11.7 ( $^2J$ )	3.4 ( $^4J$ )	0.39
128.9 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ )	9.8	7.6 ( $^3J$ )	2.2 ( $^5J$ )	0.25

Eine genaue Erklärung dieser Signalstruktur sowie die Erklärung der Ermittlung der Kopplungskonstanten folgt in Kapitel 7.3.2. Die in Tabelle 7.2 angegebenen Kopplungskonstanten sind keine absoluten Werte, da diese auf einer Abschätzung und Annahmen basieren (Kapitel 7.2.5). Die ermittelten Kopplungskonstanten dienen als Richtlinie für die Größe der jeweiligen Kopplung.

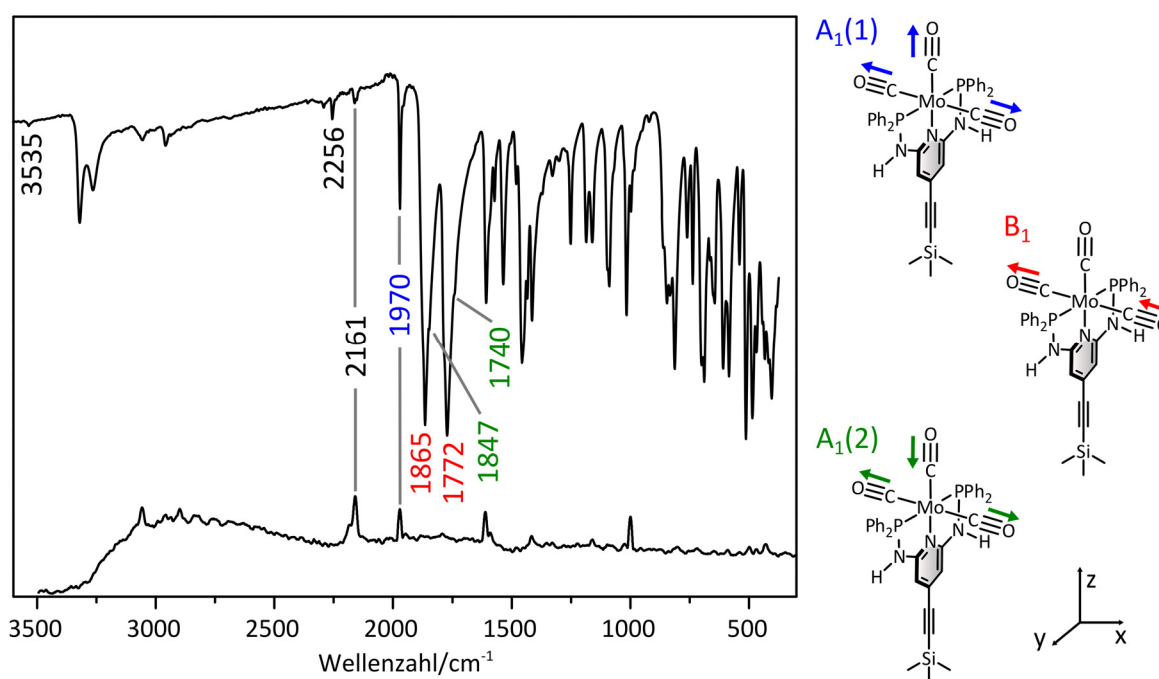
Es können keine Angaben zu den Kopplungskonstanten zwischen den  $^{13}\text{C}$ -Kernen in 2- und 6- sowie 3- und 5-Position des Pyridinrings und den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen gemacht werden. Aufgrund der Kopplung über den Aminstickstoff müssen andere Werte für die  $^2J_{\text{AX}}$  (Kopplung zwischen 2,6- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern),  $^4J_{\text{BX}}$  (Kopplung zwischen 2,6- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und dem zweiten  $^{31}\text{P}$ -Kern) sowie  $^3J_{\text{AX}}$  (Kopplung zwischen 3,5- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern) und  $^5J_{\text{BX}}$  (Kopplung zwischen 3,5- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und dem zweiten  $^{31}\text{P}$ -Kern) als im Fall der Phenyl- $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung angenommen werden. Die in der Literatur angegebenen Werte scheinen für die vorliegende Kopplung nicht zuzutreffen,<sup>[266,337]</sup> sodass keine Vergleichswerte vorliegen.

### 7.2.3. Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$

Der synthetisierte Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) wurde weiterhin mittels Schwingungsspektroskopie untersucht, um die Stärke der Aktivierung der CO-Liganden zu untersuchen. Die IR- und Raman-Spektren von **78** sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Die Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung kann aufgrund ihrer Symmetrie im IR-Spektrum lediglich mit geringer Intensität im Bereich von  $2160\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass hier zwei Banden ( $2162\text{ cm}^{-1}$  und  $2153\text{ cm}^{-1}$ ) vorliegen (Abbildung 7.12). Im Raman-Spektrum gewinnt diese  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande an Intensität und wird ebenfalls bei  $2161\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Dieses Signal weist im höheren Energiebereich eine Schulter auf. Das Vorhandensein von Acetonitril im Festkörper kann neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 7.2.2) auch mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Bande bei  $2256\text{ cm}^{-1}$  wird der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung des Acetonitrils zugeordnet. Die N-H-Streckschwingung des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**) wird als Bande mit sehr geringer Intensität bei  $3535\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Aufgrund der meridionalen Koordination des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**) weist der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie auf (Kapitel 7.2.1), sodass im IR-Spektrum drei Kombinationen von CO-Schwingungen erwartet werden (Abbildung 7.11).<sup>[337,343]</sup> In Abbildung



7.11 sind die drei Schwingungen schematisch dargestellt. Die erste  $A_1(1)$ -Schwingung setzt sich aus den symmetrischen Streckschwingungen aller CO-Liganden zusammen. Durch die antisymmetrische Schwingung der äquatorialen CO-Liganden wird die  $B_1$ -Schwingung erkennbar. Die zweite  $A_1(2)$ -Schwingung resultiert aus einer symmetrischen Schwingung der äquatorialen CO-Gruppen und einer dazu antisymmetrischen Streckschwingung des axialen CO-Liganden. Die totalsymmetrische Streck-schwingung  $A_1(1)$  ist im IR- und Raman-Spektrum bei  $1970\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert (Abbildung 7.11, blau gekennzeichnet). Bei  $1865\text{ cm}^{-1}$  und  $1772\text{ cm}^{-1}$  sind zwei intensive Banden erkennbar, die zunächst als die  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen der CO-Liganden interpretiert werden könnten. Bei genauerer Betrachtung dieses Frequenzbereichs fällt jedoch auf, dass sowohl die Bande bei  $1865\text{ cm}^{-1}$  als auch die Bande bei  $1772\text{ cm}^{-1}$  eine Schulter aufweist (Abbildung 7.11), die mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen ( $C_{2v}$ ) nicht erklärt werden können.



**Abbildung 7.11:** Oben: IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**). Unten: Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 20 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3). Rechts: Schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungen in Abhängigkeit der Symmetrie.

Um die vorliegenden Banden richtig zu interpretieren, wurden die erhaltenen schwingungsspektroskopischen Daten des Komplexes **78** mit literaturbekannten Werten von CO-Komplexen verglichen. In Abhängigkeit des/der meridional koordinierenden Liganden und vorhandenen Lösungsmittelmolekülen im Festkörper (bzw. in Lösung) ist die Energiedifferenz der jeweiligen CO-Banden sowie die

Reihenfolge der Schwingungen im Spektrum unterschiedlich.<sup>[266,337,343,440]</sup> Insbesondere die Energiedifferenz der B<sub>1</sub>- und A<sub>1</sub>(2)-Schwingungen variiert in verschiedenen, meridional koordinierten Mo(0)-CO-Komplexen (Tabelle 7.3). Es wird deutlich, dass die Lage der CO-Banden stark von der Art des Liganden (tridentat vs. monodentat), den Resten an den Phosphingruppen (Phenyl vs. *tert*-Butyl) und der Substitution am Amin (H vs. Me) abhängt (Tabelle 7.3). Interessanterweise sind die Werte für die Lage der CO-Streckschwingungen des Komplexes [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**32**) zum Teil sehr unterschiedlich (Kapitel 5.1.2). Die Angabe zu der A<sub>1</sub>(2)-Schwingung von KIRCHNER *et al.*<sup>[343]</sup> weicht deutlich von den anderen gemessenen bzw. ermittelten Werten ab (kursiv in Tabelle 7.3). In Bezug auf den synthetisierten Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>TMS</sup>)] (**78**) gibt es folglich zwei Möglichkeiten, die Banden zu interpretieren. Basierend auf den Ergebnissen von KIRCHNER *et al.*<sup>[343]</sup> könnte davon ausgegangen werden, dass die intensiven Banden im Spektrum bei 1865 cm<sup>-1</sup> und 1772 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 7.11, rot gekennzeichnet) der B<sub>1</sub>- und A<sub>1</sub>(2)-Schwingung zugeordnet werden können.

**Tabelle 7.3:** Vergleich der drei CO-Streckschwingungskombinationen. Die Schwingungsspektren wurden-sofern nicht anders gekennzeichnet- im Festkörper aufgenommen. Die Autoren<sup>[343]</sup> geben die Reihenfolge der B<sub>1</sub>- und A<sub>1</sub>(2)-Schwingung nicht explizit an. \*Die Komplexe wurden zum Vergleich synthetisiert. #DFT-Rechnung: ORCA<sup>[434]</sup>, B3LYP<sup>[435]</sup>/def2-SVP<sup>[436]</sup>, D3BJ<sup>[437,438]</sup>.

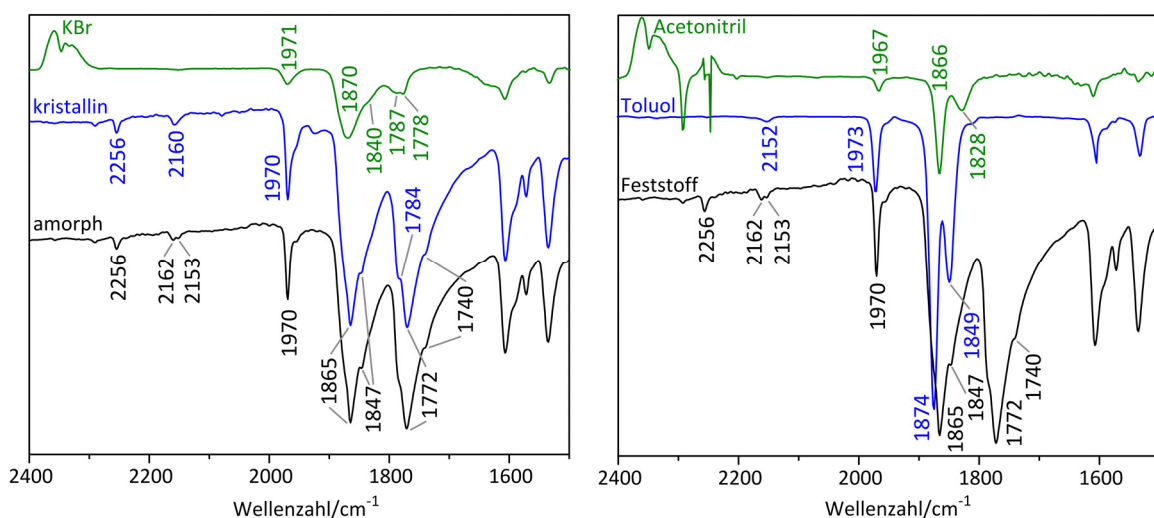
	A <sub>1</sub> (1)/ cm <sup>-1</sup>	B <sub>1</sub> / cm <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub> (2)/ cm <sup>-1</sup>	weitere Banden/cm <sup>-1</sup>	B <sub>1</sub> -A <sub>1</sub> (2) / cm <sup>-1</sup>
<i>dreizählige mer. Pincerliganden</i>					
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )]·2THF <sup>[337]</sup>	1970	1868	1818	1780	50
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )]·2THF <sup>[337]</sup> (DMSO)	1962	1862	1820		42
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] <sup>[343]</sup>	1964	1858	1765		93
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )*	1969	1866	1832	1949	34
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] (DFT) <sup>#</sup>	2086	2006	1988		18
[Mo(CO) <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> )] <sup>[343]</sup>	1922	1808	1771		37
[Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] <sup>[343]</sup>	1956	1911	1850		61
[Mo(CO) <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )*	1965	1863	1836		27
<i>drei mer. koord. Monophosphite</i>					
[Mo(CO) <sub>3</sub> (P(OEt) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[441]</sup> ( <i>n</i> -Hexadecan)	1988	1883	1890	1909	7

Die vorhandenen Schultern könnten als ein zweites Set von B<sub>1</sub>- und A<sub>1</sub>(2)-Schwingungen einem weiteren CO-Komplex, der im Festkörper eine leicht andere Umgebung hat, zugeordnet werden. Eine weitere Möglichkeit der Interpretation des Festkörper-IR-Spektrums von [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>TMS</sup>)] (**78**) ist die Annahme, dass die erste intensive Bande (1865 cm<sup>-1</sup>) der B<sub>1</sub>-Schwingung und die vorhandene Schulter (1847 cm<sup>-1</sup>) der A<sub>1</sub>(2)-Schwingung entspricht. Die folgende intensive Bande bei 1772 cm<sup>-1</sup>

und die Schulter bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  könnten einem zweiten Set von  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen zugeordnet werden. Die dazu gehörige  $A_1(1)$ -Schwingung könnte von der ersten intensiven  $B_1$ -Bande ( $1865\text{ cm}^{-1}$ ) überlagert werden, sodass diese nicht erkennbar ist.

Um die Existenz aller Banden zu erklären und diese den richtigen irreduziblen Darstellungen bzw. Symmetrien zuzuordnen, wurde zunächst ein IR-Spektrum eines Kristalls von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) aufgenommen. Da die Auswertung der Kristallstruktur von **78** keinen Hinweis auf derart unterschiedliche Carbonylkomplexe lieferte, die Anlass zu zwei Sets von  $A_1(1)$ -,  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen geben, sollte das Schwingungsspektrum lediglich drei CO-Banden zeigen. In Abbildung 7.12, links ist der Vergleich der CO-Streckschwingungsregion des amorphen Feststoffs (schwarz) und des Einkristalls (blau) von **78** gezeigt. Die Bandenstruktur ist in beiden Fällen fast identisch. Die beiden intensiven Banden bei  $1865\text{ cm}^{-1}$  und  $1772\text{ cm}^{-1}$  sowie die Peaks bei  $1847\text{ cm}^{-1}$  und  $1740\text{ cm}^{-1}$  sind vorhanden. Zudem ist auffällig, dass die intensive Bande bei  $1772\text{ cm}^{-1}$  neben der Schulter auf der rechten Seite ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) eine weitere Schulter auf der linken Seite ( $1784\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt. Diese ist im amorphen Festkörper weniger stark ausgeprägt. Ein weiterer Unterschied ist in dem Bereich der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung zu erkennen ( $\approx 2160\text{ cm}^{-1}$ ). Im IR-Spektrum des amorphen Feststoffs (Abbildung 7.12, links, schwarz) sind zwei Banden lokalisiert, wohingegen im Spektrum des Kristalls lediglich eine Bande vorliegt. Unabhängig von der Art des Feststoffs (amorph vs. kristallin) wird eine ähnliche Bandenstruktur erhalten, sodass an dieser Stelle keine Aussagen über die Zuordnung der Banden getroffen werden können.

Neben den Untersuchungen im Festkörper wurden Flüssig-IR-Spektren des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) in Acetonitril und Toluol aufgenommen (Abbildung 7.12, rechts).



**Abbildung 7.12:** Links: Vergleich der IR-Spektren des kristallinen Materials (blau) und des amorphen Feststoffs (schwarz). Grün: IR-Spektrum von **78** in KBr. Rechts: In grün (Acetonitril) und blau (Toluol) ist ein Ausschnitt der Flüssig-IR-Spektren gezeigt. Schwarz: CO-Region des IR-Spektrums des Feststoffs.

Die Bandenstruktur im Festkörper und in Lösung unterscheidet sich sehr deutlich, sodass mit Hilfe der Flüssig-IR-Spektren auch im Festkörper eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Symmetrien stattfinden kann. In Lösung (Toluol und Acetonitril) sind ausschließlich die drei erwarteten Banden ( $A_1(1)$ ,  $B_1$  und  $A_1(2)$ ) lokalisiert. Die totalsymmetrische Streckschwingungskombination liegt bei  $1973\text{ cm}^{-1}$  (Toluol) bzw. bei  $1967\text{ cm}^{-1}$  (Acetonitril). Auch im Festkörper ist diese Bande eindeutig zu identifizieren ( $1970\text{ cm}^{-1}$ , s. o.). Das zweite, intensive Signal in den Flüssig-IR-Spektren bei  $1874\text{ cm}^{-1}$  (Toluol) bzw.  $1866\text{ cm}^{-1}$  (Acetonitril) wird der antisymmetrischen  $B_1$ -Schwingung der äquatorialen CO-Liganden zugeordnet. Der Vergleich mit DFT-Rechnungen zeigt, dass diese Schwingung die höchste Intensität aufweist.<sup>[442]</sup> Die  $B_1$ -Schwingung im Festkörper wird folglich bei  $1865\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Die dritte Bande in den Flüssig-IR-Spektren, die  $A_1(2)$ -Schwingung, liegt bei  $1849\text{ cm}^{-1}$  (Toluol) bzw.  $1828\text{ cm}^{-1}$  (Acetonitril). Die Lage dieser Bande im Flüssig-IR stimmt mit der Lage der Schulter bei  $1847\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper-IR-Spektrum überein. Es kann somit gezeigt werden, dass die erwarteten drei CO-Schwingungskombinationen im Festkörper bei  $1970\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(1)$ ),  $1865\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ) und  $1847\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(2)$ ) lokalisiert sind (Abbildung 7.11). Die weiteren Banden bei  $1772\text{ cm}^{-1}$  und  $1740\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper-IR von **78** (amorph und kristallin) stellen ein zweites Set an  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen dar. Die dazugehörige  $A_1(1)$ -Schwingung ist von der  $B_1$ - ( $1865\text{ cm}^{-1}$ ) und  $A_1(2)$ -Schwingung ( $1847\text{ cm}^{-1}$ ) des ersten Sets überlagert. Die Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein dieses zweiten Sets an Schwingungen eine Eigenschaft des Festkörpers von **78** ist. Dieser Festkörpereffekt kann minimiert werden, wenn Komplex **78** in Form einer KBr-Pille vermessen wird (Abbildung 7.12, links). Das zweite Schwingungsset verliert an Intensität, und die erwarteten drei CO-Schwingungskombinationen werden bei  $1971\text{ cm}^{-1}$ ,  $1870\text{ cm}^{-1}$  und  $1840\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. In allen gemessenen IR-Spektren ist die Intensität der  $A_1(1)$ -Schwingung am geringsten und die Intensität der antisymmetrischen  $B_1$ -Schwingung am höchsten. In Tabelle 7.4 ist die Lage der Banden in allen gemessenen IR-Spektren zusammengefasst. Die berechneten Bandenlagen (DFT-Rechnungen<sup>[442]</sup>) weichen deutlich von den gemessenen Energien ab. Die relativen Werte können dennoch miteinander verglichen werden. Weiterhin bestätigen die theoretischen Berechnungen die richtige Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Symmetrien.

**Tabelle 7.4:** Vergleich der Bandenlage der  $A_1(1)$ -,  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen im Festkörper und Lösung von **78**. DFT-Rechnungen<sup>[442]</sup>: Gaussian Rev.D01<sup>[443]</sup>, PBE0<sup>[444]</sup>/def2-SVP<sup>[436]</sup>, D3BJ<sup>[437,438]</sup>.

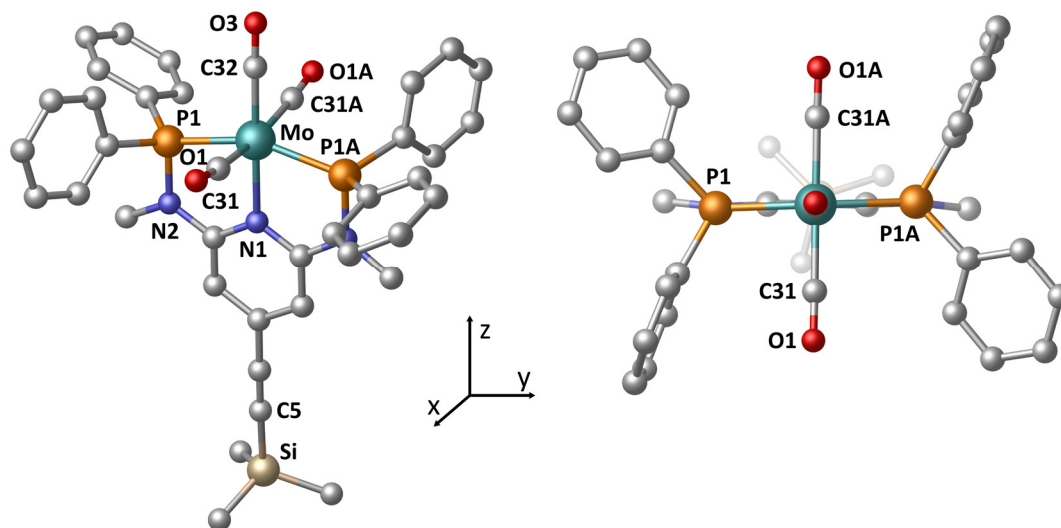
	$A_1(1)/\text{cm}^{-1}$	$B_1/\text{cm}^{-1}$	$A_1(2)/\text{cm}^{-1}$	$B_1-A_1(2)/\text{cm}^{-1}$
Feststoff <b>78</b> (amorph)	1970	1865	1847	18
Feststoff <b>78</b> (kristallin)	1970	1865	1847	18
<b>78</b> in KBr	1971	1870	1840	30
Lösung <b>78</b> (Toluol)	1973	1874	1849	25
Lösung <b>78</b> (Acetonitril)	1967	1866	1828	38
DFT-Rechnungen zu <b>78</b>	2117	2035	2023	12

Das Vorhandensein der Schulter bei  $1784\text{ cm}^{-1}$  im Festkörper kann nicht eindeutig geklärt werden (Abbildung 7.12). Aus Tabelle 7.3 geht hervor, dass in einigen Komplexen neben den drei erwarteten CO-Banden weitere Banden im Bereich von  $1970\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$  sichtbar werden. Bereits HAUPT *et al.* haben im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**) eine zusätzliche Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$  lokalisieren können, deren Existenzgrund jedoch nicht erläutert wird.<sup>[337]</sup> Auch POILBLANC und BIGORGNE haben in meridionalen  $\text{Mo}(0)$ -Tricarbonylkomplexen eine vierte CO-Bande bei  $1909\text{ cm}^{-1}$  (in Lösung) beobachten können. Die Autoren bezeichnen die Existenz dieser Bande als eine Anomalie, gehen jedoch nicht weiter auf diese ein.<sup>[441,445]</sup>

Anhand der Charaktertafel für ein Molekül,<sup>[205]</sup> welches eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie aufweist, wird erkennbar, dass alle drei Schwingungen Raman-aktiv sind. Wie bereits erwähnt (s. o.) ist die  $\text{A}_1(1)$ -Schwingung im Raman-Spektrum bei  $1970\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Aufgrund der Asymmetrie der  $\text{B}_1$ - und  $\text{A}_1(2)$ -Schwingung und der damit zusammenhängenden geringen Änderung der Polarisierbarkeit können diese beiden Schwingungskombinationen weder mittels FT- noch mittels Resonanz-Raman-Messungen beobachtet werden (Abbildung 7.11).

#### 7.2.4. Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$

Einkristalle des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})] \cdot 2\text{ MeCN}$  (**36**) konnten durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **36** in Acetonitril erhalten werden, sodass die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden konnte (Abbildung 7.13).



**Abbildung 7.13:** Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**). Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung der TMS-Gruppe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein ORTEP Plot ist in Abbildung I.6 zu finden.

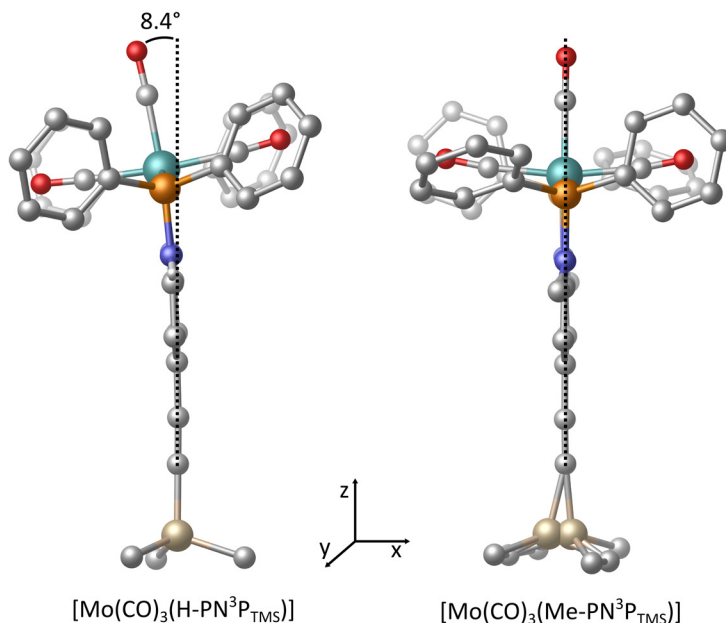
Der Komplex **36** ist auf einer 2-zähligen Drehachse lokalisiert, sodass sich eine  $C_2$ -Symmetrie ergibt. Das Molybdänzentrum ist verzerrt oktaedrisch von dem meridional koordinierenden Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>- (**69**) sowie drei Carbonylliganden umgeben (Tabelle 7.5). Wie auch im Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**78**) ist der P1-Mo-P1A-Winkel mit 156.4° im Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**36**) deutlich kleiner als ein perfekter Oktaederwinkel von 180°. Die sich daraus ergebenden N<sub>py</sub>-Mo-P-Winkel weichen mit 78.2° beachtlich von 90° ab. Die beiden Winkel zwischen dem axialen CO und den äquatorialen COs liegen mit 84.6° ebenfalls unterhalb von 90°. Der Winkel zwischen dem axialen CO, dem Molybdän und dem Pyridin-N ist mit 180.0° um ca. 4.2° größer als der vergleichbare Winkel in [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**78**).

**Tabelle 7.5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**36**).

Mo1-C32	1.968(3)	C32-Mo1-N1	180.0
Mo1-C31	2.023(2)	C31-Mo1-N1	95.44(6)
Mo1-C31A	2.023(2)	C31A-Mo1-N1	95.44(6)
Mo1-N1	2.2400(19)	C32-Mo1-P1	101.809(12)
Mo1-P1	2.3750(5)	C32-Mo1-P1A	101.809(12)
Mo1-P1A	2.3750(5)	C31A-Mo1-P1A	88.52(6)
O1-C31	1.145(3)	C31A-Mo1-P1	93.71(6)
O1A-C31A	1.145(3)	C31-Mo1-P1	88.52(6)
O2-C32	1.144(4)	C31-Mo1-P1A	93.71(6)
N2-P1	1.7256(16)		
		N1-Mo1-P1	78.191(12)
C32-Mo1-C31	84.56(6)	N1-Mo1-P1A	78.191(12)
C32-Mo1-C31A	84.56(6)	P1-Mo1-P1A	156.38(2)
C31-Mo1-C31A	169.11(12)	C5-N1-O2	180.0

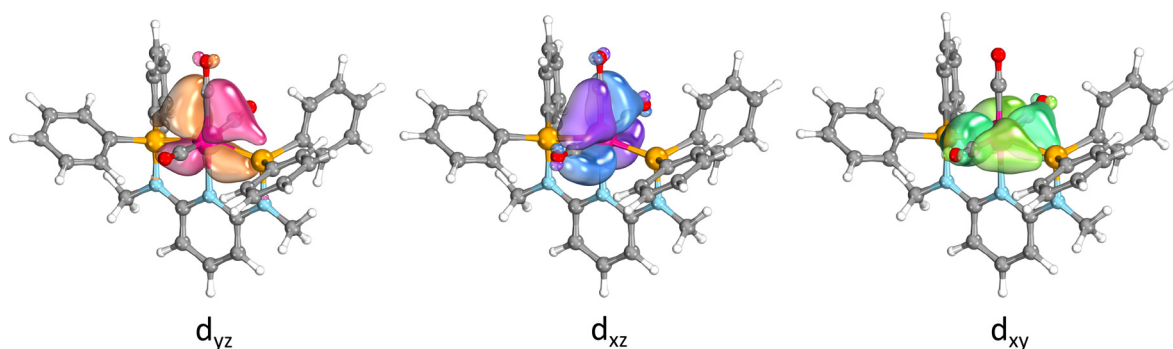
Der C5-N1-O2-Winkel, welcher das axiale CO, das Pyridin-N und ein C-Atom der Dreifachbindung mit einschließt, weist im Gegensatz zum Komplex **78** einen idealen Wert von 180° auf. Dieser Unterschied in den beiden Kristallstrukturen von **78** und **36** wird in Abbildung 7.14 deutlich. Der [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)]-Komplex (**36**) richtet sich parallel entlang der z-Achse aus, wohingegen der Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**78**) leicht abgewinkelt ist (Kapitel 7.2.1). Bei der Draufsicht auf Komplex **36** wird deutlich (Abbildung 7.13, rechts), dass der Torsionswinkel zwischen der Methylgruppe am N2-Stickstoffatom, dem N2-Stickstoffatom, dem benachbarten Pyridin-C und dem N1-Stickstoffatom von 180° abweicht (C-N1-C-N2: 173.4°). Ein weiterer auffälliger Unterschied zwischen beiden Komplexen **78** und **36** ist die Stellung der Phenylringe an den Phosphingruppen. Im Gegensatz zu der xz- und yz-Achsensymmetrie im Mo(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Fragment des Komplexes **78** weist dieses Fragment

in Komplex **36** eine Punktsymmetrie auf (Abbildung 7.13, rechts). Unter Vernachlässigung der Phenylringe kann für das  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)_2$  Fragment in **36** wie auch im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie definiert werden.



**Abbildung 7.14:** Vergleich der beiden Kristallstrukturen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) (links) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) (rechts). Der Komplex **78** zeigt eine Abweichung von der z-Achse um  $8.4^\circ$ .

Die Bindungslängen im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) sind vergleichbar mit denen im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**). Begleitet von DFT-Rechnungen können Aussagen über die Bindungseigenschaften getroffen werden (Abbildung 7.15).



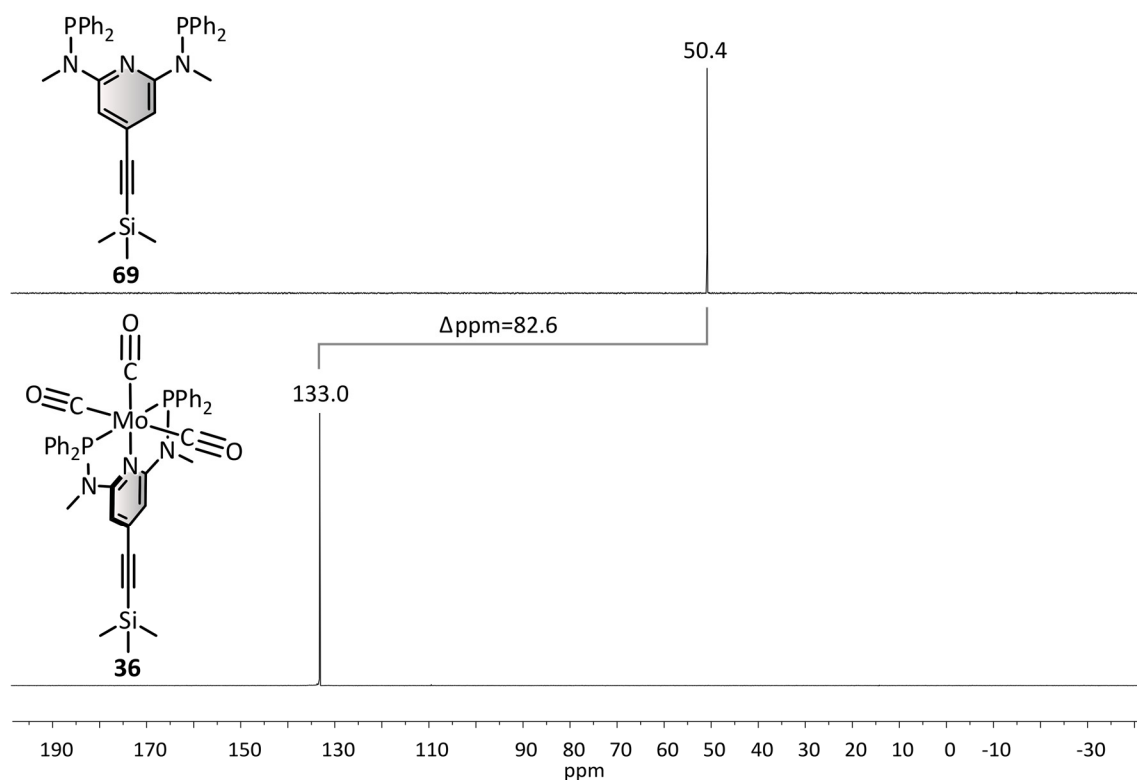
**Abbildung 7.15:** Die Intrinsic Bonding Orbitals<sup>[432,433]</sup> von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**) verdeutlichen die Bindungseigenschaften zwischen den Donoratomen (N, P) und dem Molybdän. Gaussian Rev.D01,<sup>[443]</sup> PBE0<sup>[444]</sup>/def2-SVP,<sup>[436]</sup> D3BJ<sup>[437,438]</sup>.

Zur Berechnung wurde der Rest in 4-Position des Pyridinrings vernachlässigt. Die Phosphindonoren weisen neben den  $\sigma$ -Donor- auch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften auf. Es ergibt sich eine Mo-P-Bindungs-

länge von 2.38 Å. Mit 2.24 Å ist die Mo-N1-Bindung deutlich kürzer. Das Pyridin-N zeigt, wie in Komplex **32** bzw. **78**, lediglich reine  $\sigma$ -Donoreigenschaften (Abbildung 7.15). Folglich ist durch eine verstärkte  $\pi$ -Rückbindung die Bindung zwischen dem Molybdän und dem axialen C32 geringfügig kürzer (Mo-C32: 1.968 Å) als die Mo-C<sub>äq</sub>-Bindungen (Mo-C31/C31A: 2.023 Å). Im Vergleich zu  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) ist der Unterschied der axialen und äquatorialen C-O-Bindungen in **36** weniger signifikant. Die C32-O3-Bindung und die C31-O1/C31A/O1A-Bindungen sind mit  $\approx 1.145$  Å ungefähr gleich lang. Vergleichbare Bindungsverhältnisse werden in der Kristallstruktur des in 4-Position am Pyridinring unfunktionalisierten  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ -Komplexes (**35**), welcher mit einem Molekül Dichlormethan kristallisiert, gefunden.<sup>[266]</sup>

#### 7.2.5. NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$

NMR-spektroskopische Untersuchungen des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) bestätigen die meridionale Koordination des Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**69**) sowie die Koordination der drei Carbonylliganden in Lösung. In Abbildung 7.16 sind die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) und des Liganden Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**) gezeigt.

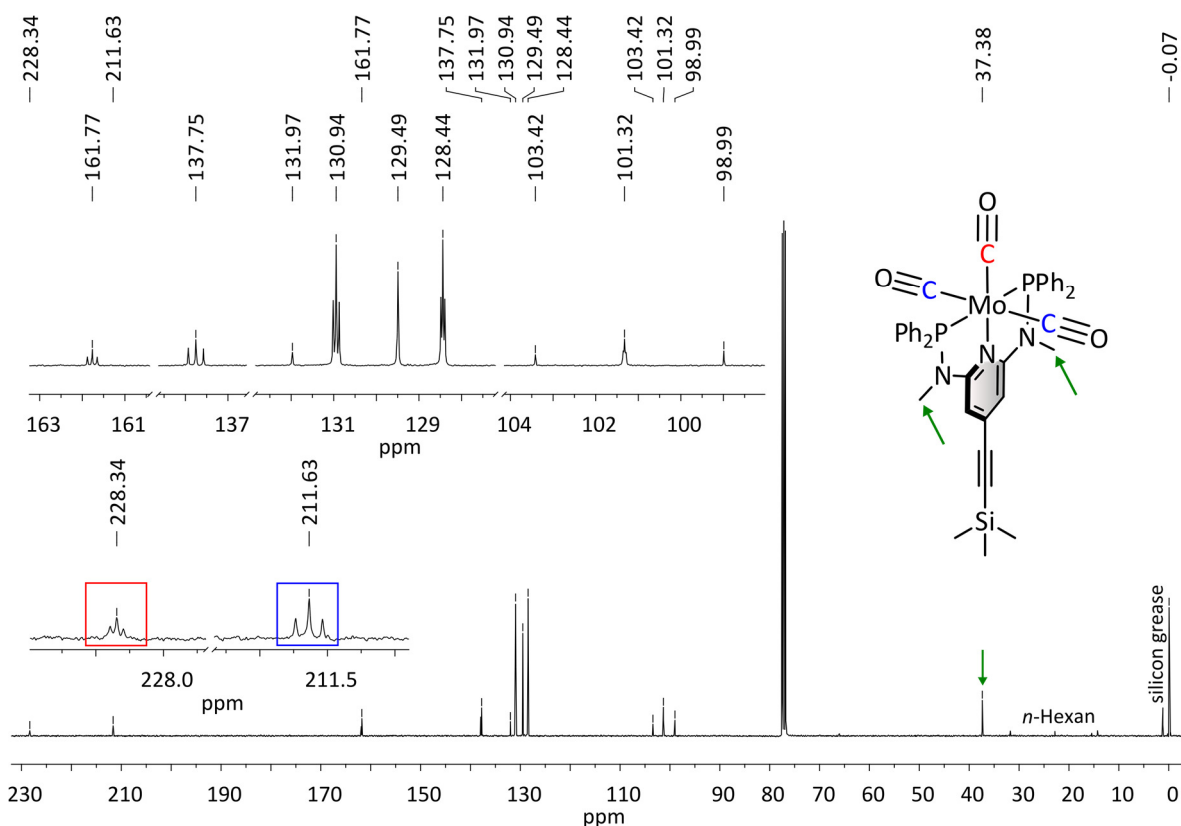


**Abbildung 7.16:** Oben: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**). Unten: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**). Aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>.



Die Koordination des Pincerliganden **69** an das Molybdän(0)-Zentrum bewirkt einen Tieffeldshift des Singuletts von 50.4 ppm zu 133.0 ppm ( $\Delta\text{ppm} = 82.6$ ). Eine derartige Verschiebung ( $\Delta\text{ppm} = 81.6$ ) wird auch bei der Koordination des in 4-Position des Pyridinrings unfunktionalisierten Liganden  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$  (**30**) an Molybdän(0) beobachtet (Kapitel 5.1.2).<sup>[266]</sup>

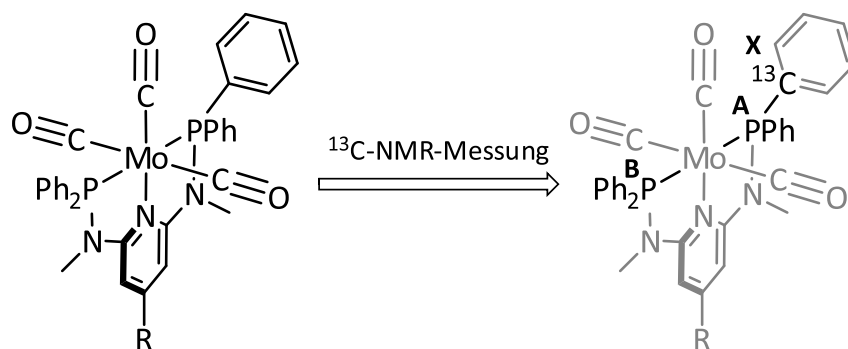
Die meridionale Koordination der drei Carbonylgruppen wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum anhand zweier Signale bei 228.3 ppm und 211.6 ppm deutlich (Abbildung 7.17). Durch die Kopplung des jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -Kerns mit den beiden magnetisch und chemisch äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kernen der Phosphine spalten die Signale auf und es ergibt sich sowohl für das axiale  $^{13}\text{C}$ -Atom der CO-Liganden als auch für die äquatorialen  $^{13}\text{C}$ -Atome der Carbonylliganden eine Tripletstruktur mit Kopplungskonstanten von 4.9 Hz (axiales CO) und 10.0 Hz (äquatoriale COs). Wie bereits im  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplex (**78**) beobachtet wurde, ist die metallvermittelte Kopplung der äquatorialen CO-Liganden mit den Phosphorkernen aufgrund einer besseren Orbitalüberlappung in der xy-Ebene doppelt so groß wie die Kopplung des axialen CO-Liganden mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen (s. o.).



**Abbildung 7.17:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**). In blau und rot sind die Carbonyl-Kohlenstoffatome gekennzeichnet. Das Signal der Methylgruppe ist bei 37.4 ppm mit einem grünen Pfeil markiert. Aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

Das Signal der beiden äquivalenten Methylgruppen an den Aminfunktionen ist bei 37.4 ppm lokalisiert. Das Vorhandensein der TMS-Schutzgruppe wird durch das Singulett bei -0.07 ppm bestätigt. Anders als in Komplex **78**, der Acetonitril im Festkörper aufweist, geben sowohl NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen als auch die Elementaranalyse keinen Hinweis auf enthaltenes Acetonitril.

Wie auch im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) im Bereich von 162 ppm-100 ppm fünf Signale mit einer Tripletstruktur zu erkennen. Durch die Koordination der beiden Phosphorkerne an Molybdän wird ein Spinsystem höherer Ordnung, das ABX-Spinsystem, generiert. Die beiden Phosphorkerne stellen den A- und B-Teil und der jeweilige  $^{13}\text{C}$ -Kern den X-Teil dar (Abbildung 7.18). Durch die geringe Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kerns (im Vergleich zum  $^{12}\text{C}$ -Kern) hat der Isotopeneffekt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keinen Einfluss, sodass weder die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung noch eine unterschiedliche Verschiebung der beiden Phosphorkerne ( $\Delta\nu_{\text{AB}} \approx 0$  ppm) beobachtet werden können.<sup>[446]</sup> Folglich wird der AB-Teil des Spinsystems im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lediglich als Singulett sichtbar.

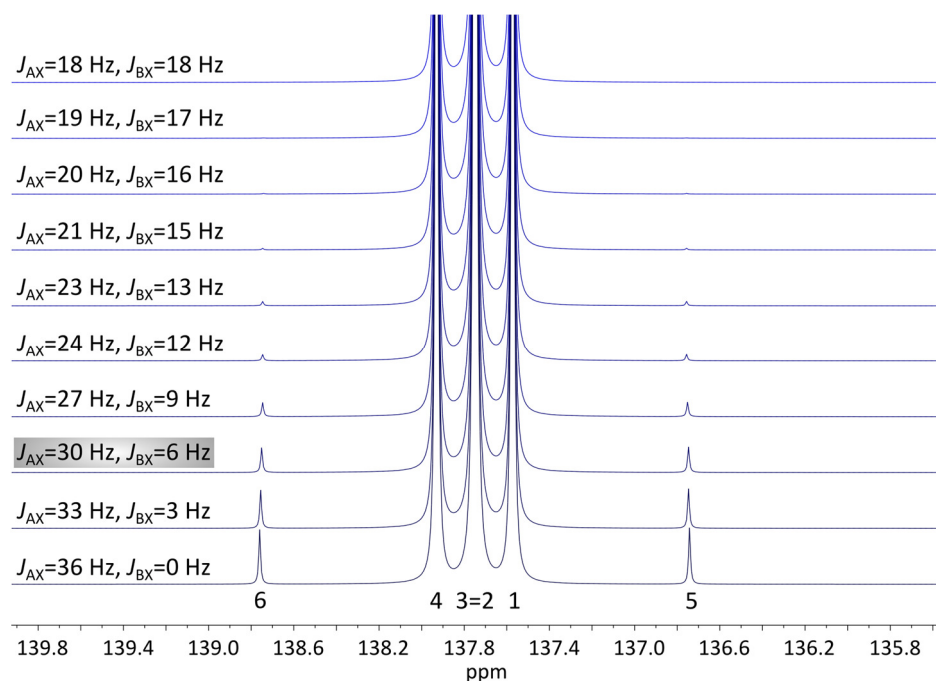


**Abbildung 7.18:** Beispiel eines ABX-Spinsystem in  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) während der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung. R =  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ .

Der X-Teil eines ABX-Spinsystems kann maximal aus sechs Linien bestehen, der in diesem Fall alle Informationen über vorhandene Kopplungen und chemische Verschiebungen beinhaltet (Abbildung 7.19).<sup>[447,448]</sup> Der Abstand der Linien 5 und 6 sowie 2 und 3 hängt von der Lage ( $\nu_{\text{A}}$  und  $\nu_{\text{B}}$ ) der Kerne A und B ( $\text{A} = \text{P}$ ,  $\text{B} = \text{P}'$ ), den Kopplungen der beiden Phosphorkerne mit einem  $^{13}\text{C}$ -Kern sowie der Kopplung der beiden Phosphorkerne untereinander ab. Wenn sich die Lage der Signale für die Phosphorkerne A und B nicht unterscheidet, d. h.  $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 0$ , nehmen  $D_+$  und  $D_-$  den gleichen Wert an, sodass ihre Differenz  $D_+ - D_-$  null ist. Der Abstand der Linien 2 und 3 ist somit null, sodass eine zentrale, intensive Linie resultiert. Die Intensität der Linien 5 und 6 sowie 2 und 3 korrelieren miteinander: Je größer die Intensität der Linien 2 und 3, desto geringer ist die Intensität der Linien 5 und 6. Der Wert  $1-\epsilon$  hängt von den Kopplungskonstanten  $J_{\text{AX}}$ ,  $J_{\text{BX}}$  und  $J_{\text{AB}}$  ab. Da *trans*-Phosphor-Phosphor-Kopplungen ( $J_{\text{AB}}$ ) in Molybdänkomplexen im Vergleich zu Phosphor- $^{13}\text{C}$ -Kopplungen sehr groß ( $\approx 100$  Hz)



Durch das Vorhandensein von lediglich drei Linien können die genauen Werte für  $J_{AB}$ ,  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  und  $\Delta\nu_{AB}$  gemäß den in Abbildung 7.18 angegebenen Formeln nicht errechnet werden. Der Abstand der Linien 1 und 4 gibt die Summe der  $J_{AX}$ - und  $J_{BX}$ -Kopplungskonstanten an, die im Spektrum direkt abgelesen werden können (Abbildung 7.18 und Abbildung 7.20). Die Größe dieser Summe der Kopplungskonstanten  $J_{AX} + J_{BX}$  hängt erwartungsgemäß von der Entfernung des jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -Kerns von den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen ab. Die Abwesenheit der Linien 5 und 6 in jedem X-Teil im gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **36** bestätigt die Annahme einer großen Kopplung zwischen den Phosphorkernen von  $\approx 100$  Hz. In Abbildung 7.21 ist die Simulation eines X-Teils ( $^{13}\text{C}$ -Signal bei 137.8 ppm) von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) in Abhängigkeit von  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  gezeigt. Durch die festgesetzte AB-Kopplung ( $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung) von 100 Hz und durch  $\Delta\nu_{AB} = 0$  ppm (beide  $^{31}\text{P}$ -Kerne haben die gleiche chemische Verschiebung) sind die Änderungen in den jeweiligen Spektren nur auf die verschiedenen AX- und BX-Kopplungen zurückzuführen.



**Abbildung 7.21:** Simulation des X-Teils (Signal bei 137.8 ppm) des ABX-Spinsystems in **36** mit  $J_{AX} + J_{BX} \approx 36$  Hz. Die AB-Kopplung (Kopplung der beiden  $^{31}\text{P}$ -Kerne) wurde auf 100 Hz festgesetzt. Eine schrittweise Änderung von  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  wirkt sich lediglich auf die Intensität der äußeren beiden Linien 5 und 6 aus, nicht jedoch auf die Triplettstruktur. Die unten angegebenen Zahlen entsprechen der Linienbezeichnung aus Abbildung 7.19.

Anhand der Simulation wird deutlich, dass die triplettartige Struktur hauptsächlich durch eine identische chemische Verschiebung der beiden  $^{31}\text{P}$ -Kerne ( $\Delta\nu_{AB} = 0$  ppm) und eine große Kopplungskonstante  $J_{AB}$  ( $\approx 100$  Hz) zustande kommt. Eine Variation der Kopplungskonstanten  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  unter der Berücksichtigung, dass  $J_{AX} + J_{BX} \approx 36$  Hz gilt, führt zu keiner Veränderung der drei Hauptlinien. Bei genauerer Betrachtung der simulierten Spektren (Abbildung 7.21) fällt auf, dass die Intensität der

äußeren Linien 5 und 6 mit kleinerem  $\Delta(J_{\text{AX}}-J_{\text{BX}})$  geringer wird. Im gemessenen Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) können die Linien 5 und 6 in keinem X-Teil beobachtet werden (Abbildung 7.20). Die Intensität dieser Linien muss so gering sein, dass diese entweder nicht vorhanden oder vom Untergrundrauschen nicht zu unterscheiden sind. Folglich kann ausgeschlossen werden, dass eine *virtuelle Kopplung* ( $J_{\text{AX}} = 36 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{BX}} = 0$ ) des jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -Kerns mit einem  $^{31}\text{P}$ -Kern vorliegt. Eine virtuelle Kopplung in einem ABX-Spinsystem liegt dann vor, wenn die Kerne A und B stark koppeln und deren Wellenfunktionen mischen, sodass es scheint, dass Kern X und Kern B ebenfalls koppeln, auch wenn  $J_{\text{BX}} = 0$  ist.<sup>[448,449]</sup> Auch wenn die Intensität der Linien 5 und 6 bei dem Kopplungsfall  $J_{\text{AX}} = 18 \text{ Hz}$  und  $J_{\text{BX}} = 18 \text{ Hz}$  null ist (es handelt sich folglich um ein  $\text{A}_2\text{X}$ -System) und somit dem gemessenen Spektrum ähnelt, kann diese Kombination der Kopplungen  $J_{\text{AX}}$  und  $J_{\text{BX}}$  ausgeschlossen werden. Die vorliegende  $^1J_{\text{AX}}$ - ist größer als die  $^3J_{\text{BX}}$ -Kopplung, sodass  $J_{\text{AX}} \neq J_{\text{BX}}$  ist. In den Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexen *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ <sup>[334]</sup> und *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMBenzPCP})]$ <sup>[373]</sup> werden für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Phenylringe auch ABX-Kopplungsmuster beobachtet, die aufgrund einer anderen Linienstruktur mehr Informationen über die  $J_{\text{AX}}$ - und  $J_{\text{BX}}$ -Kopplungen liefern. In diesen Komplexen wurden  $^1J_{\text{AX}}$ -Kopplungen zwischen den *ipso*- $^{13}\text{C}$ -Kernen und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern von 30 Hz gefunden. Die aufgrund der facialen Koordination des Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) dazugehörigen *cis*- $^3J_{\text{BX}}$ -Kopplungen zwischen dem entsprechenden *ipso*- $^{13}\text{C}$ - und dem zweiten  $^{31}\text{P}$ -Kern liegen bei ca. 3 Hz. Die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ - $^1J$ -Kopplungen sind in meridionalen (im Fall von Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**)) und facialen (z. B. im Fall von *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ ) Mo(0)-Komplexen direkt miteinander zu vergleichen. Folglich kann angenommen werden, dass auch im Komplex **36** die  $^1J_{\text{AX}}$ -Kopplungskonstante zwischen dem *ipso*- $^{13}\text{C}$ -Kern und dem  $^{31}\text{P}$ -Kern bei ca. 30 Hz liegt. Daraus ergibt sich eine ungefähre *trans*- $^3J_{\text{BX}}$ -Kopplungskonstante von 5.9 Hz. Es wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis der Summen der Kopplungskonstanten ( $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}$ ) zweier Signale ( $(J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}(\text{Signal 2})) / (J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}(\text{Signal 1}))$ ) dem Verhältnis der einzelnen Kopplungskomponenten  $J_{\text{AX}}$  oder  $J_{\text{BX}}$  dieser beiden Signale entspricht ( $J_{\text{AX}}(\text{Signal 2}) / (J_{\text{AX}}(\text{Signal 1}))$  bzw.  $(J_{\text{BX}}(\text{Signal 2})) / (J_{\text{BX}}(\text{Signal 1}))$ ) entspricht (Gleichung (15)).

$$\frac{J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}}(\text{Signal 2})}{J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}}(\text{Signal 1})} = \frac{J_{\text{AX}}(\text{Signal 2})}{J_{\text{AX}}(\text{Signal 1})} = \frac{J_{\text{BX}}(\text{Signal 2})}{J_{\text{BX}}(\text{Signal 1})} \quad (15)$$

Das Verhältnis der Summe der Kopplungskonstanten  $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}$  der einzelnen Signale für die Phenyl- $^{13}\text{C}$ -Kerne ist in Tabelle 7.6 gegeben.

**Tabelle 7.6:** Verhältnis der Summen der Kopplungskonstanten  $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}$  zweier Signale. Die Bezeichnung Signal 2 entspricht den Werten in der ersten Zeile; Signal 1 entspricht den Werten in der ersten Spalte.

$(J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}})/\text{Hz}$	35.9	14.2	9.3
35.9	1	0.40	0.26
14.2	2.53	1	0.65
9.3	3.86	1.53	1

Mit Hilfe dieser berechneten Verhältnisse und der Annahme, dass  $^1J_{AX} = 30$  Hz (Kopplung zwischen dem *ipso*- $^{13}\text{C}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern) und  $^3J_{BX} = 5.9$  Hz (Kopplung zwischen dem *ipso*- $^{13}\text{C}$ -Kern und dem anderen  $^{31}\text{P}$ -Kern) sind, können ungefähre Werte für  $^2J_{AX}$  (Kopplung zwischen dem *ortho*- $^{13}\text{C}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern),  $^4J_{BX}$  (Kopplung zwischen dem *ortho*- $^{13}\text{C}$ -Kern und dem anderen  $^{31}\text{P}$ -Kern),  $^3J_{AX}$  (Kopplung zwischen dem *meta*- $^{13}\text{C}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern) und  $^5J_{BX}$  (Kopplung zwischen dem *meta*- $^{13}\text{C}$ -Kern und dem anderen  $^{31}\text{P}$ -Kern) ermittelt werden. Die Werte sind in Tabelle 7.7 angegeben.

**Tabelle 7.7:** Ermittelte Kopplungskonstanten zwischen den Phenyl- $^{13}\text{C}$ -Kernen und den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen. Die Angaben in Klammern sind die zugehörigen Arten der Kopplungen.

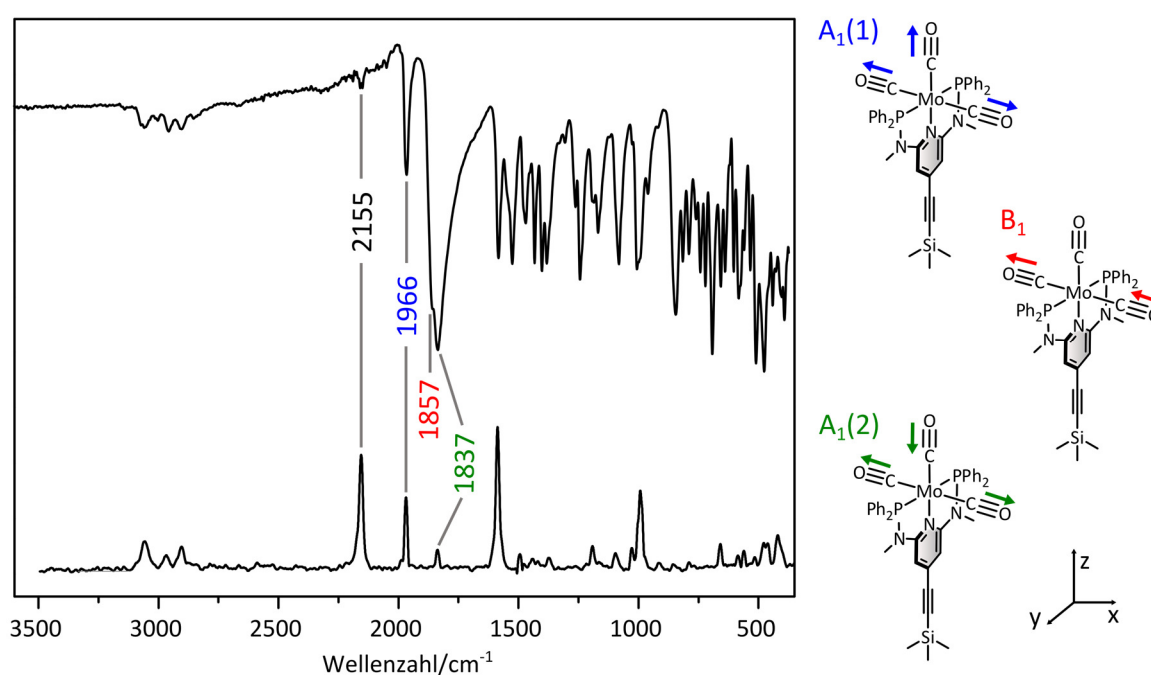
Zuordnung	$(J_{AX}+J_{BX})/\text{Hz}$	$J_{AX}/\text{Hz}$	$J_{BX}/\text{Hz}$	$J_{AX}+J_{BX}$ (Signal 2)
				35.9
137.8 ( <i>C<sub>ipso</sub></i> )	35.9 Hz	30.0 ( $^1J$ )	5.9 ( $^3J$ )	1
131.0 ( <i>C<sub>ortho</sub></i> )	14.2 Hz	11.9 ( $^2J$ )	2.3 ( $^4J$ )	0.40
128.4 ( <i>C<sub>meta</sub></i> )	9.3 Hz	7.8 ( $^3J$ )	1.5 ( $^5J$ )	0.26

Trotz der relativ genauen Angaben der Kopplungskonstanten (Tabelle 7.7) ist zu beachten, dass die Werte aus einer Abschätzung und Annahmen resultieren und somit nicht als absolute Werte betrachtet werden können. Vielmehr dienen die berechneten Kopplungskonstanten als Richtwert für eine ungefähre Einordnung ihrer Größe in Abhängigkeit der Entfernung zwischen den jeweiligen  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernen.

Die Kohlenstoffatome in 2- und 6- sowie 3- und 5-Position des Pyridinrings des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{TMS}})]$  (**36**) erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls als X-Teil eines ABX-Spin-systems. Aufgrund fehlender Literaturwerte für eine  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung, die über die Aminstickstoffatome in einem Molybdän(0)-Komplex stattfindet, können keine Angaben über die Kopplungskonstanten  $^2J_{AX}$  (Kopplung zwischen dem 2,6- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern),  $^4J_{BX}$  (Kopplung zwischen dem 2,6- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und dem zweiten  $^{31}\text{P}$ -Kern) sowie  $^3J_{AX}$  (Kopplung zwischen 3,5- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und einem  $^{31}\text{P}$ -Kern) und  $^5J_{BX}$  (Kopplung zwischen 3,5- $^{13}\text{C}_{\text{Pyridin}}$ -Kern und dem zweiten  $^{31}\text{P}$ -Kern) gemacht werden. Auch der Vergleich mit den literaturbekannten Komplexen  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ <sup>[266]</sup> (**35**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ <sup>[337]</sup> (**32**) gibt keinen Aufschluss über mögliche Kopplungskonstanten zwischen den Pyridin- $^{13}\text{C}$ - und den  $^{31}\text{P}$ -Kernen, da die entsprechenden Signale als Triplets erster Ordnung ausgewertet wurden<sup>[266]</sup> bzw. eine Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren fehlt.<sup>[337]</sup>

7.2.6. Schwingungsspektroskopie von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ 

Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) wurde mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht, um Informationen über die Stärke der Aktivierung der CO-Liganden im Vergleich zu freiem Kohlenstoffmonoxid ( $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[450]</sup>) zu erhalten (Abbildung 7.22). Wie bereits mittels NMR-Spektroskopie bestätigt wurde, wird auch anhand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen deutlich, dass kein Acetonitril im (amorphen) Festkörper von **36** vorhanden ist. Das schwache Signal bei  $2155 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum, welches als Doppelbande erkennbar ist, wird der C-C-Streckschwingung der Dreifachbindung zugeordnet. Aufgrund einer Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung ist diese  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung als intensive Bande ebenfalls bei  $2155 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum zu erkennen.



**Abbildung 7.22:** Oben: IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**). Unten: Raman-Spektrum von **36**. Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 15 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3). Rechts: Schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungen in Abhängigkeit der Symmetrie.

Anders als in Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) sind im IR-Spektrum von **36** lediglich die für eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie drei erwarteten CO-Schwingungsbanden zu erkennen. Die totalsymmetrische  $A_1(1)$ -Schwingung ist im IR- und Raman-Spektrum bei  $1966 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Die  $B_1$ -Schwingung, welche durch eine antisymmetrische Schwingung der äquatorialen CO-Liganden charakterisiert ist, liegt im IR-Spektrum bei  $1857 \text{ cm}^{-1}$ . Diese erlangt aufgrund der Asymmetrie ihrer Schwingung keine Raman-Intensität. Die zweite  $A_1$ -Schwingung ist sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum bei  $1837 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Erwartungsgemäß ist die Intensität der totalsymmetrischen  $A_1(1)$ -Schwingung im IR-

Spektrum im Vergleich aller drei CO-Schwingungskombinationen am geringsten und im Raman-Spektrum am höchsten. Die Intensitäten der  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen sind in den Komplexen  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) unterschiedlich: Wohingegen in **78** die  $B_1$ -Schwingung am intensivsten ist, ist in **36** die  $A_1(2)$ -Schwingung intensiver als die  $B_1$ -Schwingung. Theoretische Berechnungen ermitteln die  $B_1$ -Schwingung in beiden Komplexen als die intensivste Bande (Tabelle 7.8). Es wird ausgeschlossen, dass die  $A_1(2)$ -Schwingung in  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) bei höheren Energien lokalisiert ist als die  $B_1$ -Schwingung, was die hohe Intensität der dritten Bande (in dem Fall der  $B_1$ -Schwingung) erklären könnte. Aufgrund des Signals im Raman-Spektrum bei  $1837\text{ cm}^{-1}$ , welches (auch) mit Hilfe von DFT-Rechnungen eindeutig der  $A_1(2)$ -Schwingung zugeordnet wird, wird davon ausgegangen, dass diese Bande bei  $1837\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum genau dieser zweiten  $A_1$ -Schwingung entspricht.

In Tabelle 7.8 sind die gemessenen und berechneten Schwingungen beider Komplexe ( $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**)) aufgeführt. Die absoluten, berechneten Energien weichen deutlich von den gemessenen ab. Dennoch können relative Energien miteinander verglichen werden. Weiterhin geben die DFT-Rechnungen Aufschluss über die richtige Zuordnung der Banden.

**Tabelle 7.8:** Vergleich der Lage der CO-Schwingungskombinationen in **78** und **36**. DFT-Rechnungen<sup>[442]</sup>: Gaussian Rev.D01<sup>[443]</sup>, PBE0<sup>[444]</sup>/def2-SVP<sup>[436]</sup>, D3BJ<sup>[437,438]</sup>. In Klammern ist die Reihenfolge der Intensität der Banden angegeben.

	$A_1(1)/\text{cm}^{-1}$	$B_1/\text{cm}^{-1}$	$A_1(2)/\text{cm}^{-1}$	$B_1-A_1(2)/\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ ( <b>78</b> )	1970 (3)	1865 (1)	1847 (2)	18
DFT-Rechnungen zu <b>78</b>	2117 (3)	2035 (1)	2023 (2)	12
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ ( <b>36</b> )	1966 (3)	1857 (2)	1837 (1)	20
DFT-Rechnungen zu <b>36</b>	2114 (3)	2032 (1)	2028 (2)	4

Insbesondere die Lage der  $A_1(1)$ -Schwingung liefert Informationen über die Aktivierung der CO-Liganden. Je weiter die Bande zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, desto stärker ist der Carbonylligand aktiviert. Im Vergleich zu freiem CO, welches eine Streckschwingungsfrequenz von  $2143\text{ cm}^{-1}$  aufweist,<sup>[450]</sup> sind die CO-Liganden in beiden Komplexen **78** und **36** deutlich aktiviert. Es wird erkennbar, dass die CO-Liganden in  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) minimal stärker aktiviert sind ( $\Delta = 4\text{ cm}^{-1}$ ) als in **78**. Dieses Ergebnis liegt zwar im Bereich des Messfehlers, dennoch wird auch unter Betrachtung der Lage der  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingung der Trend der geringfügig stärkeren Aktivierung deutlich. Die Methylgruppen an den Aminen erhöhen aufgrund ihres +I-Effektes die Elektronendichte im Liganden, wodurch wiederum mehr Elektronendichte in das Metallzentrum doniert und die  $\pi$ -Rückbindung zu den Carbonylliganden verstärkt wird. Die CO-Streckschwingungsfrequenz nimmt ab und die CO-Liganden in **36** weisen eine leicht erhöhte Aktivierung auf.



### 7.3. Synthese und Charakterisierung von



Die Verknüpfung mit einem geeigneten Molekül und der kationischen TATA-Plattform (**67**) kann auf leicht unterschiedlichen Wegen erfolgen.<sup>[188,189]</sup> Grundsätzlich wird eine C-C-Bindung geknüpft, indem ein nucleophiler Angriff von einem  $\text{sp}^-$  (Alkin) bzw.  $\text{sp}^2$ -hybridisierten (Phenyl) Carbanion an das TATA-Kation (**67**) stattfindet.<sup>[407,416,451]</sup> Die Alkinfunktion eines funktionellen Moleküls, welches mit der TATA-Plattform (**67**) reagieren soll, kann z. B. mittels  $n\text{-BuLi}$  oder  $\text{KOH}$  deprotoniert werden, so dass der negativ geladene Kohlenstoff an das zentrale, positiv geladene Kohlenstoffatom der TATA-Plattform (**67**) angreifen kann.<sup>[407,451]</sup> Eine vielseitig eingesetzte Methode ist die Umsetzung des TATA-Salzes (**67**·X) (häufig  $\text{X} = \text{BF}_4$ ) mit einem Molekül, welches einen TMS-geschützten Alkinrest aufweist. Die Schutzgruppe wird (in THF) *in situ* mittels Kaliumhydroxid, Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) oder Cäsiumfluorid abgespalten, sodass das entstehende Carbanion mit der Plattform reagieren kann.<sup>[189,416]</sup> Durch die Verwendung eines Ultraschallfingers, der die Löslichkeit des TATA-Salzes (**67**) in THF erhöht, konnten in einigen Fällen die Reaktionszeiten verkürzt sowie die Ausbeuten erhöht werden.<sup>[189,416]</sup>

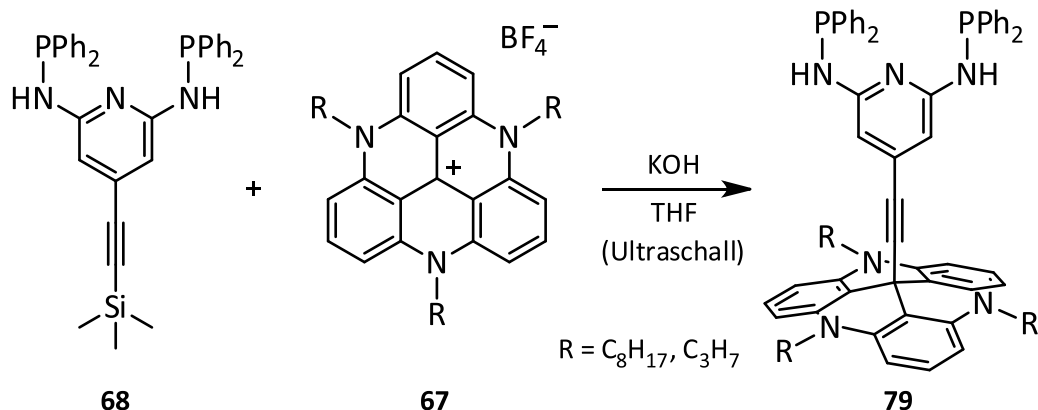
Am zentralen Kohlenstoff funktionalisierte TATA-Verbindungen sind, wie bereits erwähnt, zum Teil labil gegenüber Protonen (Säuren, protische Lösungsmittel) und UV-Licht.<sup>[188]</sup> Aufgrund der sehr hohen Stabilität des TATA-Kations (**67**) (s. o.) kann so die  $\text{C}_{\text{TATA}}\text{-C}$ -Bindung gespalten werden. Das entstehende freie Ion weist eine sehr charakteristische rote Farbe auf.

#### 7.3.1. Syntheseveruche zur Darstellung von funktionalisierten TATA-Verbindungen

Das Ziel, einen Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex auf Gold zu deponieren und zu charakterisieren, kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erreicht werden. So kann zunächst nur der  $\text{R-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerligand ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), welcher mit der TATA-Plattform (**67**) verbunden ist, auf Gold adsorbiert werden. Anschließend kann eine *on-surface metalation* stattfinden, sodass der Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex direkt auf der Goldoberfläche generiert wird. In der Literatur gibt es viele Beispiele für eine *on-surface metalation*, bei der oftmals ein Porphyrin auf einer Oberfläche ( $\text{Ag}(111)$ ,  $\text{Au}(111)$ ) adsorbiert wird und anschließend mit Metallatomen ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ) zum Komplex reagiert.<sup>[452–456]</sup> Weiterhin können z. B. Terpyridinliganden, die kovalent an eine Oberfläche gebunden sind, mit  $\text{Ir(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ <sup>[457]</sup> oder  $\text{Pd(II)}$ <sup>[458]</sup> zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt werden.

Die zweite Möglichkeit, den Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex auf Gold zu adsorbieren, ist die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) bzw.  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) mit der TATA-Plattform (**67**) und die darauffolgende Deponierung auf der Oberfläche. Diesen Ansatz hat bereits F. PETERSEN im Arbeitskreis TUCZEK verfolgt, indem er einen Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex mit einem facialen  $\text{P}_3$ -Liganden mittels des TATA-Plattformansatzes auf Gold deponiert hat.<sup>[459]</sup>

In ihren Bachelorarbeiten haben K. U. CLAUSEN<sup>[460]</sup> und I. REUTHER<sup>[341]</sup> den  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**) synthetisiert und versucht, diesen mit dem TATA-Ion (**67**) zu **79** zu verknüpfen sowie auf Gold zu deponieren (Abbildung 7.23).

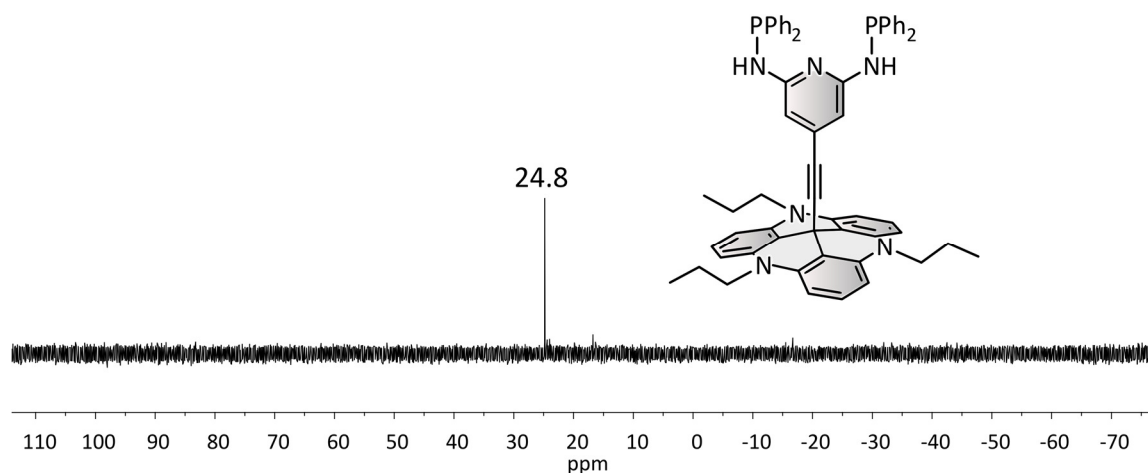


**Abbildung 7.23:** Synthese des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden (**68**) für die Deponierung auf Gold.

Für die Umsetzung zum  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden (**79**) wurde der  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Ligand (**68**) mit einem Überschuss an KOH in THF für 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach der so erfolgten Abspaltung der TMS-Schutzgruppe wurde das Octyl- bzw. Propyl-TATA- $\text{BF}_4$ -Salz (**67**· $\text{BF}_4$ ) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 6 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Die Anwendung von Ultraschall während der Reaktion war notwendig, damit das Produkt  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$  (**79**) überhaupt entsteht. So zeigte sich, dass das Refluxieren in THF mit KOH nicht zum gewünschten Produkt führte.<sup>[460]</sup> Schon während der Aufarbeitung fiel die Instabilität des erhaltenen Produktes auf. Bei säulenchromatographischer Aufreinigung an Florisil® (Magnesiumsilikat) sowohl an Luft als auch unter Sauerstoffausschluss zeigte sich durch eine Verfärbung der Lösung auf der stationären Phase, dass sich das Produkt zersetzte. Insbesondere gegenüber Licht ist die mit dem  $\text{H-PN}^3\text{P}$ -Liganden funktionalisierte TATA-Plattform **79** sehr instabil.<sup>[341]</sup> Die Verknüpfung des Pincerliganden mit der Octyl- bzw. Propyl-TATA-Plattform hat lediglich in geringen Ausbeuten funktioniert.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden (**79**) ist in Abbildung 7.24 gezeigt. Mit Hilfe von Massenspektrometrie (MALDI-MS) konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt, welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 24.8 ppm zeigt, um den gewünschten  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden (**79**) handelt. Aufgrund der Instabilität des Produktes konnte keine Auswertung

des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums stattfinden, da die Signale des Zersetzungsproduktes, das unfunktionalisierte TATA-Ion (**67**), die Produktsignale überlagern. Auch bei der Auswertung der Massenspektren fällt die Instabilität des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden (**69**) bzw. die Stabilität des TATA-Ions (**67**) auf: Der Hauptpeak im Spektrum ist dem freien TATA-Ion (**67**) zuzuordnen. Dennoch können auch die Signale des Produktes lokalisiert werden.



**Abbildung 7.24:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$  (**79**) aufgenommen in  $\text{Aceton-d}_6$ .

Der synthetisierte  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Ligand (**79**) sollte auf  $\text{Au}(111)$  deponiert werden, indem ein Goldsubstrat in eine 0.5 mM Lösung des Liganden in Toluol für 90 Minuten bei  $80^\circ\text{C}$  eingelegt wurde. Anschließend wurde die funktionalisierte Goldoberfläche mittels IRRA-Spektroskopie untersucht. Es konnten ligandenspezifische Banden identifiziert werden, die auf eine senkrechte Orientierung des Liganden **79** zur Oberfläche hindeuten. Diese Banden wiesen eine geringe Intensität auf, was entweder auf eine Ausbildung einer Submonolage oder auf die Instabilität des Produktes **79** hindeutet.<sup>[341]</sup> Mit diesem funktionalisierten Substrat wurde eine on-surface metalation durchgeführt. Hierfür wurde die Goldoberfläche in eine Lösung des *in situ* generierten Präkursors  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  in Acetonitril für 15 h unter leichtem Rühren eingelegt. Die IRRA-spektroskopische Messung zeigte, dass diese Metallierung auf der Oberfläche nicht funktioniert hat, da keine CO-Banden erkennbar waren. Auch die zuvor existenten Banden des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ -Liganden@ $\text{Au}(111)$  (**79**@ $\text{Au}(111)$ ) konnten auf der Oberfläche nicht mehr identifiziert werden.<sup>[341]</sup> Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass der Ligand  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}}$ @ $\text{Au}(111)$  (**79**@ $\text{Au}(111)$ ) während der langen Einlegezeit des Goldsubstrats in der Lösung wiederum desorbierte.

Eine mögliche Fehlerquelle für die schlechte Umsetzung des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**) mit dem TATA-Ion (**67**) sind die sekundären Amine. Durch die Verwendung eines Überschusses an KOH, welches zum Abspalten der TMS-Schutzgruppe benötigt wird, können die sekundären Amine deprotoniert werden, was zu einer Instabilität des Liganden **68** bzw. **79** führt. Dass das Aminproton abgespalten

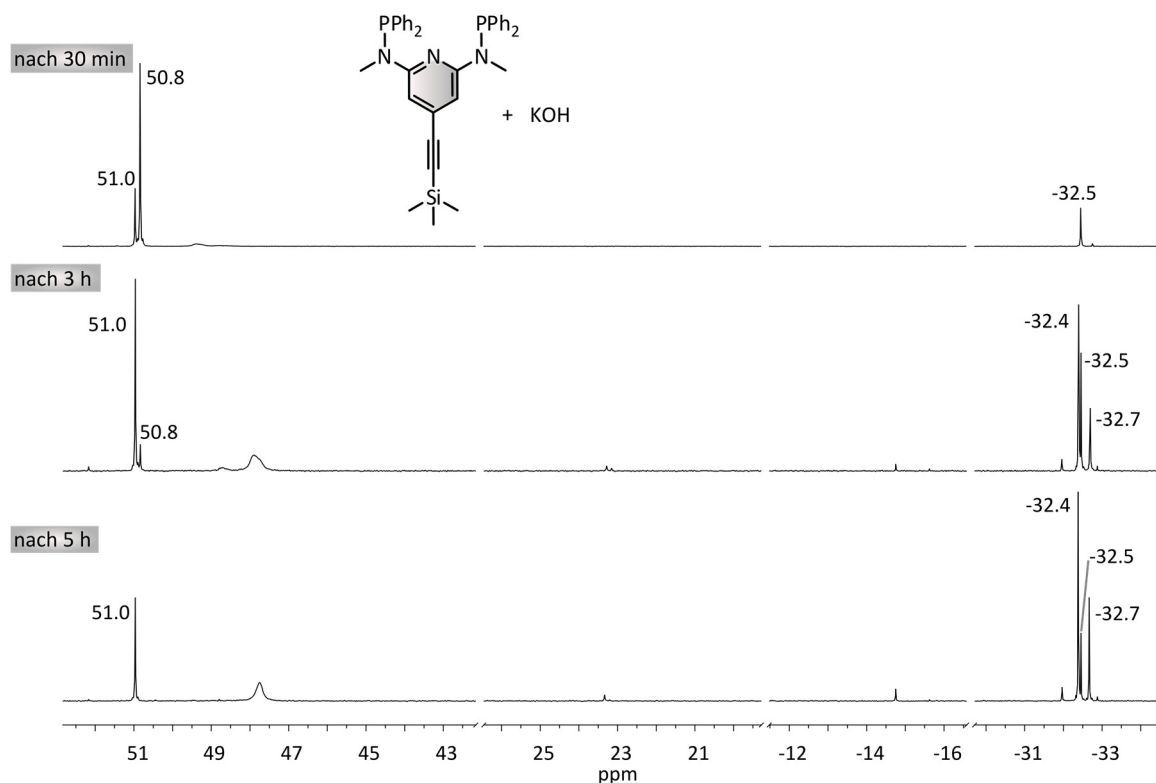
werden kann, konnten bereits KIRCHNER *et al.* zeigen: Durch die Aufreinigung des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. durch die Umsetzung des Komplexes mit Natriumamalgam können die Amine deprotoniert werden. KIRCHNER *et al.* konnten jedoch zeigen, dass diese Abspaltung der Protonen reversibel ist.<sup>[265,339]</sup> Aufgrund der Labilität von funktionalisierten TATA-Verbindungen gegenüber Protonen können die Amine des H-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>-Liganden (**79**) jedoch nicht wieder protoniert werden (s. o.).

Da die zuvor beschriebene Umsetzung des H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**68**) mit dem TATA-Ion (**67**) nicht eindeutig erfolgreich war, wurde versucht, den entsprechenden Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex mit dem Liganden **68**, [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**78**), mit der TATA-Plattform (**67**) zu verknüpfen. Allerdings verliefen auch hier erste Ansätze erfolglos. Die Ultraschallsynthese zum Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)] (**80**) brachte nicht das gewünschte Produkt hervor. Vielmehr zeigte sich anhand von <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass sich der Komplex **78** zersetzt hat. Auch das Refluxieren des [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)]-Komplexes (**78**) und Propyl-TATA·BF<sub>4</sub> (**67**·BF<sub>4</sub>) mit KOH in THF blieb erfolglos.<sup>[341]</sup> Ein möglicher Grund für das Ausbleiben der Reaktion ist auch in diesem Fall die Deprotonierung der sekundären Amine.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, wurde der Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**), welcher eine Methylgruppe an den beiden Aminen enthält, hergestellt (Kapitel 7.1). Um diesen Liganden mit der Octyl-TATA-Plattform (**67**) zu verknüpfen, wurde analog wie im Fall des H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**68**) vorgegangen. Der Ligand **69** wurde mit einem 10-fachen Überschuss an KOH für 15 Minuten unter Ultraschall gerührt, anschließend mit Octyl-TATA·BF<sub>4</sub> (**67**·BF<sub>4</sub>) versetzt und für 6 h bei 0 °C mit einem Ultraschallfinger behandelt. Es konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Florisil<sup>®</sup> an Luft ein farbloser Feststoff erhalten werden, der sich allerdings sehr schnell rosa verfärbte. Diese Beobachtung bestätigt, dass es sich um eine funktionalisierte TATA-Spezies handelt, die allerdings sehr instabil ist. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes kann ein Hauptsignal bei 51.5 ppm beobachtet werden. Dieses Signal (Singulett) wird von zwei weiteren, weniger intensiven Signalen (Singulets) bei 52.0 ppm und 51.0 ppm begleitet. Das Singulett bei 51.5 ppm könnte dem gewünschten Liganden Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub> (**81**) zugeordnet werden. Allerdings kann das Auftreten der anderen beiden Signale nicht erklärt werden. Durch die Instabilität des Produktes konnte keine weitere Charakterisierung stattfinden. Da auch die Verknüpfung des methylierten Liganden Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**) mit der TATA-Plattform (**67**) auf diese Weise nicht erfolgreich war, konnten die Protonen an den Aminfunktionen des Liganden nicht die einzige Fehlerquelle während dieser Verknüpfungsreaktion darstellen.

Um die eigentliche Fehlerquelle während der Reaktion des Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**) mit dem Octyl-TATA·BF<sub>4</sub>-Salz (**67**·BF<sub>4</sub>) zu identifizieren, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Lö-

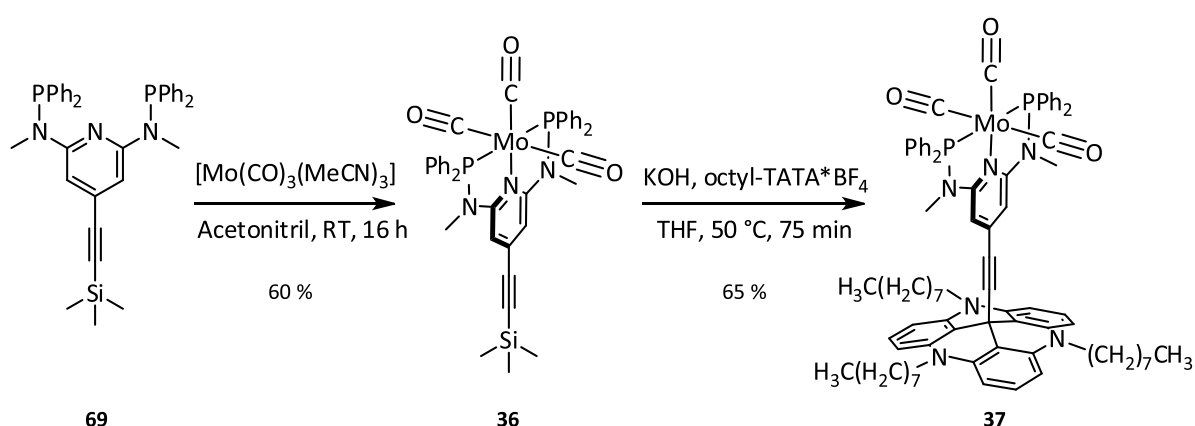
sung des  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**69**) mit KOH in THF durchgeführt. Die zeitabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 7.25 gezeigt. Bereits nach 30 Minuten wird deutlich, dass sich der Ligand **69** in der Anwesenheit von KOH zersetzt, sodass ein neues Signal bei -32.5 ppm erscheint. Die Lage dieses Singulettts im negativen Bereich gibt einen Hinweis darauf, dass die N-P-Bindung durch das KOH gespalten wird und eine ungebundene Diphenylphosphinspezies vorliegt.<sup>[348]</sup> Zusätzlich zu dem Signal bei -32.5 ppm kann ein weiteres Singulett bei 51.0 ppm beobachtet werden, was wiederum auf eine andere Phosphorspezies als den Liganden **69** hindeutet. Mit zunehmender Reaktionszeit nehmen auch die Zersetzungsprodukte zu, sodass nach fünf Stunden drei Signale um -32.5 ppm lokalisiert sind. Das Singulett bei 50.8 ppm, welches dem Edukt **69** zugeordnet ist, ist nach dieser Zeit nicht mehr zu erkennen. In diesem Bereich im Spektrum ist nur das Singulett bei 51.0 ppm vorhanden. Auch die Umsetzung des  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**68**) mit KOH in THF führt zu einer Zersetzung des Liganden.



**Abbildung 7.25:** Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{THF-d}_8$ ) der Reaktion von  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$  (**69**) mit einem 10-fachen Überschuss an KOH nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Das Signal bei 50.8 ppm ist dem  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**69**) zuzuordnen.

Diese NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen, dass sowohl der  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Ligand (**69**) als auch der  $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Ligand (**68**) in der Anwesenheit von KOH nicht stabil sind.

Es gibt zwei Möglichkeiten, dieses Problem der Zersetzung zu umgehen. Zum einen kann der Ligand **69** z. B. mittels  $K_2CO_3$  zunächst entschützt und als  $Me-PN^3P_H$  (**82**) isoliert werden (Synthese 9.6.10). Mit Hilfe von  $n-BuLi$  kann das Alkin anschließend deprotoniert und mit der TATA-Plattform (**67**) umgesetzt werden.<sup>[407]</sup> Zum anderen kann der  $Me-PN^3P^H$ -Pincerligand (**69**) vor der Verknüpfung mit der Plattform an Molybdän(0) koordiniert werden, sodass der erhaltene  $Mo(0)$ -Tricarbonylkomplex **36** mit dem TATA-Ion (**67**) reagieren kann. Der Vorteil an diesem Syntheseweg ist, dass die Phosphin-gruppen durch die Koordination an das Metallzentrum geschützt sind, sodass eine Zersetzung des Liganden womöglich verhindert wird. Weiterhin wird eine on-surface metalation umgangen, die wiederum einige Probleme mit sich bringen kann (s. o.). Diese Reaktionsfolge ist in Abbildung 7.26 gezeigt.



**Abbildung 7.26:** Koordination von  $Me-PN^3P_{TMS}$ -Ligand (**69**) an den in situ hergestellten Präkursor  $[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$  und Verknüpfung mit der Octyl-TATA-Plattform.

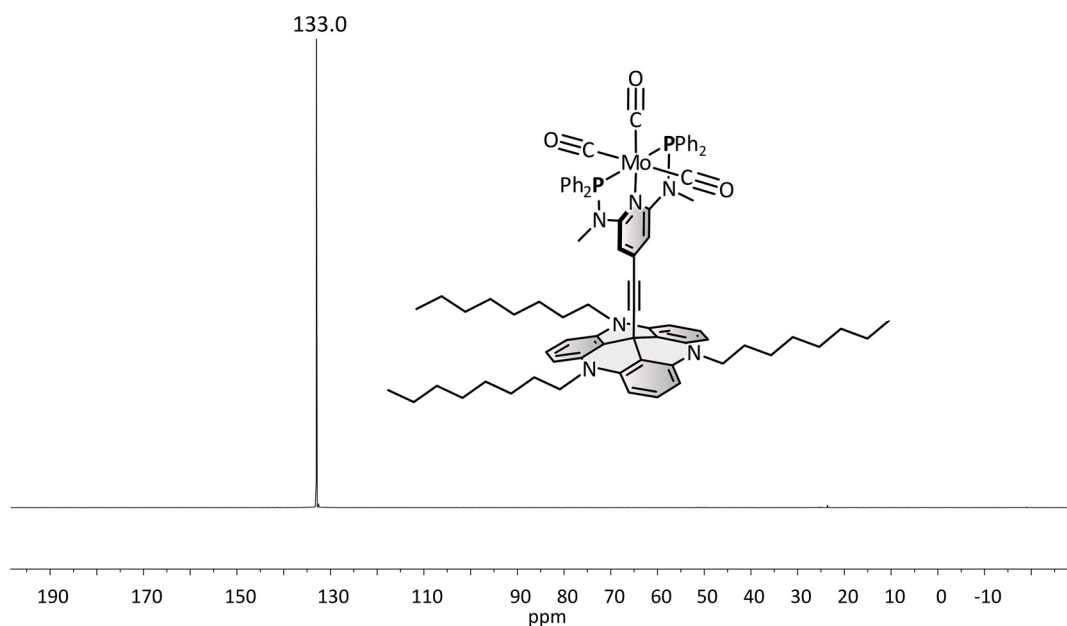
Der  $Me-PN^3P_{TMS}$ -Ligand (**69**) wurde zunächst an ein  $Mo(0)$ -Metallzentrum koordiniert (Kapitel 7.2). Da die Umsetzung von  $[Mo(CO)_3(H-PN^3P_{TMS})]$  (**78**) mit der TATA-Plattform (**67**) unter dem Einsatz von Ultraschall nicht erfolgreich war (s. o.), wurde im folgenden Reaktionsverlauf auf die Behandlung mit Ultraschall verzichtet. Die TMS-Schutzgruppe des Komplexes **36** wurde unter Stickstoffatmosphäre abgespalten, indem der  $[Mo(CO)_3(Me-PN^3P_{TMS})]$  Komplex (**36**) mit einem 6-fachen Überschuss an KOH in THF bei Raumtemperatur gerührt wurde. Eine vollständige Entschützung konnte mittels Dünnschichtchromatographie (neutrales  $Al_2O_3$ , Cyclohexan:Ethylacetat = 6:1,  $R_f$ -Wert = 0.42) bestätigt werden. Es ist darauf zu achten, dass diese Reaktion in ausreichend THF und lediglich bei Raumtemperatur durchgeführt wird, da ansonsten Nebenprodukte entstehen, die mittels Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden können. Für das Abspalten der TMS-Gruppe von 100 mg (128  $\mu$ mol) des Komplexes **36** werden ca. 50 mL THF benötigt. Anschließend wurde Octyl-TATA- $BF_4$  (**67· $BF_4$ ) mit THF zu dem entschützten Komplex **36** gegeben. Auch für diese Reaktion ist es wichtig, dass das Verhältnis von Lösungsmittel zu Reaktanden groß ist (60 mL THF auf 128  $\mu$ mol Komplex), da so ausreichend Octyl-TATA- $BF_4$  (**67· $BF_4$ ) gelöst vorliegt. Ab diesem Zeitpunkt wurde eine direkte****

Einstrahlung von Licht vermieden, um sicherzustellen, dass die funktionalisierte TATA-Plattform intakt bleibt (s. o.). Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 75 Minuten gerührt, wobei der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cyclohexan:Ethylacetat = 6:1,  $R_f$ -Wert = 0.64) kontrolliert wurde. So wird deutlich, dass keine 100%ige Umsetzung der Edukte stattfindet, da sich ab diesem Zeitpunkt das Verhältnis von Produkt zu Edukt nicht mehr ändert. Um anschließend nicht umgesetztes  $\text{TATA}\cdot\text{BF}_4$ -Salz (**67**· $\text{BF}_4$ ) und überschüssiges KOH abzutrennen, wurde die Suspension (60 mL) über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Ohne diese Filtration erhöht sich die KOH-Konzentration während des Entferns des Lösungsmittels, was zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten führt. Diese Annahme konnte ebenfalls mittels Dünnschichtchromatographie bestätigt werden. So zeigte sich, dass bei einer fehlenden Filtration über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein zusätzlicher Spot auf der DC-Karte beobachtet werden konnte, der sich unter Einstrahlung von UV-Licht sehr schnell zersetzte. Nachdem danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Rohprodukt an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an Luft säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan: Ethylacetat = 95:1). Das gelb-orangefarbene Produkt  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**), welches als erste Fraktion erhalten wurde, wurde zwar unter Stickstoffatmosphäre und unter Lichtausschluss gelagert, wies jedoch eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Licht auf. Der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ -Komplex (**37**) wurde anschließend im Festkörper und in Lösung charakterisiert. Eine identische Reaktionsführung bei der Umsetzung des unmethylierten  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplexes (**78**) mit Octyl-TATA· $\text{BF}_4$  (**67**· $\text{BF}_4$ ) brachte kein Produkt hervor. Dieses Resultat verdeutlicht, dass eine Methylierung der sekundären Amine notwendig war, um einen Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex mit einem  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Pincerliganden (**69**) mit der TATA-Plattform (**67**) zu verknüpfen.

Da dieser Syntheseweg erfolgreich war, wurde die Funktionalisierung der TATA-Plattform mit dem Liganden  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{H}}$  (**82**), der durch die Reaktion von  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$  (**69**) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten wurde, nicht weiter verfolgt.

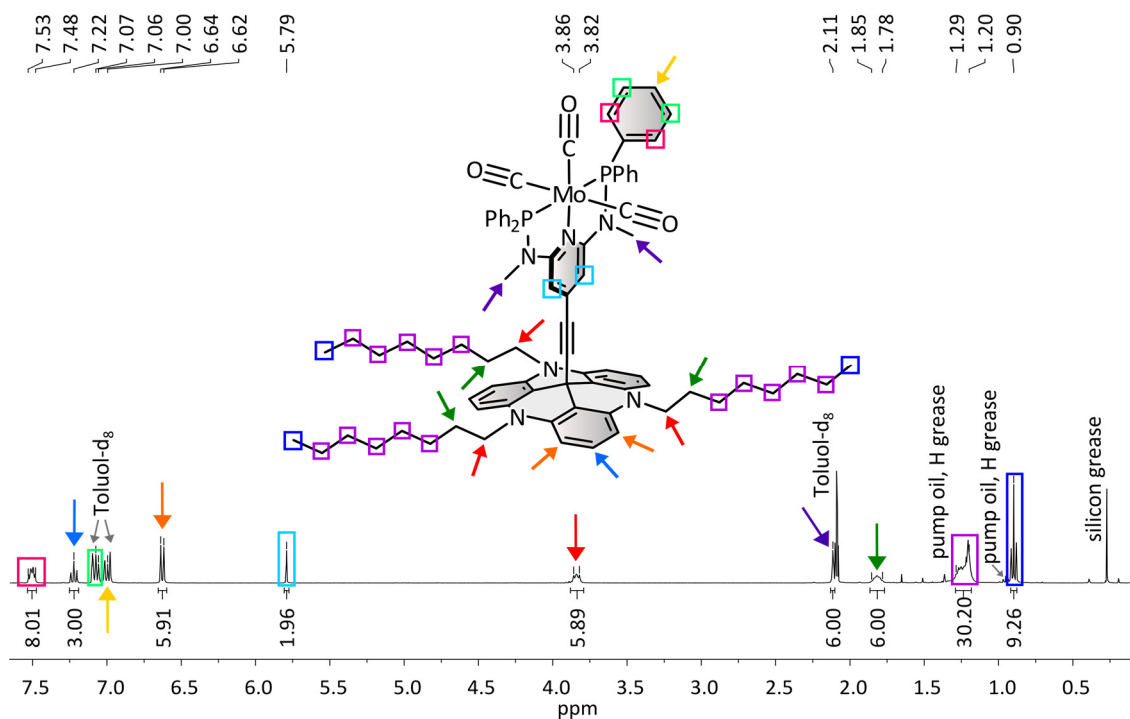
### 7.3.2. NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$

Der neue Komplex mit der TATA-Plattform  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) wurde zunächst in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Aufnahme der Spektren erfolgte aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Produktes und der Sensibilität gegenüber chlorierten und protischen Lösungsmitteln in Toluol- $d_8$ . Im aromatischen Bereich im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum kommt es folglich zur Überlagerung der Produktsignale mit denen des Lösungsmittels. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie und der Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektrums konnten dennoch alle Signale zugeordnet werden (Abbildung 7.29). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 133.0 ppm erkennbar, welches den äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kernen des  $\text{Me-PN}^3\text{P}$ -Liganden zugeordnet ist (Abbildung 7.27).



**Abbildung 7.27:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**).

Die Verknüpfung mit der Octyl-TATA-Plattform hat keine Auswirkung auf die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne. Sowohl im Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) ( $\text{CDCl}_3$ ) als auch in  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) ( $\text{Toluol-d}_8$ ) ist das Signal der Phosphorkerne bei 133.0 ppm lokalisiert (Abbildung 7.16 und Abbildung 7.27). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) ist in Abbildung 7.28 gezeigt.



**Abbildung 7.28:**  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**).



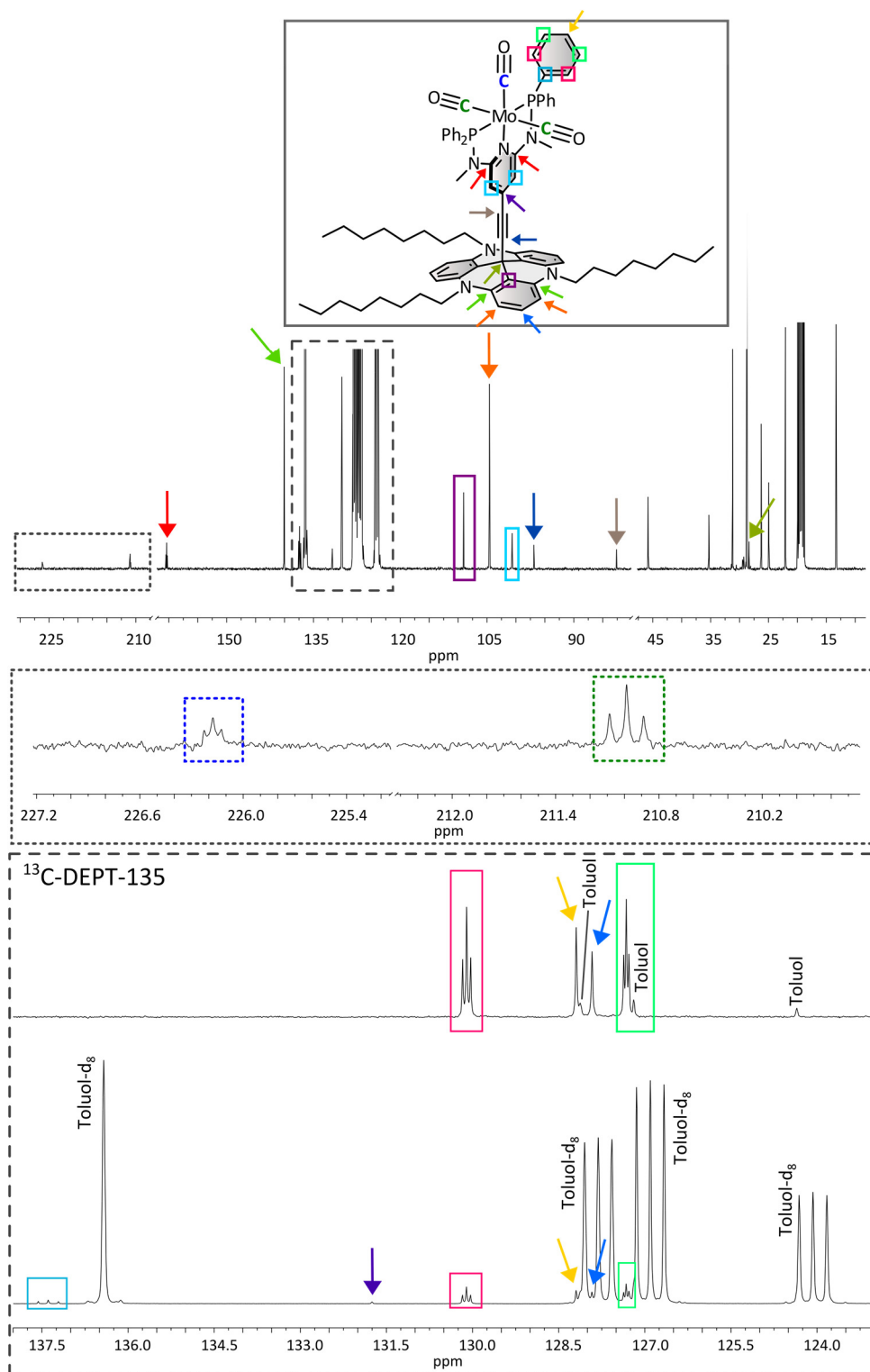
Im aromatischen Bereich überlagern die Toluol- $\text{d}_8$ -Signale zum Teil die Peaks der *meta*- $^1\text{H}$ - und *para*- $^1\text{H}$ -Kerne, sodass die jeweiligen Integrale nicht eingezeichnet sind. Im vorderen Bereich des Spektrums fällt auf, dass Verunreinigungen von Pumpenöl, H-Fett und Silikonfett vorhanden sind,<sup>[461]</sup> die zum Teil mit den Signalen der Alkylprotonen überlagern.

Die Signale der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der CO-Liganden sind bei 227.2 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^2J_{\text{CP}}$  von 5.0 Hz (*trans*-CO) und bei 212.0 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^2J_{\text{CP}}$  von 9.9 Hz (*cis*-CO) lokalisiert. Wiederum ist die Kopplungskonstante der *cis*-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kerne der CO-Liganden mit den Phosphorkernen aufgrund einer besseren Überlappung der Mo-Orbitale mit den entsprechenden p-Orbitalen der P- und  $\text{C}_{\text{cis}}$ -Atome in der äquatorialen Ebene doppelt so groß wie die des *trans*-ständigen  $^{13}\text{C}$ -Kerns des CO-Liganden mit den Phosphorkernen (s. o.).<sup>[439]</sup> Die Resonanzen der aromatischen  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Phenylringe bzw. des Pyridinrings des Liganden und der TATA-Plattform sind im Bereich von 161.4 ppm bis 101.7 ppm zu erkennen (roter Pfeil bis blauer Pfeil in Abbildung 7.29). Wiederum fällt in diesem Bereich auf, dass einige Signale den X-Teil eines ABX-Spektrums ausbilden und eine triplettartige Struktur ergeben. Gemäß dem in Kapitel 7.2.5 vorgestellten Verfahren wird in der folgenden Tabelle 7.9 eine Abschätzung für die Kopplungskonstanten zwischen den Phenyl- $^{13}\text{C}$ -Kernen des Liganden und den beiden Phosphorkernen gegeben. Zunächst wird wiederum angenommen, dass die Kopplung der beiden Phosphorkerne untereinander ausreichend groß ist ( $\approx 100$  Hz).<sup>[92,160,163,168,172]</sup>

**Tabelle 7.9:** Ermittelte Kopplungskonstanten zwischen den Phenyl- $^{13}\text{C}$ - und den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen. Die Angaben in Klammern sind die zugehörigen Arten der Kopplungen.

Zuordnung	$(J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}})/\text{Hz}$	$J_{\text{AX}}/\text{Hz}$	$J_{\text{BX}}/\text{Hz}$	$J_{\text{AX}}+J_{\text{BX}}$ (Signal 2) 35.3
138.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ )	35.3	30.0 ( $^1J$ )	5.3 ( $^3J$ )	1
131.1 ( $\text{C}_{\text{ortho}}$ )	14.2	12.0 ( $^2J$ )	2.2 ( $^4J$ )	0.40
128.3 ( $\text{C}_{\text{meta}}$ )	9.2	7.8 ( $^3J$ )	1.4 ( $^5J$ )	0.26

Die Angaben beruhen erneut auf den Annahmen, dass die Phosphor-Phosphor-Kopplung  $J_{\text{AB}} = 100$  Hz und die Kopplung zwischen dem  $^{13}\text{C}_{\text{ipso}}$ - und dem benachbarten  $^{31}\text{P}$ -Kern  $^1J_{\text{AX}} = 30$  Hz sind (Kapitel 7.2.5). Folglich sind die angegebenen Kopplungskonstanten lediglich Richtwerte, die dennoch mit den ermittelten Kopplungskonstanten der Komplexe  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) verglichen werden können. Die Signale der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Octylketten der TATA-Plattform sowie das Signal für die Methylgruppe am Me-PN $^3$ P-Liganden sind im Bereich von 46.8 ppm bis 14.3 ppm zu erkennen. Hervorzuheben ist das Singulett des zentralen  $^{13}\text{C}$ -Kerns der TATA-Plattform, welches als wenig intensives Signal bei 29.4 ppm zu erkennen ist. Eine derartige chemische Verschiebung dieses zentralen  $^{13}\text{C}$ -Kerns ist typisch für eine funktionalisierte TATA-Plattform.<sup>[188,189,416]</sup>

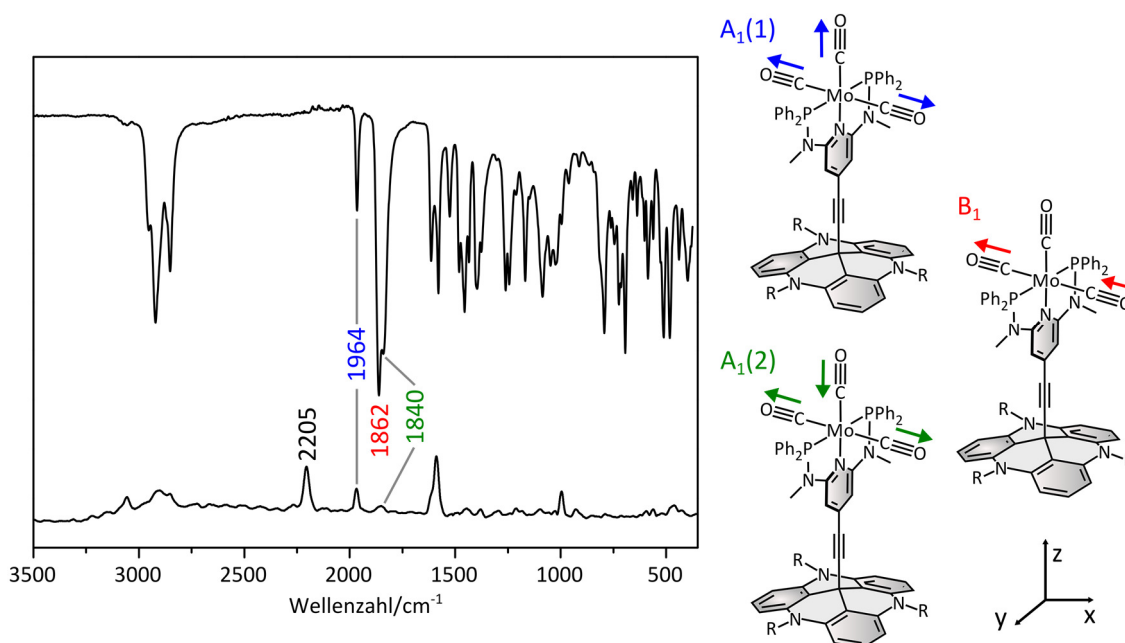


**Abbildung 7.29:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (37). Vergrößert dargestellt sind die CO-Region (gepunkteter Kasten) und die Region der aromatischen  $^{13}\text{C}$ -Kerne (gestrichelter Kasten). Gestrichelt: Im oberen Teil ist das  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektrum gezeigt. Im vorderen Bereich des Spektrums werden wenig intensive Signale sichtbar, die Pumpenöl, H-Fett und Silikonfett zugeordnet werden.<sup>[461]</sup>

Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verknüpfung des  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplexes (**36**) mit der TATA-Plattform erfolgreich war, sodass das Produkt  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) sauber erhalten wurde.

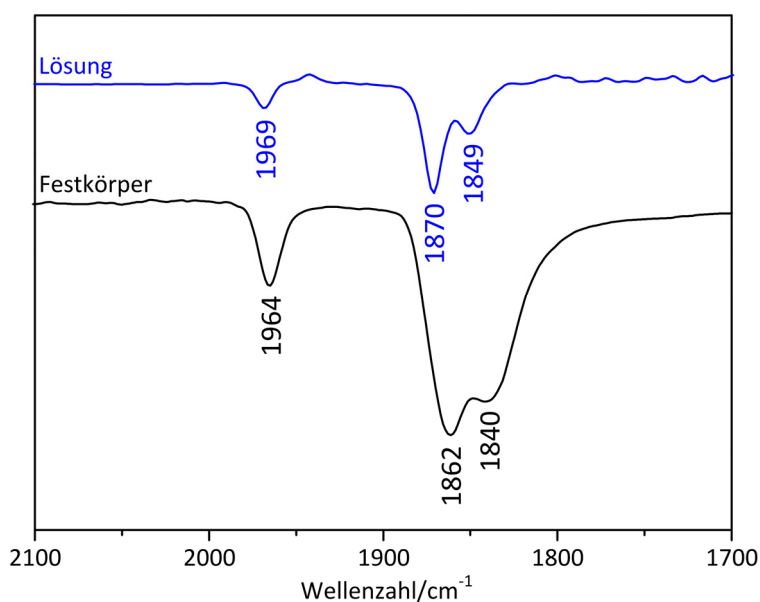
### 7.3.3. Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$

Der neue Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) wurde schwingungsspektroskopisch im Festkörper und in Lösung untersucht. Das Festkörper-IR- und das Raman-Spektrum sind in Abbildung 7.30 gezeigt. Die Schwingung der C-C-Dreifachbindung ist aufgrund ihrer Symmetrie lediglich im Raman-Spektrum bei  $2205\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Wie bereits für den Komplex ohne TATA-Plattform  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**36**) beobachtet wurde, sind im IR-Spektrum die drei erwarteten CO-Schwingungsbanden lokalisiert (Abbildung 7.30). Die erste  $A_1$ -Schwingung ( $A_1(1)$ ), die totalsymmetrische Schwingung der drei CO-Liganden, ist sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum bei  $1964\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die antisymmetrische Schwingung der äquatorialen CO-Liganden ist im IR-Spektrum als intensive Bande bei  $1862\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese  $B_1$ -Schwingung überlagert im Raman-Spektrum mit der zweiten  $A_1$ -Schwingung ( $A_1(2)$ ), sodass eine breite, aber schwache Bande erkannt werden kann. Diese dritte CO-Schwingungskombination, die  $A_1(2)$ -Schwingung, ist im IR-Spektrum als intensive Bande bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert.



**Abbildung 7.30:** Oben: Festkörper-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**). Unten: Raman-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 15 multipliziert. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde das Raman-Spektrum geglättet (Programm: Origin, Methode: Savitzky-Golay, Polynomielle Ordnung: 3). Die jeweiligen Carbonylschwingungen sind farbig gekennzeichnet. Rechts: Schematische Darstellung der drei verschiedenen CO-Schwingungen. R = Octyl.

Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) wurde darüber hinaus schwingungsspektroskopisch in einer Toluollösung untersucht (Abbildung 7.31).



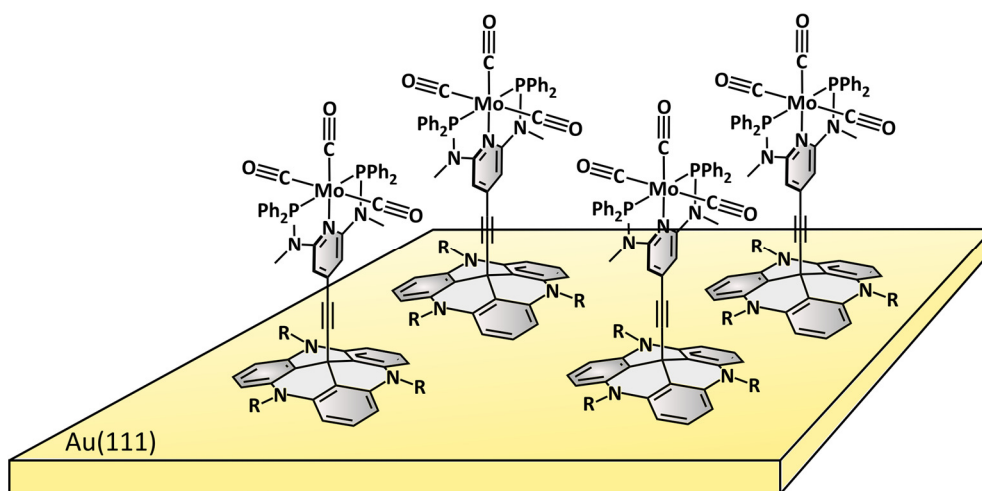
**Abbildung 7.31:** Oben: CO-Region im Flüssig-IR von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) aufgenommen in Toluol. Unten: CO-Region im Festkörper-IR von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**).

Die Bandenstruktur im Flüssig- und Festkörper-IR-Spektrum ist sehr ähnlich. Die  $A_1$ -Schwingung weist die geringste und die  $B_1$ -Schwingung die höchste Intensität auf. Es wird deutlich, dass alle drei Banden in Lösung geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, was auf eine mögliche Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen ist. Dieses Verhalten konnte auch beim Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**) im Vergleich des Festkörper- und des Flüssig-Infrarotspektrums in Toluol beobachtet werden (Abbildung 7.12).

## 7.4. Fixierung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ auf $\text{Au}(111)$ und Oberflächenspektroskopie

Nachdem der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) in Lösung und im Festkörper mittels IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert wurde, sollte das Molekül **37** auf einer Gold(111)-Oberfläche deponiert werden und mit Hilfe verschiedener Oberflächenspektroskopie-Methoden untersucht werden. Besonders der Einfluss des metallischen Substrats auf die Aktivierung der CO-Liganden war hierbei von Interesse. Aus diesem Grund sollte der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)) mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) charakterisiert werden.

Es wurden verschiedene Präparationsbedingungen getestet, um das Molekül **37** auf der Goldoberfläche zu deponieren (Abbildung 7.32). Hierbei wurde eine ca. 0.5 mM Lösung von **37** in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Aceton, THF) hergestellt und ein Goldsubstrat eingelegt. Das Goldsubstrat wurde zuvor mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt, um eventuelle Verunreinigungen auf der Oberfläche zu eliminieren. Auch die verwendeten Glasgeräte wurden speziell gereinigt, sodass keine Verunreinigungen auf die Oberfläche gelangen, die die Qualität der (IRRAS-)Messungen negativ beeinflussen.



**Abbildung 7.32:** Schematische Darstellung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)).

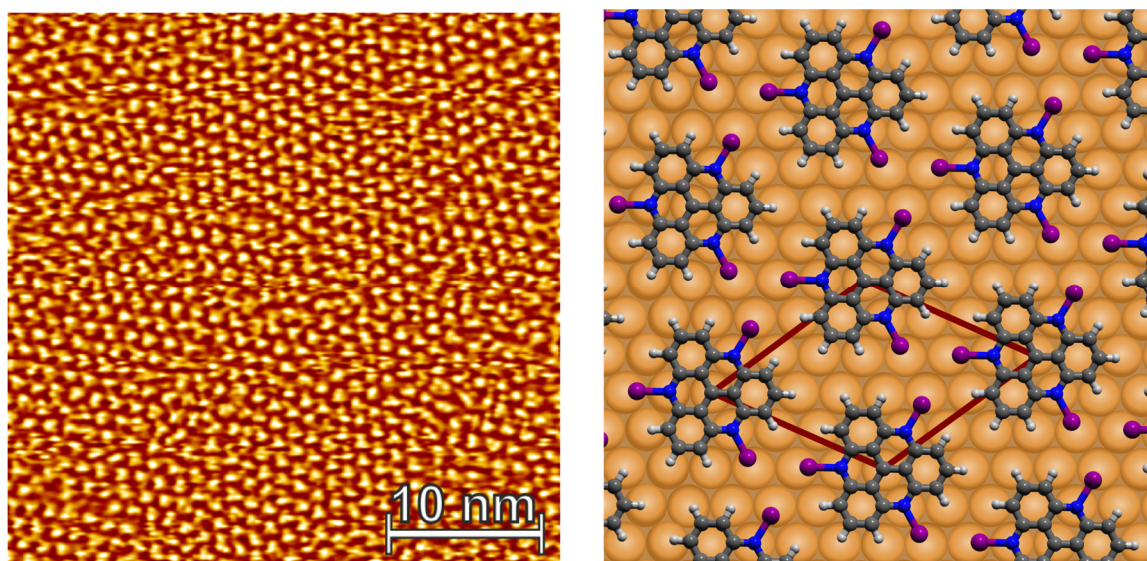
Zunächst wurden die Einlegezeit und die Temperatur der Lösung variiert. Zusätzlich wurde überprüft, ob die Präparation der Goldoberfläche mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) unter Inertgas-Bedingungen stattfinden muss. Für speziell diese Versuche der Oberflächenpräparation wurde eine Glovebox verwendet, die aufgrund des möglichen lichtempfindlichen Charakters von **37** vollständig verdunkelt wurde. Die Qualität der entsprechenden funktionalisierten Oberfläche wurde anschließend

anhand eines IRRA-Spektrums untersucht. Es stellte sich heraus, dass die besten Ergebnisse mit Toluol bei Raumtemperatur und einer kurzen Einlegezeit von 5-10 Minuten erhalten wurden. Des Weiteren zeigte sich, dass der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) in Lösung und im Festkörper für eine gewisse Zeit an Luft und gegenüber Licht stabil ist (s. o.). So konnte die Präparation der Goldoberfläche an Luft stattfinden, wobei dennoch darauf geachtet wurde, dass diese unter Lichtausschluss durchgeführt wurde. Das Goldsubstrat wurde anschließend mit sehr wenig Toluol gewaschen, da der Komplex **37** aufgrund der guten Löslichkeit in Toluol ansonsten wieder von der Goldoberfläche desorbierte. Die funktionalisierte Oberfläche wurde im Stickstoffstrom getrocknet und mittels IRRA-Spektroskopie untersucht.

Die STM-Aufnahmen sowie die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden an mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) funktionalisierten Gold(111)-Einkristallen durchgeführt, wobei die Präparationsbedingungen den zuvor beschriebenen entsprechen. Die Ausbildung geordneter Monolagen sowie die strukturelle Integrität des Komplexes **37** auf der Oberfläche sollte mit diesen Methoden bestätigt werden.

#### 7.4.1. STM-Messungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$

Um den Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) mittels STM zu untersuchen, wurde **37** auf einer Au(111)-Oberfläche deponiert. Hierfür wurde, wie oben beschrieben, in eine Toluollösung des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) (0.5 mM) ein Gold(111)-Einkristall für 5-10 Minuten bei Raumtemperatur eingelegt, mit wenig Toluol gewaschen und unter einem leichten  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet. Die STM-Messung wurde von T. RUSCH aus dem Arbeitskreis von O. M. MAGNUSSEN im Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt. Die Messungen erfolgten an Luft und bei Raumtemperatur im Constant-Current-Modus. Eine erhaltene STM-Aufnahme ist in Abbildung 7.33 gezeigt. Die TATA-Plattformen der einzelnen Moleküle werden in der STM-Aufnahme als helle Dreiecke erkennbar (Abbildung 7.33, links), deren Orientierung sich innerhalb einer Domäne ändern kann. Auf der Gold(111)-Oberfläche bilden sich hochgeordnete hexagonale Monolagen des Moleküls **37** mit einer  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur und einem intermolekularen Abstand (Gitterkonstante) von  $1.25 \pm 0.05$  nm aus. Eine derartige Überstruktur und die damit zusammenhängende Gitterkonstante sind für funktionalisierte Octyl-TATA-Plattformen bekannt.<sup>[409,417,418]</sup> Folglich kann bestätigt werden, dass der intermolekulare Abstand lediglich durch die Octylketten der TATA-Plattform und nicht durch den sterischen Anspruch des Molybdänkomplexes auf der Plattform bestimmt wird.<sup>[417]</sup> Mit Hilfe der STM-Messung konnte bestätigt werden, dass es sich um hochgeordnete Monolagen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) auf Gold handelt. Die gewählten Präparationsbedingungen sind somit geeignet, um das Molekül **37** in definierten Adsorbatschichten auf der Oberfläche zu fixieren.



**Abbildung 7.33:** Links: STM-Aufnahme von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) (35·35) nm<sup>2</sup> im Constant-Current-Modus. Rechts: Schematische Darstellung von **37** auf einer Gold(111)-Oberfläche. In violett sind schematisch die Octylketten der TATA-Plattform dargestellt. Rot:  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur.

#### 7.4.2. XPS-Messungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$

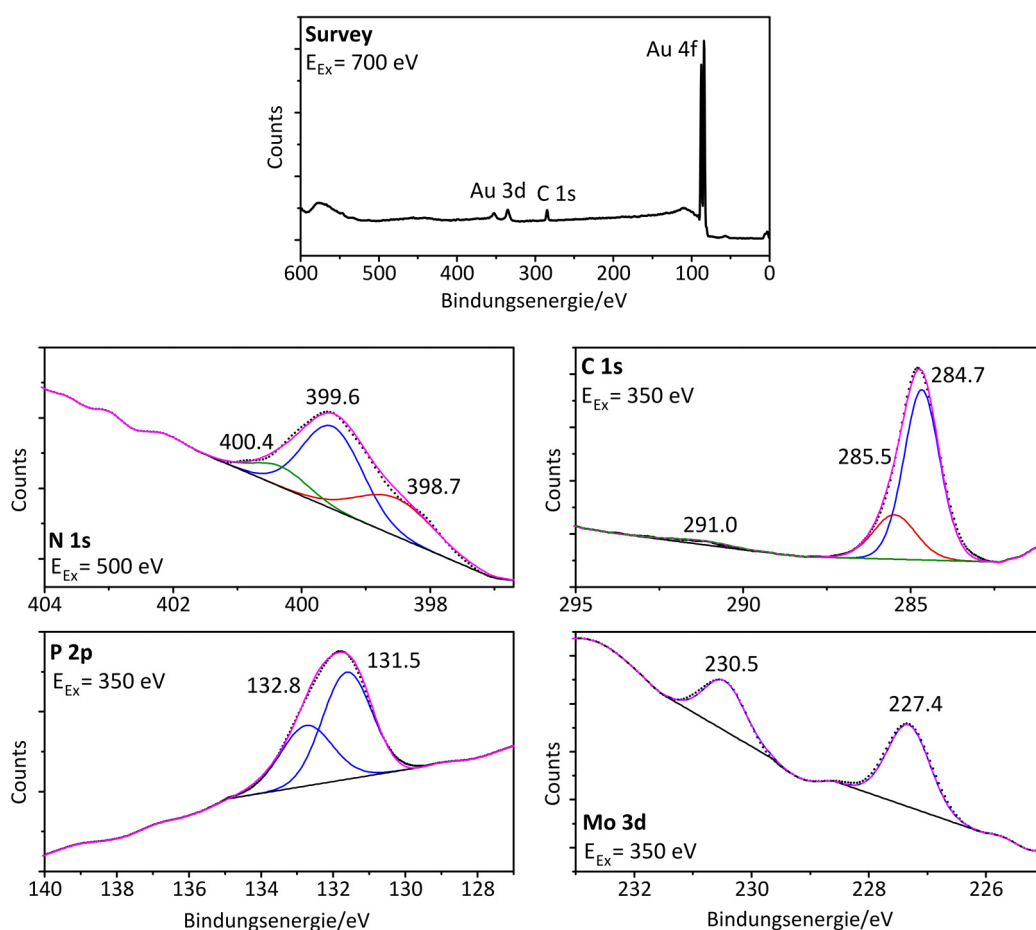
Die XPS-Messungen des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  auf Gold (**37**@Au(111)) wurden am Elektronenspeicherring BESSY II am Helmholtz-Zentrum in Berlin durchgeführt. Um das Molekül **37** auf der Oberfläche zu deponieren, wurde ein Goldeinkristall in eine Lösung des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) in Toluol für 5-10 Minuten eingelegt. Alle anschließend gemessenen XP-Spektren wurden bezüglich ihrer Energie korrigiert, wobei die Au 4f<sub>7/2</sub> Linie, die bei einer Bindungsenergie von 84.0 eV lokalisiert ist, als Referenz diente. Die quantitative Auswertung der XP-Spektren erfolgte mit dem Programm CASA XPS und wurde von A. SCHLIMM durchgeführt (Tabelle 7.10).

**Tabelle 7.10:** Fitting Parameter für die XP-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)).

Komponente	Signal	Bindungsenergie/eV	Bereich/%	Halbwertsbreite
Hauptkomp. (C-C)	C 1s	284.7	74	1.3
Nebenkomp. (C-N/P)	C 1s	285.5	23	1.4
CO-Liganden	C 1s	291.0	3	2.0
TATA	N 1s	399.6	53	1.1
Pyridin	N 1s	400.4	33	1.3
Amin	N 1s	398.7	14	1.1
Phosphin	P 2p	131.5/132.8	100	1.6
Molybdän	Mo 3d	227.4/230.5	100	0.8



Die gemessenen XP-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)) sind in Abbildung 7.34 gezeigt. Aufgrund des Verhältnisses der Intensitäten des Au 3d- (335.0 eV und 352.5 eV) zu dem C 1s-Signal (284.5 eV) (Survey-Spektrum, Abbildung 7.34) kann wiederum davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Monolage von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  auf Gold (**37**@Au(111)) handelt.<sup>[462]</sup> Die beiden intensivsten Linien bei 84.0 eV und 87.5 eV sind der Au 4f-Emission zuzuordnen. Die hochauflösten XP-Spektren in den entsprechenden Regionen lassen sowohl eine qualitative als auch quantitative Analyse der jeweiligen Spezies zu. Im N 1s-Spektrum können drei Singulets im Hauptsignal lokalisiert werden, die den drei vorhandenen Stickstoffspezies zugeordnet werden können. Das intensivste Signal bei 399.6 eV (Abbildung 7.34, N 1s, blaue Linie) resultiert aus den Stickstoffatomen der TATA-Plattform. Das Signal bei höheren Bindungsenergien, bei 400.4 eV, ist dem Pyridinstickstoff zuzuordnen (Abbildung 7.34, N 1s, grüne Linie). Die Amine des Pincerliganden werden als Singulett bei 398.7 eV erkennbar. Die drei Signale weisen ein Intensitätsverhältnis von 50:33:17 ( $\text{N}_{\text{TATA}}:\text{N}_{\text{Amin}}:\text{N}_{\text{Pyridin}}$ ) auf, welches dem berechneten Wert der elementaren Zusammensetzung entspricht.



**Abbildung 7.34:** Oben: Survey-Spektrum einer Monolage von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)). Unten: XP-Spektren einer Monolage von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)).



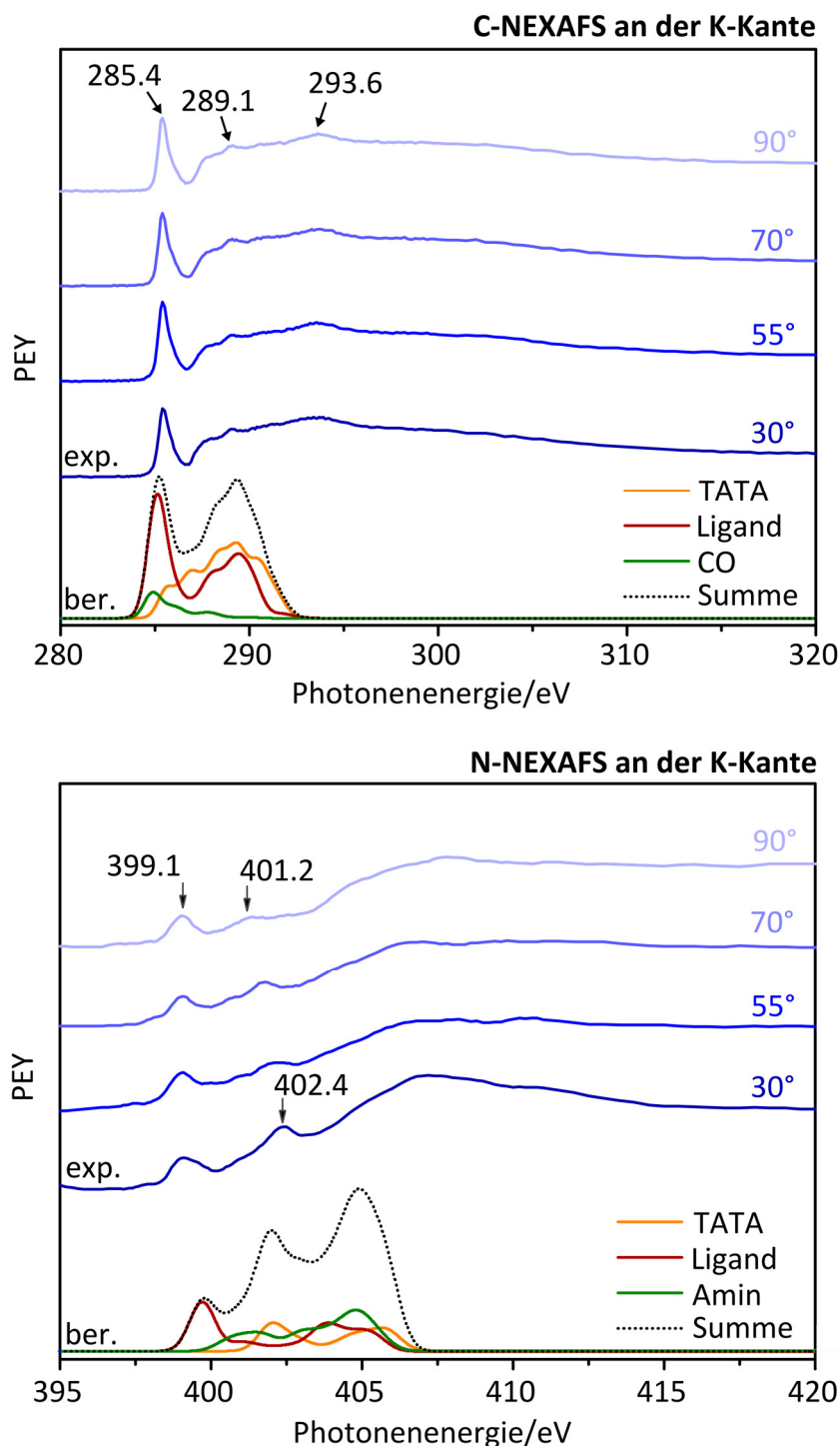
Im C 1s-Spektrum können drei Signale lokalisiert werden. Das intensivste Signal bei 284.7 eV wird den aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffspezies, die ihrerseits an ein weiteres Kohlenstoffatom gebunden sind, zugeordnet (Abbildung 7.34, C 1s, blaue Linie). Ein weiteres Singulett bei 285.5 eV repräsentiert die Kohlenstoffspezies, die an Heteroatome (N oder P) gebunden ist (Abbildung 7.34, C 1s, rote Linie). Das wenig intensive Signal bei 291.0 eV wird den Kohlenstoffatomen des CO-Liganden zugeordnet (Abbildung 7.34, C 1s, grüne Linie).<sup>[463]</sup> Die Auswertung des erhaltenen Kohlenstoffspektrums (Vergleich der Signalintegrale) ergibt ein Verhältnis der Elementarzusammensetzung von 74:23:3 ( $\text{C}_\text{C}:\text{C}_\text{N,P}:\text{C}_\text{CO}$ ), welches mit dem berechneten Verhältnis gut übereinstimmt (74:22:4).

Eine wichtige Erkenntnis konnte aus den XP-Messungen in Bezug auf das Phosphor- als auch auf das Molybdänspektrum gewonnen werden. Das Signal im P 2p-Spektrum ist den Phosphinen des  $\text{Me-PN}^3\text{P}$ -Liganden zuzuordnen. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung spaltet das Signal zu einem Dublett auf (Kapitel 2.4.3) (Abbildung 7.34, P 2p, 132.8 eV, 131.5 eV).<sup>[464,465]</sup> Die Energiedifferenz liegt erwartungsgemäß bei 1.3 eV und es ergibt sich das charakteristische Signalverhältnis von 65:35 ( $2\text{P}_{3/2}:2\text{P}_{1/2}$ ).<sup>[466]</sup> Aufgrund der Lage dieses Signals kann bestätigt werden, dass die Phosphine unter den gegebenen Messbedingungen nicht oxidiert sind. Auch im Molybdänspektrum zeigt sich, dass selektiv die erwartete Molybdänspezies in der Oxidationsstufe 0 vorliegt (Abbildung 7.34, Mo 3d).<sup>[466,467]</sup> Wiederum kann eine Aufspaltung des Signals (3.1 eV) aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu einem Dublett, welches bei 230.5 eV und 227.4 eV lokalisiert ist, beobachtet werden. Das Verhältnis der jeweiligen Signale liegt mit 38:62 im erwarteten Bereich (Kapitel 2.4.3). Anhand des XP-Experiments kann bestätigt werden, dass der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) sauber und intakt auf der Goldoberfläche deponiert werden konnte.

#### 7.4.3. NEXAFS-Messungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$

Die NEXAFS-Messung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) an den K-Kanten von Stickstoff und Kohlenstoff sind in Abbildung 7.35 dargestellt. Mit Hilfe von (winkelunabhängigen) DFT-Rechnungen und des Vergleichs mit der Literatur konnte die Zuordnung der einzelnen C- bzw. N-Spezies erfolgen (Abbildung 7.35, unteres Spektrum). Im C-NEXAFS können zwei  $\pi^*$ -Resonanzen lokalisiert werden. Die intensive Resonanz bei 285.4 eV entspricht hauptsächlich dem Übergang aus den C 1s-Orbitalen der Phenyl-Kohlenstoffatome in freie  $\pi^*$ -Orbitale des  $\text{Me-PN}^3\text{P}$ -Liganden. Weiterhin wird anhand der theoretischen Berechnung deutlich, dass diese Resonanz weitere Übergänge aus den C 1s-Orbitalen der Pyridin-Kohlenstoffatome, der CO-Liganden und der Alkyl-Kohlenstoffatome der TATA-Plattform beinhaltet. Es ist literaturbekannt, dass Übergänge von Pyridin-Kohlenstoffatomen (285.6 eV) und Alkyl-C-Atome (286.0 eV) Resonanzen in diesem Bereich zeigen, sodass

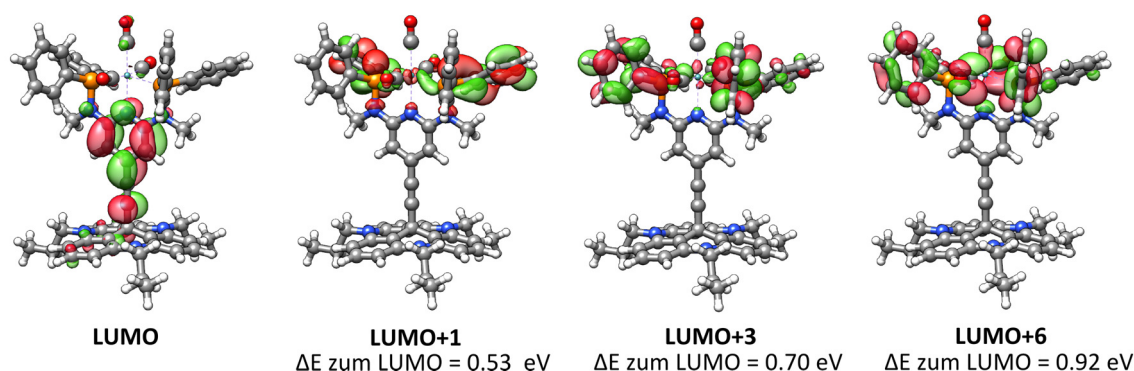
die Schulter bei 285.9 eV diesen Übergängen zugeordnet wird.<sup>[468,469]</sup> Die fehlende Winkelabhängigkeit dieser Resonanz ist durch die freie Drehbarkeit der Phenylringe zu begründen.



**Abbildung 7.35:** Normierte NEXAFS-Spektren einer Monolage von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@ \text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)). Oben: C-NEXAFS an der K-Kante. Unten: N-NEXAFS an der K-Kante. PEY = Partial Electron Yield. Der Einstrahlwinkel ist im jeweiligen Spektrum angegeben.

Die zweite, weniger intensive  $\pi^*$ -Resonanz bei 289.1 eV weist Übergänge aus den C 1s-Orbitalen der TATA-Plattform und des Me-PN<sup>3</sup>P-Liganden auf. Durch die unterschiedliche Orientierung der TATA-Plattform (parallel zur Oberfläche) und des Pincerliganden (senkrecht zur Oberfläche) kann auch hier keine eindeutige Winkelabhängigkeit festgestellt werden. Die Übergänge in  $\sigma^*$ -Orbitale sind als breite Resonanz bei 293.6 eV zu erkennen.

Im NEXAFS an der Stickstoff K-Kante können drei Resonanzen, die zum Teil eine Winkelabhängigkeit aufweisen, lokalisiert werden. Die winkelabhängige  $\pi^*$ -Resonanz bei 402.4 eV, welche bei einem Einstrahlwinkel von 30° am intensivsten ist, kann mit Hilfe der DFT-Rechnung und einem Vergleich mit der Literatur<sup>[470]</sup> dem Übergang aus den N 1s-Orbitalen der TATA-Plattform in freie  $\pi^*$ -Orbitale zugeordnet werden. Durch die deutliche Winkelabhängigkeit dieses Übergangs kann bestätigt werden, dass die TATA-Plattform parallel zur Oberfläche lokalisiert ist (Abbildung 7.35),<sup>[418]</sup> sodass der Molybdänkomplex wie erwartet senkrecht zur Oberfläche steht. Die wenig intensive  $\pi^*$ -Resonanz bei 401.2 eV zeigt eine leichte Winkelabhängigkeit, sodass diese Resonanz bei einem Einstrahlwinkel von 90° am intensivsten ist. Mit Hilfe des berechneten NEXAFS-Spektrums kann diese dem Übergang aus den N 1s-Orbitalen des Amins (Me-PN<sup>3</sup>P-Ligand) in freie  $\pi^*$ -Orbitale zugeordnet werden. Die dritte, intensivste  $\pi^*$ -Resonanz im N-NEXAFS-Spektrum bei 399.1 eV resultiert aus dem Übergang aus dem N 1s-Orbital des Pyridinstickstoffs in freie  $\pi^*$ -Orbitale. Die erwartete Winkelabhängigkeit dieser Resonanz, die ein Maximum bei großen Winkeln aufweisen sollte, kann nicht beobachtet werden. Diese fehlende Winkelabhängigkeit kann mit Hilfe der DFT-Rechnung erklärt werden. Die Zielorbitale der N<sub>pyridin</sub> 1s-Übergänge, die zur Intensität dieser Resonanz beitragen, wurden im Detail untersucht. Es wird deutlich, dass diese Zielorbitale energetisch dicht beieinander liegen und zum Teil eine starke Delokalisierung über das Molybdänzentrum und den Me-PN<sup>3</sup>P-Liganden zeigen (Abbildung 7.36). Folglich kann keine Winkelabhängigkeit dieses Übergangs festgestellt werden.



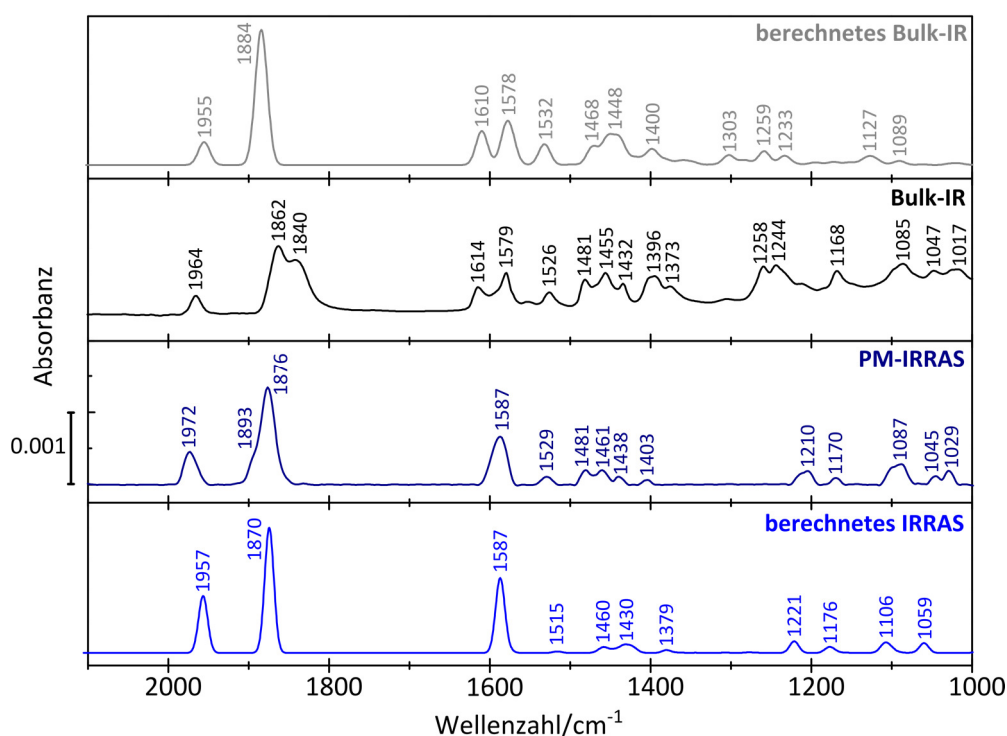
**Abbildung 7.36:** Orbitalplots des LUMO, LUMO+1, LUMO+3, LUMO+6 und Orbitaldifferenzenergien zwischen dem jeweiligen Orbital und dem LUMO.

Die Übergänge aus N 1s-Orbitalen aller Stickstoffspezies in  $\sigma^*$ -Orbitale sind im gemessenen Spektrum bei höheren Winkeln als breite, wenig intensive Resonanzen zu erkennen. Im berechneten

Spektrum können diese  $\sigma^*$ -Resonanzen bereits bei geringeren Energien (404.8 eV) beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, dass dieses Spektrum im Vergleich zum experimentellen Spektrum gestaucht ist.

#### 7.4.4. IRRA-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@\text{Au}(111)$

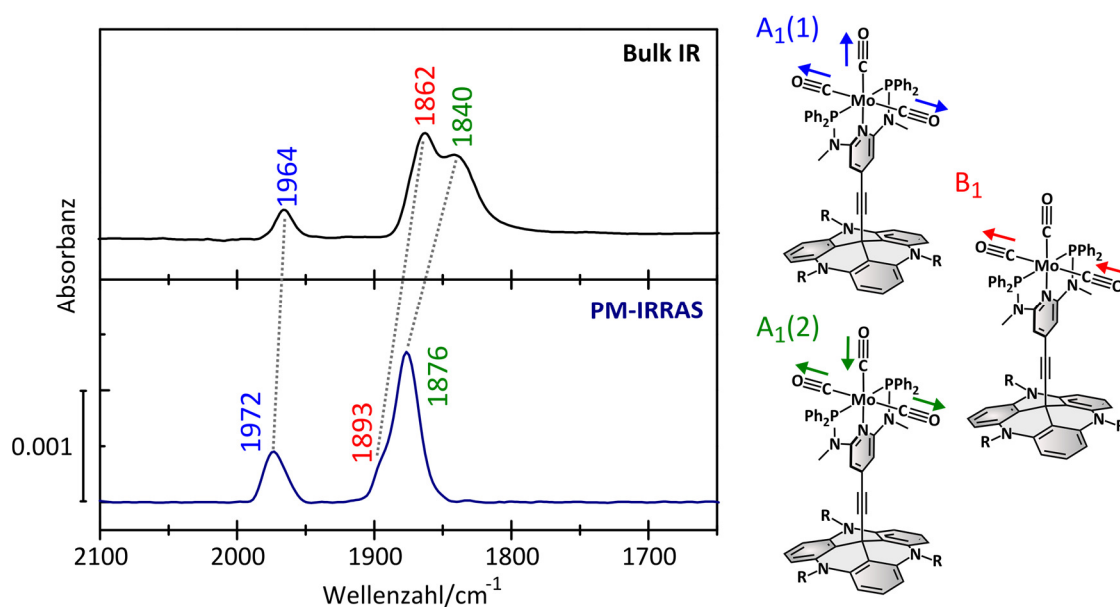
Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) wurde auf einem Goldsubstrat deponiert und mittels (PM-)IRRA-Spektroskopie untersucht, um die Aktivierung der CO-Liganden und den damit zusammenhängenden Einfluss des Goldsubstrats zu ermitteln. Das erhaltene PM-IRRA-Spektrum, das berechnete IRRA-Spektrum sowie das gemessene und berechnete Bulk-IR-Spektrum sind in Abbildung 7.37 gezeigt. Um das IRRA-Spektrum zu simulieren, wurden lediglich die Komponenten des Übergangsdipolmomentvektors berücksichtigt, die kollinear zur Molekülachse (z-Achse, senkrecht zur Oberfläche) ausgerichtet sind. Die parallele Orientierung der TATA-Plattform und die damit zusammenhängende senkrechte Orientierung des Molybdän(0)-Tricarbonylkompleses zur Oberfläche konnte bereits mittels STM und NEXAFS bestätigt werden (Kapitel 7.4.1 und 7.4.3).



**Abbildung 7.37:** Grau: Berechnetes Bulk-IR-Spektrum. Schwarz: Gemessenes Bulk-IR-Spektrum von **37**. Dunkelblau: Gemessenes PM-IRRA-Spektrum von **37**@Au(111). Die berechneten IR-Energien wurden mittels der Formel  $\tilde{\nu}_{\text{korr}} = (\tilde{\nu}_{\text{ber}} \cdot 0.85) + 160$  den berechneten Energien angepasst.

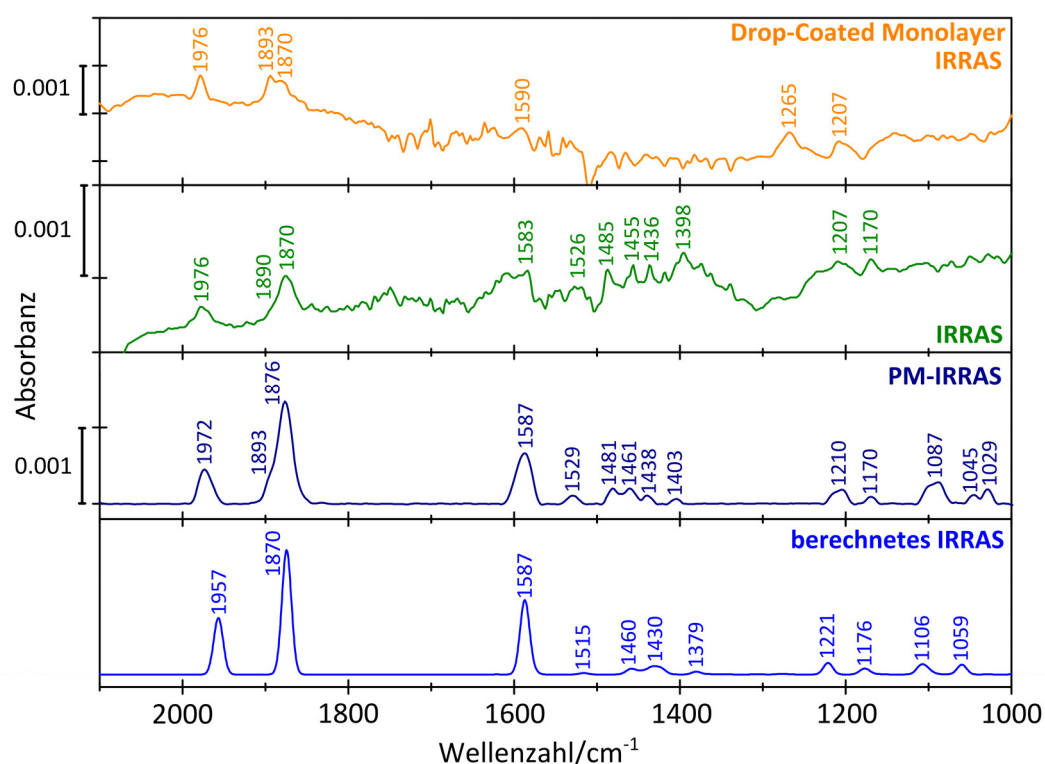
Die Intensitäten der PM-IRRAS-Banden von ungefähr  $10^{-3}$  Absorbanzeinheiten bestätigen wiederum das Vorhandensein einer Monolage von **37** auf Gold.<sup>[232,419]</sup> Die Bandenlage und Intensitäten im berechneten und im gemessenen Bulk-IR-Spektrum stimmen gut überein. Lediglich in der CO-Region liegen die zweite und dritte CO-Schwingungsbande ( $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingung) energetisch sehr dicht zusammen ( $\Delta\tilde{\nu} = 4 \text{ cm}^{-1}$ ), sodass diese nicht aufgelöst dargestellt werden. Auch im PM-IRRAS-Spektrum stimmen die relativen Intensitäten und die Bandenlage gut überein. Aufgrund der Oberflächenauswahlregel (Kapitel 2.4.3) unterscheiden sich die relativen Intensitäten der Banden im Bulk-IR- deutlich von denen im IRRAS-Spektrum.<sup>[224,229]</sup> Eine genaue Schwingungsanalyse ist in der publizierten Arbeit zu finden.<sup>[190]</sup>

Die erste Bande im PM-IRRAS-Spektrum bei  $1029 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus einer Gerüstschwingung des Pyridinrings. Die mittelstarke Bande bei  $1087 \text{ cm}^{-1}$  wird den C-P-Streckschwingungen der Phenylringe und den C-N-Streckschwingungen der Amine zugeordnet. Aliphatische C-C-Streckschwingungen des Restes in 4-Position des Pyridinrings sind bei  $1210 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Im Bereich zwischen  $1403 \text{ cm}^{-1}$  und  $1529 \text{ cm}^{-1}$  sind verschiedene aliphatische und aromatische C-H-Deformationsschwingungen (TATA-Plattform) sowie antisymmetrische C=C- und C=N-Streckschwingungen des Pyridinrings zu erkennen. Da das Dipolmoment dieser Schwingungen zum größten Teil fast parallel zur Oberfläche ist, sind diese Schwingungen nur wenig intensiv im IRRAS-Spektrum. Die intensive Bande bei  $1587 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der symmetrischen C=C-Streckschwingung des Pyridinrings und weist ein Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf. Von besonderem Interesse ist die Region der CO-Streckschwingungen zwischen  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1830 \text{ cm}^{-1}$ , die in Abbildung 7.38 vergrößert dargestellt ist.



**Abbildung 7.38:** CO-Region des IRRAS-Spektrums von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)). R = Octyl.

Die erste  $A_1$ -Schwingung, bei der alle drei CO-Liganden in Phase schwingen, ist bei  $1972\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die  $B_1$ -Schwingung, bei der lediglich die äquatorialen CO-Liganden antisymmetrisch schwingen, ist als Schulter bei  $1893\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Die  $A_1(2)$ -Schwingung, bei der die äquatorialen CO-Liganden symmetrisch schwingen und der axiale CO-Ligand dazu antisymmetrisch schwingt, kann bei  $1876\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Es wird deutlich, dass die  $B_1$ -Schwingung aufgrund des zur Oberfläche annähernd parallelen Übergangsdipolmoments eine sehr geringe Intensität aufweist. Im berechneten IRRAS-Spektrum erlangt diese Bande keine Intensität und wird somit nicht erkennbar. Im Gegensatz dazu gewinnen die erste und zweite  $A_1$ -Schwingung, bei denen auch der axiale CO-Ligand schwingt, auf der Oberfläche an Intensität (Abbildung 7.38). Beim Vergleich des gemessenen Bulk-IR-Spektrums mit dem PM-IRRAS-Spektrum im Bereich dieser CO-Schwingungen fällt zusätzlich auf, dass die Banden auf der Oberfläche zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Um zunächst zu überprüfen, ob die Zuordnung der Banden richtig ist, wurde ein Drop-Coating Experiment durchgeführt (Abbildung 7.39). Hierfür wurde ein Goldsubstrat für 2 Minuten in eine Toluollösung des Komplexes **37** eingelegt und anschließend an der Luft getrocknet. Diese kurze Einlegezeit sowie das fehlende Spülen des Substrats mit Toluol führen dazu, dass sich die Moleküle auf der Oberfläche nicht vollständig ausrichten können, sondern als ungeordnete Monolage auf dem Gold vorliegen.



**Abbildung 7.39:** Orange: Drop-Coating Experiment von **37** auf Au(111). Die Moleküle haben auf der Oberfläche keine geordnete Monolage ausgebildet. Grün: Das IRRAS-Spektrum (Vertex 70) zeigt ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dunkelblau: Gemessenes PM-IRRAS-Spektrum einer Monolage von **37** auf Au(111). Blau: Berechnetes IRRAS-Spektrum.

So kann zwar der Einfluss des Substrats bereits untersucht werden, durch die fehlende Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche können aber auch die Banden im IRRAS beobachtet werden, die aufgrund der Oberflächenauswahlregel eigentlich keine Intensität erlangen sollten. In Abbildung 7.39 ist der Vergleich zwischen dem IRRA-Spektrum des Drop-Coating-Versuchs und dem Monolagen-IRRA- und PM-IRRA-Spektrum bzw. dem berechneten IRRAS gezeigt. Die relative Intensität der Signale (= Bandenstruktur) im Spektrum des Drop-Coating-Versuchs ist vergleichbar mit der Intensität der Banden im Bulk-IR, sodass diese Signale den jeweiligen CO-Schwingungen ( $A_1(1)$ ,  $B_1$ ,  $A_1(2)$ ) eindeutig zugeordnet werden können. Da die Verschiebung der CO-Banden im Drop-Coating-Experiment wiederum sehr ähnlich zu der Verschiebung der CO-Banden einer geordneten Monolage ist, können auch diese Banden der geordneten Monolage, basierend auf dem Drop-Coating-Spektrum, eindeutig zugeordnet werden (s.o.). Aus Abbildung 7.39 wird weiterhin erkennbar, dass das IRRA-Spektrum ein sehr hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist, sodass die Aufnahme und Auswertung des entsprechenden PM-IRRA-Spektrums gerechtfertigt ist. Zusammenfassend ist zu betonen, dass aufgrund der erwarteten sehr geringen Intensität der  $B_1$ -Schwingungsbande und der Intensitätszunahme der ersten und zweiten  $A_1$ -Schwingungsbande des Tricarbonylkomplexes **37** auf Gold auf Basis der Oberflächenauswahlregel gezeigt werden konnte, dass der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist, sodass die TATA-Plattform parallel auf der Oberfläche physisorbiert ist.

Wie bereits erwähnt, wird auf der Oberfläche eine Verschiebung der CO-Banden zu höheren Wellenzahlen erkennbar. Ein Vergleich der Bandenlage im Bulk-IR- und IRRA-Spektrum ist in Tabelle 7.11 gegeben.

**Tabelle 7.11:** Vergleich der Bandenlage der CO-Streckschwingung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) im Bulk-IR- und IRRA-Spektrum.

Bandenbezeichnung	Bulk-IR/ $\text{cm}^{-1}$	IRRAS/ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta/\text{cm}^{-1}$
$A_1(1)$	1964	1972	8
$B_1$	1862	1893	31
$A_1(2)$	1840	1876	36

Anhand der Energien dieser Schwingungen im IRRA-Spektrum relativ zu den CO-Schwingungen im Bulk-IR können Aussagen über den Einfluss des Goldsubstrats getroffen werden. Es ist literaturbekannt, dass Elektronendichte zwischen einem adsorbierten Molekül und einer Metalloberfläche transferiert werden kann. Ein paar Beispiele zeigen, dass die Oxidationszahl des Metallzentrums (z. B.  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) des adsorbierten Moleküls verringert wird, wenn dieses auf einer Oberfläche (z. B. Silber) adsorbiert ist.<sup>[398,399,471]</sup> Die vorliegenden experimentellen Daten weisen auf einen umgekehrten Trend hin: Aufgrund der Verschiebung der CO-Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen wird deutlich, dass sich die Elektronendichte im Komplex, wenn dieser auf dem Goldsubstrat adsorbiert

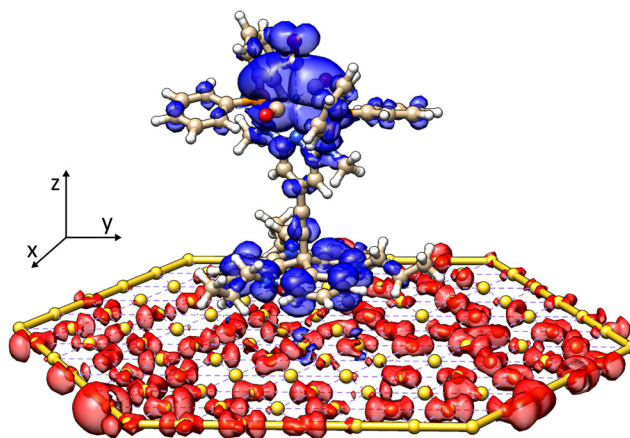
ist, verringert haben muss. Elektronendichte wird folglich vom Komplex **37** in das Metallsubstrat doniert. Dieses Verhalten konnte mit Hilfe von theoretischen Berechnungen bestätigt werden. Hierfür wurden die Löwdin Partialladungen des freien Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) mit den Teilladungen des adsorbierten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) verglichen (Tabelle 7.12). Anhand der Summe der Teilladungen kann theoretisch bestätigt werden, dass 1.64 Ladungseinheiten vom Komplex auf das Gold übertragen werden, wodurch sich die Elektronendichte im adsorbierten Molekül **37** verringert.

**Tabelle 7.12:** Löwdin Partialladungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)).

Fragment	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ ( <b>37</b> )	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ @Au(111) ( <b>37</b> @Au(111))	$\Delta$
Mo	-1.76	-1.67	0.09
CO	0.45	0.53	0.08
Me-PN <sup>3</sup> P	1.25	1.44	0.19
TATA	0.06	1.35	1.29
<b>Summe</b>	<b>0</b>	<b>1.65</b>	<b>1.65</b>

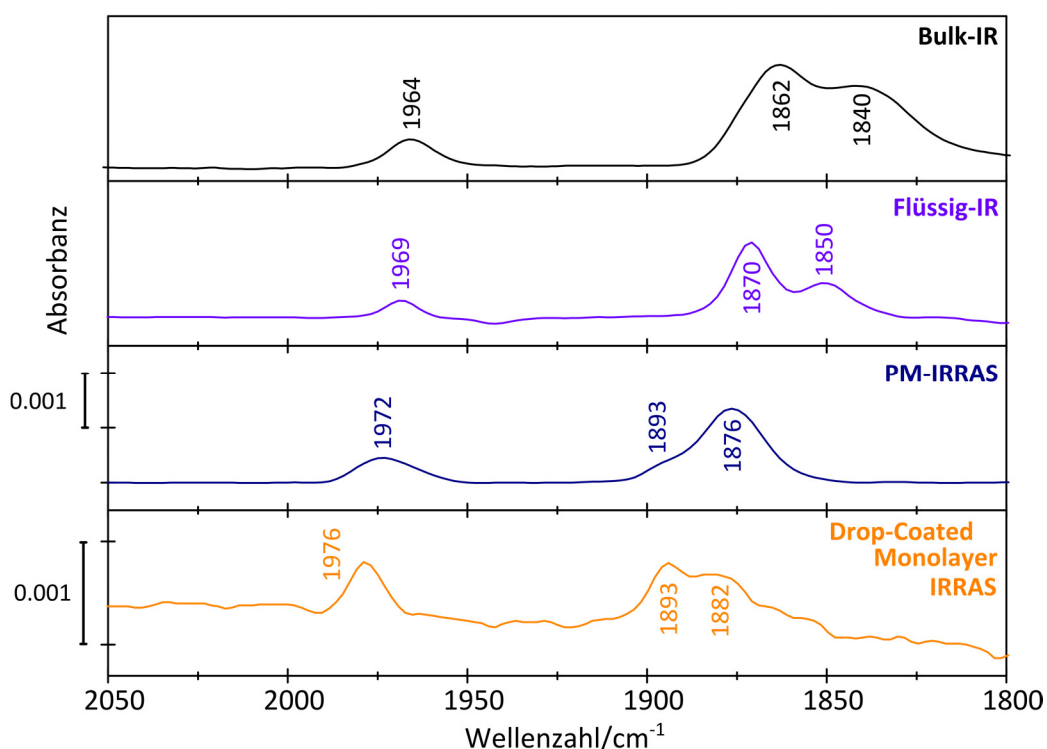
Die elektronische Struktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) wurde zusätzlich untersucht, indem eine *Energy Decomposition Analysis* (EDA)<sup>[472]</sup> für den freien Komplex **37** und die Goldoberfläche durchgeführt wurde. Hierbei wird die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Fragmenten (Goldoberfläche und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ ) in physikalisch sinnvolle Beiträge zerlegt. Von besonderem Interesse ist die Orbitalwechselwirkungsenergie  $E_{\text{Orb}}$ , die mit dem kovalenten Bindungsanteil assoziiert wird.<sup>[190]</sup> Das Modell der Au(111)-Oberfläche besteht aus einer Atomlage und die Octylketten der TATA-Plattform wurden durch Propylketten ersetzt. In Abbildung 7.40 ist der führende Beitrag zu  $E_{\text{Orb}}$  als Deformationsdichte dargestellt. Erneut kann gezeigt werden, dass Elektronendichte vom Komplex **37** (blau, Abbildung 7.40) auf das Goldsubstrat (rot, Abbildung 7.40) übertragen wird. Wie bereits anhand der Löwdin Partialladungsanalyse erkennbar ist, resultiert der größte Beitrag des Elektronendichtetransfers aus der TATA-Plattform. Dieses Verhalten wird durch die EDA bestätigt.<sup>[190]</sup> Weiterhin fällt auf, dass die Elektronendichte am Molybdänzentrum in den d-Orbitalen deutlich verringert wird (Abbildung 7.40), was sich auf die Aktivierung der CO-Liganden auswirkt. Die theoretischen Berechnungen unterstützen die experimentellen Daten und zeigen, dass eine elektronische Kopplung zwischen dem Komplex, insbesondere dem Molybdänzentrum, und der Goldoberfläche vorhanden ist.





**Abbildung 7.40:** Führender Beitrag zu  $E_{\text{orb}}$  im Rahmen der Energy Decomposition Analysis für  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)).<sup>[190]</sup> Rot: Elektronendichtezunahme, blau: Elektronendichteabnahme bei Fragmentinteraktion.

Bei genauerer Betrachtung des IRRASpektrums im Vergleich mit dem Bulk-IR-Spektrum (Abbildung 7.37 und Abbildung 7.41) wird deutlich, dass sich die drei Carbonylbanden von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) unterschiedlich stark verschieben (Tabelle 7.11).

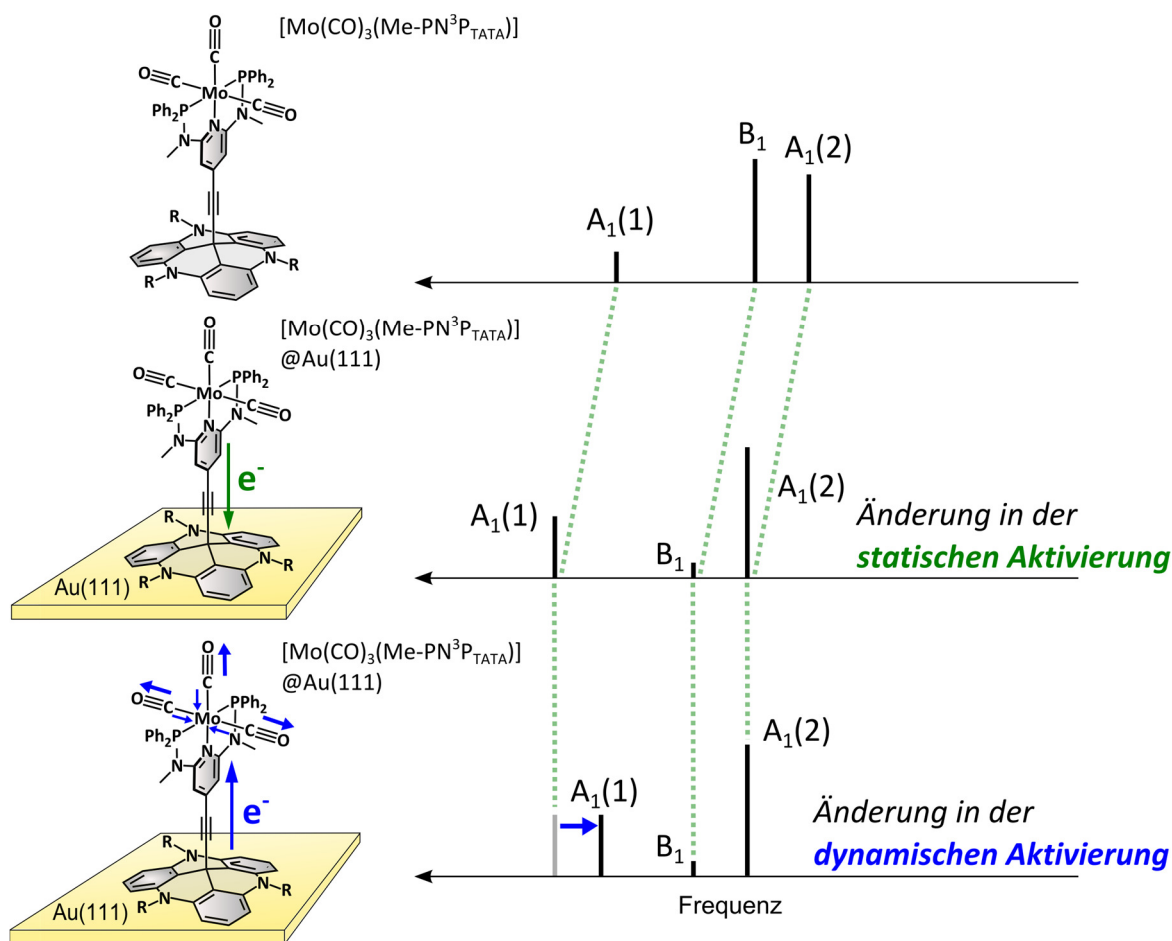


**Abbildung 7.41:** Schwarz: Bulk-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**). Violett: Flüssig-IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) in Toluol. Dunkelblau: PM-IRRAS von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)). Orange: IRRASpektrum des Drop-Coating Experiments. Abgebildet ist die CO-Streckschwingungsregion.

Die erste  $A_1$ -Schwingung verschiebt sich auf der Goldoberfläche lediglich um  $8\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen. Die  $B_1$ - und die  $A_1(2)$ -Schwingung verschieben sich hingegen um  $31\text{ cm}^{-1}$  bzw. um  $36\text{ cm}^{-1}$ . Um zunächst zu überprüfen, dass dieser Effekt tatsächlich ein Phänomen der Oberflächendeposition ist, wurden Flüssig-IR-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) in Toluol aufgenommen (Abbildung 7.41). Die Banden im Flüssig-IR-Spektrum verschieben sich im Vergleich zum Bulk-IR-Spektrum leicht zu höheren Wellenzahlen ( $\Delta A_1(1) = 5\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta B_1 = 8\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta A_1(2) = 10\text{ cm}^{-1}$ ). Es zeigt sich zwar ein geringfügig unterschiedlicher Shift der einzelnen Banden, dennoch ist dieser Effekt deutlich geringer als auf der Oberfläche. Das Bulk-IR- und das Flüssig-IR-Spektrum sind folglich in Bezug auf die energetische Lage der CO-Banden ähnlich. Es kann somit bestätigt werden, dass keine Festkörpereffekte zu einer veränderten Bandenlage im Bulk-IR-Spektrum führen, sodass tatsächlich die Oberfläche die unterschiedliche Verschiebung der einzelnen Schwingungen verursacht. Der Elektronendichtetransfer vom Molybdän(0) in das Goldsubstrat beeinflusst die verschiedenen Schwingungen in Abhängigkeit ihrer Symmetrie unterschiedlich. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.42 schematisch dargestellt. Durch die Koordination der Carbonylliganden an das Molybdänzentrum und der entsprechenden Ligandenumgebung findet eine Aktivierung der CO-Liganden statt (freies CO:  $2143\text{ cm}^{-1[450]}$ ) (Abbildung 7.42, oben). Durch den elektronenziehenden Charakter des Goldsubstrats wird Elektronendichte vom Komplex **37** in die Oberfläche transferiert, sodass sich die Elektronendichte am Molybdänzentrum verringert und die Carbonylliganden aufgrund einer Verkürzung der C-O-Bindungen weniger stark aktiviert sind. Diese Änderung in der statischen Aktivierung führt zu einer allgemeinen Verschiebung aller drei CO-Banden um einen gewissen Betrag zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 7.42, Mitte). Ein weiterer Effekt, die *dynamische Aktivierung*, beeinflusst die Schwingungsenergien. Diese Aktivierung resultiert aus einem Elektronendichtefluss vom Metall in  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden, wenn die C-O-Bindung während der Schwingung verlängert wird. Als Folge wird die Potentialkurve dieser Bindung flacher, die entsprechende Kraftkonstante  $k$  verringert sich und die CO-Schwingungen werden gemäß

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

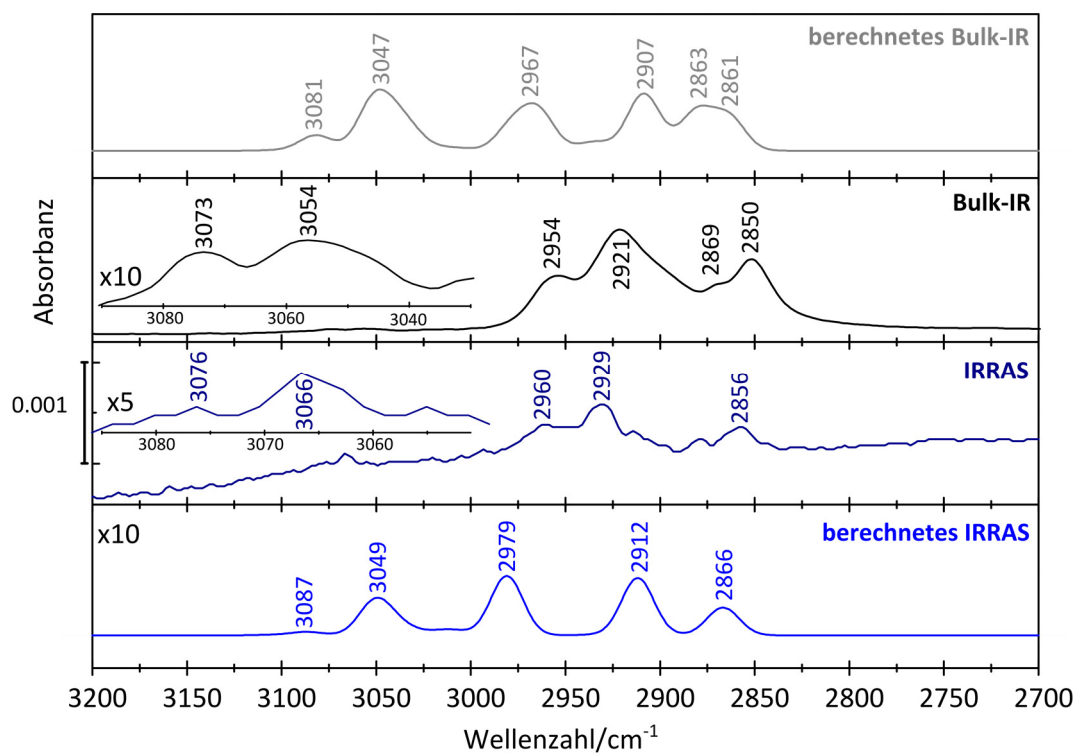
bei niedrigeren Frequenzen erkennbar. Diese dynamische Aktivierung ist nur von Bedeutung, wenn sich während der Schwingung die Elektronendichte am Molybdänzentrum ändert. Lediglich während der  $A_1(1)$ -Schwingung, bei der alle drei CO-Liganden in Phase schwingen, liegt diese Änderung in der Elektronendichte am Molybdän(0) vor. Dieser Effekt ändert die energetische Lage der  $A_1(1)$ -Schwingung dahingehend, dass diese Schwingung wiederum eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erfährt (Abbildung 7.42, unten). Bei den  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingungen findet keine Änderung sondern eine Umverteilung von Elektronendichte entlang der Mo-CO-Bindungen statt (in Abbildung 7.38 sind die verschiedenen Schwingungen veranschaulicht).



**Abbildung 7.42:** Einfluss der statischen und dynamischen Aktivierung auf die energetische Lage der CO-Streckschwingungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  ( $@\text{Au}(111)$ ) (**37**( $\text{Au}(111)$ )).

Auf der Goldoberfläche wird die dynamische Aktivierung im Vergleich zum freien Komplex **37** verstärkt, da eine elektronische Kopplung zwischen dem Komplex und dem Goldsubstrat vorliegt. Grundsätzlich wird zwar Elektronendichte vom Komplex in die Oberfläche abgeführt, jedoch erfährt der Komplex einen dynamischen Elektronenfluss von der Oberfläche in das Metallzentrum, wenn die C-O-Bindungen während der  $A_1$ -Schwingung verlängert werden.

Die Region der C-H-Streckschwingungen der gemessenen und berechneten Bulk-IR- und IRRA-Spektren ist in Abbildung 7.43 gezeigt. Die aliphatischen C-H-Streckschwingungen sind im Oberflächen-IR-Spektrum bei  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$  und  $2856\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Da die Octylketten der TATA-att-form nicht parallel zur Oberfläche angeordnet sind, sondern eine relativ freie Beweglichkeit aufweisen, sind die relativen Intensitäten der Banden im IRRA- vergleichbar mit denen im Bulk-IR-Spektrum von **37**. Die wenig intensiven Banden im IRRA-Spektrum bei  $3076\text{ cm}^{-1}$  und  $3066\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus den Streckschwingungen der aromatischen C-H-Einheiten der Phenylringe.



**Abbildung 7.43:** Grau: C-H-Region des berechneten Bulk-IR-Spektrums. Schwarz: C-H-Region des gemessenen Bulk-IR-Spektrums von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**). Dunkelblau: C-H-Region des gemessenen IRRAS von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37@Au(111)**). Blau: C-H-Region des berechneten IRRAS-Spektrums.

## 7.5. Zusammenfassung und Ausblick

Der Einfluss eines metallischen Substrats auf einen Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex **37**, insbesondere auf die Aktivierung des gebundenen kleinen Moleküls CO, wurde nach der Fixierung dieses Komplexes **37** auf der Oberfläche untersucht. Die Koordinationssphäre des Mo(0)-Zentrums wurde durch einen neuartigen Me-PN<sup>3</sup>P Pincerliganden, welcher über eine Alkinfunktion mit der Octyl-TATA-Plattform verknüpft werden konnte, vervollständigt. Sowohl in der Literatur als auch in Kapitel 5.1 dieser Arbeit sind derartige PN<sup>3</sup>P-Pincerliganden, die keine Funktionalisierung in 4-Position des Pyridinrings aufweisen, und die entsprechenden Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexe bereits untersucht worden.<sup>[265,343]</sup>

Der zunächst synthetisierte H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**68**), der zwei sekundäre Amine im Ligandenrückgrat aufweist, sollte mit der Octyl-TATA-Plattform (**67**) verknüpft werden. Diese Synthese verlief nur in sehr geringen Ausbeuten und das erhaltene Produkt wies eine hohe Instabilität auf. Ein möglicher Grund hierfür sind die erwähnten sekundären Amine, die während der notwendigen Entschützung der Alkinfunktion mit KOH deprotoniert werden können. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Amine methyliert, sodass der erhaltene Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**) kein acids Proton aufweist. Der Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand **69** konnte ausgehend von Chelidamsäure über eine siebenstufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 16 % erhalten werden. Die Verknüpfung dieses Liganden **69** mit der TATA-Plattform über die *in situ*-Abspaltung der TMS-Schutzgruppe an der Alkinfunktion mit KOH führte ebenfalls nicht zum gewünschten Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>-Produkt (**81**). In weiteren Experimenten stellte sich heraus, dass das KOH die P-N<sub>Amin</sub>-Bindung angreift, sodass sich der Ligand **69** unter dem Einfluss von KOH zersetzt. Aus diesem Grund, zur Schützung der Phosphingruppen, wurde der Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Ligand (**69**) zunächst an Molybdän(0) koordiniert, sodass der Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)] (**36**) erhalten werden konnte. Dieser Komplex **36** wurde unter anderem mittels Schwingungs- (IR- und Raman-Spektroskopie), und NMR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse untersucht. Das Mo(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>)-Fragment (unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit der Phenylringe) weist eine C<sub>2v</sub>-Symmetrie auf, sodass im IR-Spektrum drei CO-Schwingungsbanden erkennbar sind (A<sub>1</sub>(1), B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>(2)).

Der [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>)]-Komplex (**36**) wurde anschließend mit der Octyl-TATA-Plattform (**67**) verknüpft. Es zeigte sich, dass sowohl die Reaktionszeit als auch das Verhältnis von Lösungsmittel zu Ansatzgröße sehr wichtig sind, da ansonsten vermehrt Nebenprodukte entstehen. Das Produkt [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)] (**37**) ist für kurze Zeit an Luft und in nicht-sauerstofffreien Lösungsmitteln stabil. Aufgrund der Empfindlichkeit von zentral-funktionalisierten TATA-Verbindungen wurde eine direkte Lichteinstrahlung sowie der Kontakt mit protischen Lösungsmitteln vermieden. Die analoge

Reaktion mit dem  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplex (**78**) und der TATA-Plattform führt nicht zum Produkt  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**80**). Das Ausbleiben der Reaktion bestätigt wiederum die Notwendigkeit der Methylierung der Amine im  $\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ -Liganden (**69**). Der erhaltene Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) wurde zunächst mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie untersucht. Wiederum sind aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie drei CO-Banden im IR-Spektrum bei  $1964\text{ cm}^{-1}$ ,  $1862\text{ cm}^{-1}$  und  $1840\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert, sodass eine deutliche Aktivierung der CO-Liganden im Vergleich zum freien CO ( $2143\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[450]</sup> bestätigt werden kann.

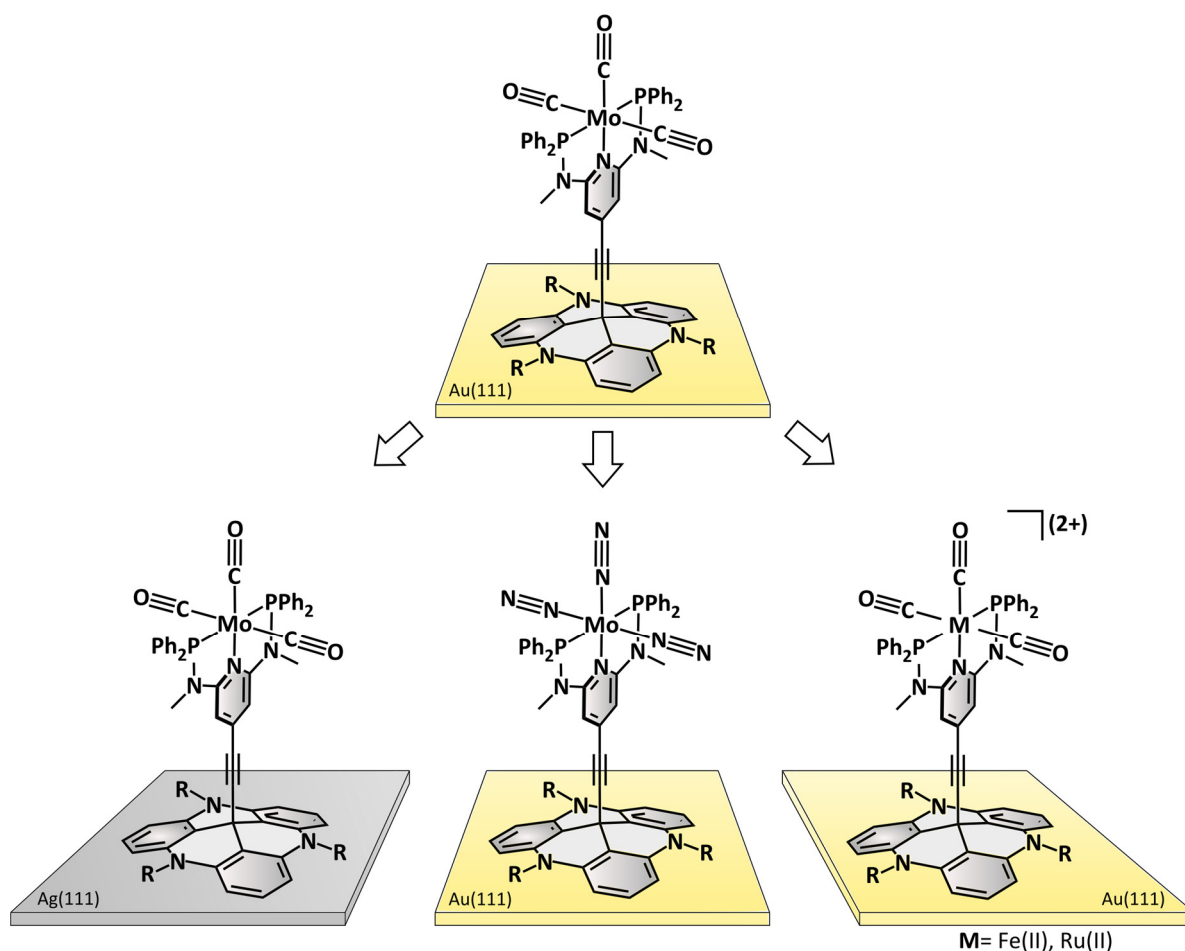
Nachdem der neue Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) im Festkörper und in Lösung untersucht wurde, wurde dieser auf einer Goldoberfläche deponiert und mittels STM, XPS, NEXAFS und IRRAS untersucht. Anhand der STM-Aufnahmen wird deutlich, dass das Molekül **37** auf der Goldoberfläche hochgeordnete hexagonale Monolagen ausbildet. Die Gitterkonstante von  $1.25\text{ nm}$  bestätigt, dass die Octylketten und nicht die Phenylringe des  $\text{Me-PN}^3\text{P}$ -Liganden den intermolekularen Abstand auf der Oberfläche beeinflussen. Mit Hilfe der XPS-Messung konnte gezeigt werden, dass der Komplex in hoher Reinheit und intakt auf der Goldoberfläche deponiert wurde. In den N 1s- bzw. C 1s-Spektren können alle Kohlenstoff- und Stickstoffspezies qualitativ zugeordnet werden. Anhand der gemessenen Bindungsenergien in den P 2p- und Mo 3d-Spektren wird bestätigt, dass weder die Phosphine noch das Molybdän(0) auf der Oberfläche oxidiert vorliegen. Die parallele Orientierung der TATA-Plattform und die damit zusammenhängende senkrechte Orientierung des Molybdänkomplexes zur Goldoberfläche wurde mit winkelabhängigen NEXAFS-Messungen am Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@\text{Au}(111)$  (**37**@Au(111)) untersucht. Durch die deutliche Winkelabhängigkeit der Resonanz der Amine der TATA-Plattform im N-NEXAFS an der K-Kante wird die parallele Adsorption der TATA-Plattform bestätigt. Interessanterweise weist die Resonanz des Pyridinstickstoffs nicht die erwartete Winkelabhängigkeit auf. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Zielorbitale der Übergänge, die zur Intensität dieser Resonanz beitragen, eine deutliche Delokalisierung zeigen, sodass die Winkelabhängigkeit aufgehoben wird.

Der Einfluss der Goldoberfläche auf die Aktivierung der Carbonylliganden wurde mittels IRRA-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen PM-IRRA- wurden mit den Bulk-IR-Spektren verglichen, wobei sich zunächst aufgrund der Oberflächenauswahlregel eine unterschiedliche relative Intensität der CO-Schwingungsbanden zeigte. Die  $B_1$ -Schwingung, welche sowohl im Festkörper- als auch im Flüssig-IR-Spektrum die höchste Intensität aufweist, erlangt auf der Oberfläche aufgrund ihres parallelen Übergangsdipolmoments kaum Intensität und wird lediglich als Schulter erkennbar. Alle drei CO-Banden verschieben sich auf dem Goldsubstrat zu höheren Wellenzahlen ( $1972\text{ cm}^{-1}$ ,  $1883\text{ cm}^{-1}$ ,  $1876\text{ cm}^{-1}$ ). Dieses Phänomen ist auf den elektronenziehenden Charakter des Goldes zurückzuführen und konnte mit Hilfe von theoretischen Berechnungen bestätigt werden. Anhand einer EDA sowie der Löwdin Partialladungsanalyse wird deutlich, dass Elektronendichte aus dem Molybdänkomplex

**37** in die Goldoberfläche abfließt. Die geringere Elektronendichte am Molybdänzentrum wirkt sich auf die Aktivierung der CO-Liganden aus, sodass diese im Vergleich zum Komplex **37** im Festkörper weniger stark aktiviert sind. Weiterhin fällt auf, dass sich die drei CO-Schwingungsbanden auf der Oberfläche unterschiedlich verschieben. Die erste  $A_1$ -Schwingung verschiebt sich lediglich um  $8\text{ cm}^{-1}$  wohingegen sich die  $B_1$ - und  $A_1(2)$ -Schwingung um  $31\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $36\text{ cm}^{-1}$  verschieben. Dieses Verhalten kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Aufgrund einer Änderung in der statischen Aktivierung bei der Deponierung des Komplexes **37** auf der elektronenziehenden Goldoberfläche verschieben sich alle drei CO-Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen. Die Elektronendichte am Molybdänzentrum wird geringer. Ein zweiter Effekt, die dynamische Aktivierung, wirkt sich nur auf die erste  $A_1$ -Schwingung aus. Bei dieser Schwingung verändert sich partiell die Elektronendichte am Molybdän. Durch die elektronische Kopplung des Komplexes **37** mit der Goldoberfläche kann Elektronendichte nachfließen, sodass sich die  $A_1(1)$ -Schwingung wiederum zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Aus diesem Grund ist die resultierende Verschiebung der drei CO-Schwingungen unterschiedlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen dem Molybdänkomplex **37** und der Goldoberfläche eine eindeutige elektronische Kopplung vorliegt, die die Aktivierung der CO-Liganden beeinflusst. Aufgrund des elektronenziehenden Charakters ist die Aktivierung der Carbonylliganden geringer als im Festkörper. Diese Desaktivierung wird durch den dynamischen Effekt, der durch die Kopplung zur Goldoberfläche verstärkt wird und bei der  $A_1(1)$ -Schwingung von Bedeutung ist, zum Teil kompensiert.

In Zukunft sind die Deponierung des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**) auf anderen, weniger elektronegativen Substraten, wie z. B. Silber, und die Untersuchung des Einflusses eines derartigen Substrats auf die Aktivierung der Carbonylliganden von großem Interesse (Abbildung 7.44, links). Hierbei steht im Mittelpunkt, ob die Elektronendichte weiterhin vom Komplex in die Oberfläche doniert wird oder ob auch der entgegengesetzte Trend und somit eine *zunehmende* Aktivierung der CO-Liganden beobachtet werden kann. Des Weiteren soll eine Substitution der Carbonylliganden durch  $\text{N}_2$ -Liganden auf der Oberfläche, welche durch elektromagnetische Strahlung initiiert werden könnte, durchgeführt werden (Abbildung 7.44, Mitte).<sup>[473–477]</sup> Bei Bestrahlung der Probe muss darauf geachtet werden, dass die Bindung zwischen dem Komplex und der TATA-Plattform ebenfalls gespalten werden könnte. Wiederum muss der Einfluss der (Gold-)Oberfläche auf die Aktivierung und Reaktivität des  $\text{N}_2$ -Liganden untersucht werden. Durch die Verwendung der funktionalisierten Oberfläche als Elektrode und die Integration in ein elektrochemisches Umfeld können Versuche zur elektrokatalytischen, heterogenen Katalyse von Ammoniak durchgeführt werden. Eventuelle alternative Reaktionspfade der  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung könnten auf der Oberfläche existieren, sodass z. B. die Umsetzung des gebundenen  $\text{N}_2$ -Liganden mit molekularem Wasserstoff, der auf einer geeigneten Oberfläche (z. B. Platin) gespalten wird, erfolgt.<sup>[70,390]</sup>

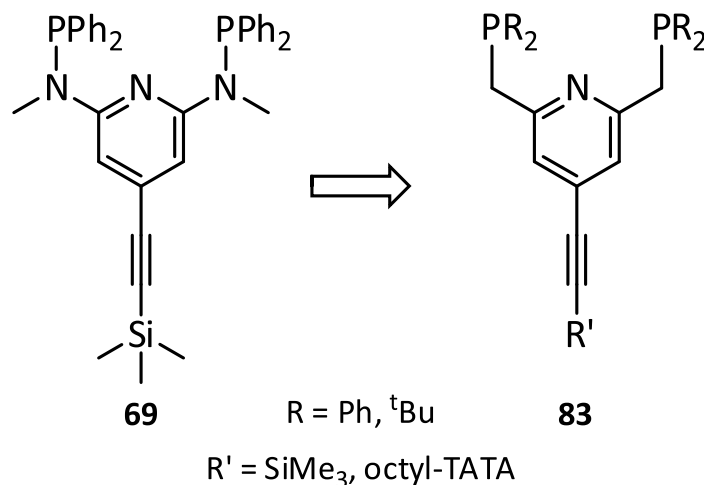


**Abbildung 7.44:** Links: Der  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ -Komplex (**37**) kann auf verschiedenen Substraten (z. B. Ag(111)) deponiert werden. Mitte: Substitution der CO- durch N<sub>2</sub>-Liganden. Rechts: Austausch des Molybdänzentrums durch Eisen(II) oder Ruthenium(II).

Des Weiteren ist die Fragestellung, ob die intrinsisch schwach- oder nicht-aktivierenden Übergangsmetallkomplexe basierend auf Eisen(II) oder Ruthenium(II) auf der Oberfläche durch einen Elektrodichtetransfer von dem Substrat in den entsprechenden Komplex kleine Moleküle wie N<sub>2</sub> oder CO stärker aktivieren können, ein wichtiger Aspekt für die Zukunft (Abbildung 7.44, rechts).<sup>[88,265,303,478–480]</sup>

Da sich herausgestellt hat, dass die N-P-Bindung eine limitierte Stabilität gegenüber verschiedenen Reagenzien (KOH, Na<sub>x</sub>Hg) aufweist, können die Amine im Ligandrückgrat in Anlehnung an das PNP<sup>tBu</sup>-System (**28**) von NISHIBAYASHI *et al.*<sup>[78]</sup> durch eine CH<sub>2</sub>-Einheit ersetzt werden. In diesem Zusammenhang können auch die Phosphingruppen variiert werden, um den elektronischen Einfluss des Liganden zu verändern (Abbildung 7.45).





**Abbildung 7.45:** Variation des Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Pincerliganden (**69**). Durch die Einführung der CH<sub>2</sub>-Einheit könnte die Stabilität des Liganden erhöht werden. Durch die Substitution der Reste an den Phosphingruppen (Phenyl→tert-Butyl) kann der elektronische Einfluss des Liganden variiert werden.

Ausgehend von 4-Brom-2,6-dimethylpyridin kann die zur Verknüpfung mit der TATA-Plattform notwendige TMS-Ethynleinheit über eine Sonogashira-Kupplung eingeführt werden.<sup>[190,481]</sup> Anschließend kann diese Zwischenstufe analog zur Synthese des in 4-Position unfunktionalisierten PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) mit *n*-BuLi und Chlordi-*tert*-butylphosphin zu dem fertigen Liganden PNP<sub>TMS</sub> (**83**) umgesetzt werden.<sup>[352]</sup>

Diese Veränderung des Liganden könnte auch den Vorteil haben, dass die Verknüpfung des freien PNP<sub>TMS</sub>-Liganden (**83**) mit der TATA-Plattform (**67**) zu dem stabilen Produkt PNP<sub>TATA</sub> (**84**) führt, sodass dieser Ligand zunächst auf einer Oberfläche deponiert und anschließend *on-surface* mit verschiedenen Präkursoren metalliert werden kann.



## 8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Verschiedene Aspekte der synthetischen Stickstofffixierung wurden im Rahmen dieser Arbeit behandelt, wobei der Einsatz von PEP-Pincerliganden ( $E = N_{py}, C_{NHC}$ ) in der eisen- und molybdänbasierten, synthetischen Stickstofffixierung bzw. bei der Aktivierung kleiner Moleküle im Fokus stand. Da in den jeweiligen Kapiteln 4, 5, 6 und 7 bereits eine detaillierte Zusammenfassung sowie ein Ausblick gegeben wurde, soll an dieser Stelle die gesamte Arbeit nur kurz zusammengefasst und einige wenige neue Ansätze für die Zukunft vorgestellt werden.

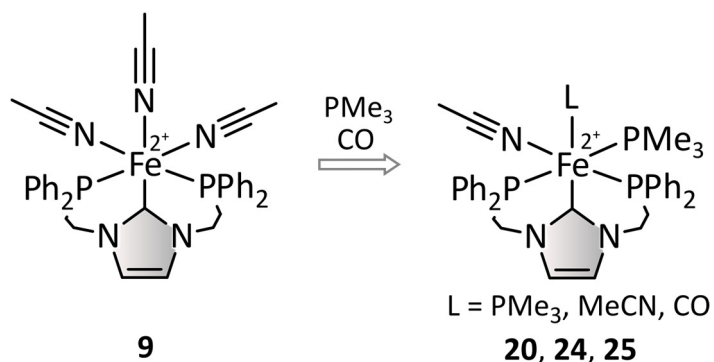
Pincerliganden mit unterschiedlichsten zentralen Donorgruppen, koordiniert an Übergangsmetalle, wie z. B. Palladium, Platin, Eisen oder Molybdän, erwiesen sich in vielen Bereichen der Katalyse als vielversprechend.<sup>[78,149,272,274]</sup> In diesem Zusammenhang konnte 2011 der erste Molybdänkomplex mit einem  $PNP^{tBu}$ -Pincerliganden (**28**) in der Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak erfolgreich als Katalysator eingesetzt werden.<sup>[78]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Katalysatoren mit  $PNP^{tBu}$ -, ( $N$  = Pyridin, Pyrrolid),  $PPP^{tBu}$ - und  $PCP^{tBu}$ -Pincerliganden, welche an verschiedene Übergangsmetalle koordinieren, für die synthetische Stickstofffixierung entwickelt.<sup>[79,117,149,151,159]</sup> Insbesondere die  $PCP^{tBu}$ -Liganden mit einer zentralen NHC-Einheit waren hierbei von großem Interesse, da die entsprechenden zweikernigen,  $N_2$ -verbrückten Molybdänkomplexe sehr effiziente  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Katalysatoren sind.<sup>[79]</sup>

### 8.1. Eisensysteme basierend auf PCP-Pincerliganden

*N*-heterozyklische Carbene sind sehr starke  $\sigma$ -Donoren, sodass ein an ein Übergangsmetallzentrum koordinierter  $N_2$ -Ligand in derartigen Komplexen eine sehr hohe Aktivierung zeigt. Auf diese Weise wird die Protonierung des Distickstoffliganden, welche einen ersten Schritt in der (katalytischen)  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umwandlung darstellt, ermöglicht und weitere Reduktions- und Protonierungsschritte können folgen.<sup>[79,167]</sup> Die Fähigkeit der *N*-heterozyklischen Carbene, sehr viel Elektronendichte in das Metallzentrum zu donieren, führte bei mononuklearen Molybdänkomplexen mit dem  $Im-PCP^{Ph}$ -Liganden (**1**) dazu, dass der koordinierte  $N_2$ -Ligand eine sehr starke Aktivierung zeigte, sodass die Komplexe eine hohe thermische Instabilität aufwiesen.<sup>[167]</sup> In Hinblick auf den Fortschritt der synthetischen Stickstofffixierung dahingehend, dass in Anlehnung an den FeMo-Cofaktor die Entwicklung von eisenbasierten  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Katalysatoren an Bedeutung gewonnen hat, war die Synthese von Eisen- $N_2$ -Komplexen mit dem NHC-basierten  $Im-PCP^{Ph}$ -Liganden (**1**) im ersten Teil dieser Arbeit von

Interesse (Kapitel 4). Der Unterschied zu literaturbekannten Eisenkatalysatoren mit dem Zentralatom in den Oxidationsstufen +I, 0 oder -I,<sup>[30,149]</sup> lag darin, dass die neuartigen Komplexe ein Eisen(II)-Zentrum enthalten und somit eine größere Ähnlichkeit zum biologischen System mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen aufweisen sollten.

Eisendistickstoffkomplexe werden in der Literatur grundsätzlich ausgehend von den entsprechenden Eisen(II)-Halogenidoprekursoren hergestellt, sodass der Fokus zunächst auf der Synthese von Eisen(II)-Chlorido-, Bromido- und Iodidokomplexen mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) lag. Da sich jedoch herausstellte, dass derartige Komplexe nicht bzw. nicht sauber erhalten und dementsprechend weitere Reaktionen auf dem Weg zu Eisen(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen nicht durchgeführt werden konnten, wurde ein Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplex **9** mit dem Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) synthetisiert. Substitutionsversuche der Acetonitril- gegen CO- und/oder PMe<sub>3</sub>-Liganden ergaben jedoch, dass die MeCN-Liganden nicht vollständig ausgetauscht werden können und es stets zur Bildung von verschiedenen Komplexisomeren kommt (Abbildung 8.1).

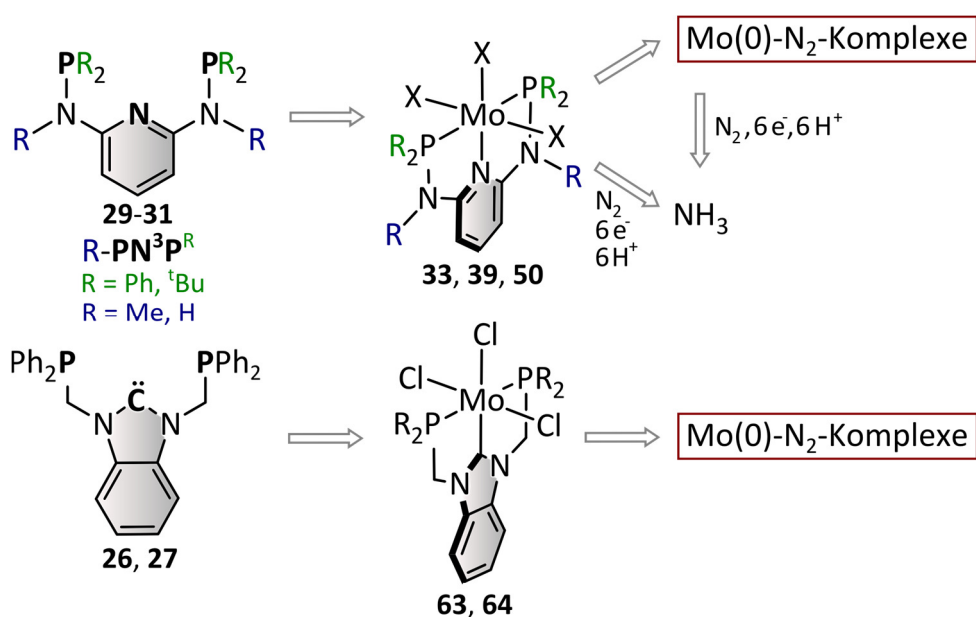


**Abbildung 8.1:** Die Derivatisierung des Eisen(II)-Trisacetonitrilkomplexes **9** mit CO und PMe<sub>3</sub> führt zur Bildung von verschiedenen Komplexen.

Basierend auf der Synthesearbeit im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird daher geschlussfolgert, dass der Im-PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**1**) für die Synthese von Eisen(II)-N<sub>2</sub>-Komplexen nicht geeignet ist. Die Verwendung der PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**26**, **27**), welche im zweiten Hauptkapitel (Kapitel 5) der Arbeit vorgestellt wurden, für die Synthese von Eisen(II)-Carbenkomplexen sollte zukünftig evaluiert werden. Aufgrund der geringeren Flexibilität dieser Liganden **26** und **27** und des damit zusammenhängenden meridionalen Koordinationsmodus besteht die Möglichkeit, dass definierte Eisen(II)-Halogenidokomplexe erhalten werden (Kapitel 4), welche im weiteren Verlauf zu Distickstoffkomplexen umgesetzt werden können.

## 8.2. Molybdänsysteme basierend auf PEP-Pincerliganden ( $E = N_{py}, C_{NHC}$ ) und Untersuchung der katalytischen Aktivität

Die Synthese und Charakterisierung von Molybdänkomplexen sowohl mit den bereits erwähnten  $PCP^R$ -Liganden ( $R = Ph, ^tBu$ ) (**26**, **27**) als auch mit  $R'$ - $PN^3P^R$ -Liganden ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) (**29-31**) war der Forschungsschwerpunkt im zweiten Hauptteil (Kapitel 5). In Anlehnung an die Literatur<sup>[78,119]</sup> sollten Katalysatoren für die  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Umsetzung hergestellt werden. Die  $R'$ - $PN^3P^R$ -Liganden ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) (**29-31**), welche im Ligandenrückgrat eine Aminfunktion enthalten, wurden in der Literatur<sup>[265,337,343]</sup> bereits eingehend untersucht und stellten sich, koordiniert an Molybdän, als interessante Systeme für die synthetische Stickstofffixierung heraus. Durch die Variation der Reste an den Aminen und den Phosphinen konnten sowohl die sterischen als auch elektronischen Eigenschaften der Liganden modifiziert werden. Zunächst wurden die drei Pincerliganden  $H$ - $PN^3P^{Ph}$ ,  $Me$ - $PN^3P^{Ph}$  und  $H$ - $PN^3P^{^tBu}$  (**29-31**) an Molybdän(III)-Präkursoren koordiniert, und es wurde die Umsetzung zu Distickstoffkomplexen untersucht (Abbildung 8.2).



**Abbildung 8.2:** Die synthetisierten  $R'$ - $PN^3P^R$ - und  $PCP$ -Pincerliganden ( $R' = H, Me, R = Ph, ^tBu$ ) wurden an Mo(III) koordiniert und zu Mo(0)-Distickstoffkomplexen umgesetzt. Die katalytische Aktivität der Mo-Komplexe wurde untersucht.

Hierbei stellte sich heraus, dass stets eine Produktmischung mit verschiedenen Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexen erhalten wird. Verschiedene Parameter der Reaktion zu N<sub>2</sub>-Komplexen wurden verändert, wobei

insbesondere die Variation (der Menge) des Coliganden im Mittelpunkt stand. Im Vergleich zum literaturbekannten Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(PNP<sup>tBu</sup>)], welcher über eine Natriumamalgamreduktion erhalten wird,<sup>[78]</sup> ist die gezielte Synthese eines derartigen Komplexes mit den H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>- (**29**) und Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**30**) nicht möglich.

Bei der Umsetzung der [MoX<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)]-Komplexe **50** zu den entsprechenden N<sub>2</sub>-Komplexen stand, in Anlehnung an die Literatur,<sup>[78]</sup> die Synthese eines N<sub>2</sub>-verbrückten, zweikernigen Komplexes im Mittelpunkt. Es zeigte sich jedoch, dass keine mono- oder binuklearen Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe mit dem H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Liganden (**31**) erhalten werden konnten. Darüber hinaus wurde der PNP<sup>tBu</sup>-Ligand (**28**) synthetisiert, an ein Mo(III)-Zentrum koordiniert und die Reduktion zum literaturbekannten N<sub>2</sub>-verbrückten, zweikernigen Komplex [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) nachvollzogen.<sup>[78,123]</sup> Diese Mo(III)- und Mo(0)-Komplexe **40** und **47** mit dem PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) sollten in Katalyseexperimenten als Vergleichssysteme dienen. Die Reproduktion des bekannten Komplexes [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)] (**47**) gelang basierend auf den Literaturangaben nicht.<sup>[78]</sup> Es wurde stets eine Produktmischung erhalten, die eine sehr hohe thermische Instabilität aufwies.

Neben den PN<sup>3</sup>P- (**29-31**) wurden in diesem zweiten Hauptteil auch PCP<sup>R</sup>-Liganden (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) (**26**, **27**) synthetisiert und deren Koordination an Molybdän untersucht (Abbildung 8.2). Molybdänkomplexe mit dem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) sind literaturbekannt und sollten im Rahmen dieser Arbeit aufgrund ihrer hohen katalytischen Effizienz wiederum als Vergleichssysteme für Katalyseexperimente dienen.<sup>[79]</sup> Der PCP<sup>Ph</sup>-Ligand (**26**) weist im Vergleich zum Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1**) eine Methylen- statt einer Ethylenbrücke zwischen der NHC-Einheit und den Phosphingruppen auf. Dies sollte dazu führen, dass sich die zentrale NHC-Einheit aufgrund der geringeren Flexibilität des Liganden **26** weniger stark verdreht und es so zu einer besseren Überlappung der Orbitale zwischen dem Carben und dem Molybdän kommt. Das wiederum sollte zur Folge haben, dass aufgrund einer möglichen Mo→C-π-Rückbindung<sup>[79]</sup> weniger Elektronendichte übertragen wird, der N<sub>2</sub>-Ligand weniger stark aktiviert ist und die resultierenden Komplexe eine höhere thermische Stabilität aufweisen. Allerdings stellte sich heraus, dass ausgehend von der [MoCl<sub>3</sub>(PCP<sup>Ph</sup>)]-Stufe (**63**) während der Na<sub>x</sub>Hg-Reduktion erneut lediglich eine Produktmischung mit verschiedenen Komplexisomeren erhalten wurde. Auch die Synthese eines zweikernigen, N<sub>2</sub>-verbrückten Komplexes gelang nicht. Ein derartiger Komplex **65** konnte ebenfalls mit dem PCP<sup>tBu</sup>-Liganden (**27**) nicht erhalten werden, sodass auch hier die Reproduktion des literaturbekannten Komplexes [{Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCP<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>2</sub>)]<sup>[79]</sup> (**65**) erfolglos blieb.

Die im zweiten Hauptkapitel synthetisierten Molybdänkomplexe **33**, **39**, **50**, **40** und **43** mit den PN<sup>(3)</sup>P-Liganden wurden im dritten Hauptteil hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht, die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak zu katalysieren (Kapitel 6). Die Katalyseexperimente wurden zum einen in homogener Lösung mit einer Protonen- und Elektronenquelle durchgeführt. Zum anderen

---

wurde der Katalyseversuch in eine elektrochemische Umgebung integriert, wobei die literaturbekannten Komplexe  $[\text{MoX}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) (**40**) und „ $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ “ (**47**) verwendet wurden.<sup>[78,119]</sup> Der letztere lag als Produktmischung verschiedener  $\text{Mo(0)-N}_2$ -Komplexen vor. Die Reaktionsbedingungen während der  $\text{N}_2$ -zu- $\text{NH}_3$ -Umsetzung wurden in Anlehnung an die Durchführung der Versuche von NISHIBAYASHI *et al.* gewählt.<sup>[119]</sup> Ausgehend von dem  $\text{Mo(III)}$ -Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**) konnten mittels  $[\text{LutH}]\text{OTf}$  und  $\text{CrCp}^*_2$  bis zu 3.12 Äquivalente Ammoniak erhalten werden, welches einer katalytischen Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  entspricht. Somit stellt dieser Komplex  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$  (**50-Cl**) das erste System im Arbeitskreis TUCZEK dar, welches die Protonierung und Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak katalysiert. Die Komplexe **33** und **39** mit den  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ - (**29**) und  $\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**30**) waren nicht in der Lage,  $\text{N}_2$  in  $\text{NH}_3$  umzuwandeln. Durch die Einführung einer elektronendonierenden Gruppe in 4-Position des Pyridinrings und eine eventuelle Variation der Reste der Phosphindonoren der  $\text{PN}^3\text{P}$ -Pincerliganden könnte die katalytische Aktivität der resultierenden  $\text{Mo(III)}$ -Komplexe gesteigert werden.

Die Versuche zur elektrochemischen Durchführung der katalytischen Ammoniaksynthese basierend auf literaturbekannten Komplexen **40** und **47**<sup>[78,119]</sup> blieben erfolglos. Geringe  $\text{NH}_3$ -Mengen konnten zwar nachgewiesen werden, jedoch lagen diese im Bereich von ca. 0.2 Äquivalenten. Die Reaktionsbedingungen während des Katalyseexperiments sowie die Reaktionsführung müssen eventuell in Kooperation mit einer Arbeitsgruppe, deren Forschungsschwerpunkt auf der Elektrochemie liegt, optimiert werden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die verwendeten Komplexe **40** und **47** eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff aufweisen. Der Aufbau des elektrochemischen Experiments muss folglich auch dahingehend optimiert werden, dass jeglicher Kontakt mit Sauerstoff während der Vorbereitung und Durchführung des Experiments vermieden wird.

### 8.3. Fixierung eines Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexes auf Au(111)

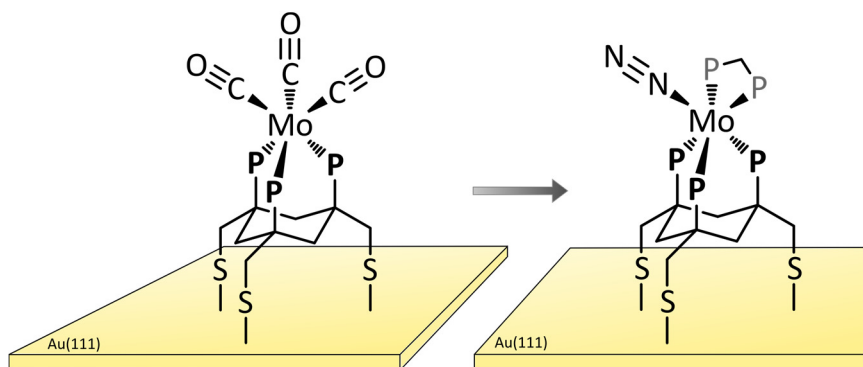
Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Fixierung eines Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexes **37** auf einer Goldoberfläche untersucht (Kapitel 7). Dieser Aspekt stand im Zusammenhang mit der Fragestellung, in welche Richtung sich die synthetische Stickstofffixierung in der Zukunft entwickelt bzw. entwickeln soll. So wurde in den letzten Jahren gezeigt, dass mit verschiedenen Ligandendesigns und Übergangsmetallen in homogener Lösung erhebliche  $\text{NH}_3$ -Mengen generiert werden können (Kapitel 6.1).<sup>[121]</sup> Eine weitere Steigerung der Turnover Zahl bringt folglich wenig neuen Erkenntnisse z. B. hinsichtlich des Reaktionsmechanismus. Aus diesem Grund ist ein neuartiger Ansatz, die homogene Katalyse an definierten Übergangsmetallkomplexen mit der heterogenen Katalyse auf einer Oberfläche zu verbinden. Auf diese Weise können eventuell existierende alternative Reaktionspfade

der N<sub>2</sub>-zu-NH<sub>3</sub>-Umwandlung untersucht oder die Aktivierungsenergie dieser Reaktion erniedrigt werden.

Für den Zweck der Oberflächenfixierung wurde ein in 4-Position funktionalisierter Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Pincerligand (**69**) synthetisiert, an einen Molybdän(0)-Tricarbonylpräkursor koordiniert und mittels des TATA-Plattformkonzepts auf einer Goldoberfläche deponiert. Carbenkomplexe bieten im Vergleich zu Komplexen mit dem isoelektronischen N<sub>2</sub>-Liganden den Vorteil einer höheren Stabilität. Auf diese Weise konnte der Einfluss des Goldsubstrats auf die Aktivierung der CO-Liganden untersucht werden. Der adsorbierte Komplex [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)] (**37**) wurde mittels verschiedener Oberflächenspektroskopie-Methoden (STM, XPS, NEXAFS, IRRAS) untersucht, sodass die Ausbildung einer geordneten Monolage, die senkrechte Orientierung des Moleküls **37** zur Oberfläche und die strukturelle Integrität des Komplexes bestätigt werden konnten. Anhand von IRRAS-Messungen im Vergleich zu schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von **37** im Festkörper und in Lösung wurde eine eindeutige elektronische Kopplung des Komplexes [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)]@Au(111) (**37**@Au(111)) mit der Oberfläche nachgewiesen. Aufgrund der Elektronegativität des Goldsubstrats wird Elektronendichte in die Oberfläche abgeführt, sodass die CO-Liganden eine leicht niedrigere Aktivierung als im Festkörper zeigen. Die dynamische Aktivierung, die insbesondere bei der ersten A<sub>1</sub>-Schwingung von Bedeutung ist, wirkt diesem Effekt entgegen, sodass diese Schwingung weniger stark zu höheren Wellenzahlen als die B<sub>1</sub>- und A<sub>1</sub>(2)-Schwingungen verschoben ist.

Der Einfluss der Oberfläche auf die Aktivierung des kleinen Moleküls CO ist in Bezug auf die Stickstofffixierung von besonderem Interesse. Durch eine Veränderung des Ligandendesigns, der Art des Metalls oder durch die Verwendung alternativer Oberflächen kann die elektronische Kopplung zwischen dem Substrat, dem Übergangsmetallzentrum und damit zusammenhängend dem koordinierten kleinen Molekül (CO, N<sub>2</sub>) variiert werden. Neben dem in Kapitel 7.5 gegebenen Ausblick ist es zusätzlich von Interesse, Übergangsmetallkomplexe mit einem anderen Ligandendesign auf einer Oberfläche zu fixieren und hinsichtlich der synthetischen Stickstofffixierung einzuordnen. Insbesondere facial koordinierende Liganden, deren Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe im Arbeitskreis TUCZEK in den letzten Jahren eingehend untersucht wurden, sind hierfür geeignet. Derartige Liganden bieten den Vorteil, dass aufgrund des facialen Koordinationsmodus bei der Synthese von Distickstoffkomplexen zweizählige Coliganden verwendet werden können, die zur erhöhten Stabilität der Komplexe und zur Ausbildung lediglich eines Isomers führen.<sup>[171,173,174]</sup> Der N<sub>2</sub>-Ligand koordiniert folglich in *trans*-Position zu einer Donorgruppe des facialen Liganden, sodass aufgrund der Orientierung des Distickstoffliganden zur Oberfläche die NN-Streckschwingung mittels IRRAS-Spektroskopie abgebildet und untersucht werden kann. Auch in diesem Fall bietet sich zunächst die Synthese von Tricarbonylkomplexen an. Diese können anschließend kovalent an die Goldoberfläche gebunden und (schwingungs-)spektroskopisch untersucht werden (Abbildung 8.3).





**Abbildung 8.3:** Molybdän(0)-Komplexe mit facialen Phosphinliganden, welche über Thiolatgruppen kovalent an die Goldoberfläche binden.  $P = Ph$ , etc.  $P = Me, Ph$ .

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit Modellsysteme für die synthetische Stickstofffixierung basierend auf PEP-Pincerliganden ( $E = N_{py}, C_{NHC}$ ) synthetisiert und charakterisiert. Spektroskopische Untersuchungen der hergestellten Komplexe wurden in Lösung, im Festkörper und auf der Oberfläche durchgeführt. Es konnte im Arbeitskreis TUCZEK ein erster  $N_2$ -zu- $NH_3$ -Katalysator synthetisiert werden, dessen Aktivität durch die Optimierung der elektronischen Eigenschaften des Liganden gesteigert werden könnte. Weiterhin wurde mit dem  $[Mo(CO)_3(Me-PN^3P_{TATA})]$ -Komplex (**37**) auf Gold die Basis für weitere Untersuchungen zur Deponierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Stickstofffixierung auf Oberflächen geschaffen.



## 9. SYNTHESSEN

### 9.1. Allgemein

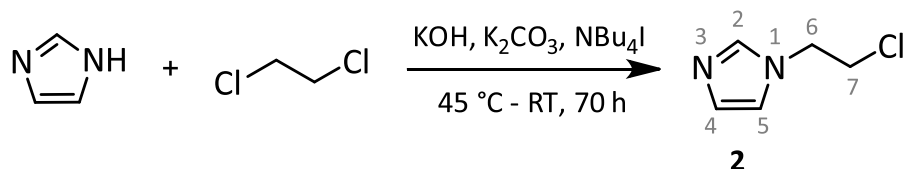
Die Synthesen der Eisen(II)- und Molybdänkomplexe sowie die Ligandensynthesen, in denen Phosphine eingesetzt wurden, wurden, soweit nicht anders angegeben, generell unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Weitere Synthesen, die unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, wurden gekennzeichnet. Lagerung empfindlicher Edukte und Produkte sowie die Vorbereitung der Synthesen erfolgte in einer Stickstoff-Glovebox der Firma M. Braun (Labmaster 130). Die für empfindliche Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden wasser- und sauerstofffrei eingesetzt. Hierzu erfolgte eine Destillation unter einer Argonatmosphäre über den folgenden Trocknungsmitteln:

- Toluol, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Dichlormethan, Benzol, Acetonitril, Triethylamin über Calciumhydrid, Dimethylsulfoxid (unter N<sub>2</sub>), Chlorbenzol (unter N<sub>2</sub>)
- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Methanol über Magnesiummethanolat
- Ethanol über Natriummethanolat
- Aceton über Drierite™
- Dimethylacetamid über Molsieb (3 Å)

Alle sonstigen, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

<sup>15</sup>N-Experimente wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Probenaufbewahrung erfolgte in einer Argon-Glovebox der Firma M. Braun (Labmaster 130).

Literaturbekannte Synthesen werden im Folgenden gekennzeichnet und aufgeführt, um die einzelnen Syntheseschritte genauer nachvollziehen zu können. Die Vorstufe Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat zur TATA-Plattform wurde vom Arbeitskreis HERGES aus dem Otto Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel bereitgestellt. Die Octyl-TATA-Plattform 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulentafluorborat wurde gemäß der Literatur<sup>[415]</sup> synthetisiert.

9.2. Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden und ihre Eisen(II)-Komplexe9.2.1. Synthese von 1-(2-Chlorethyl)imidazol (**2**)<sup>[301]</sup>

Es wurden 15.0 g (221 mmol) Imidazol, 56.0 g (1.00 mol) Kaliumhydroxid, 44.3 g (320 mmol) Kaliumcarbonat und 1.07 g (2.90 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 400 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 45 °C und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Salze wurden abfiltriert, die organische Phase zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt i. Vak. getrocknet.

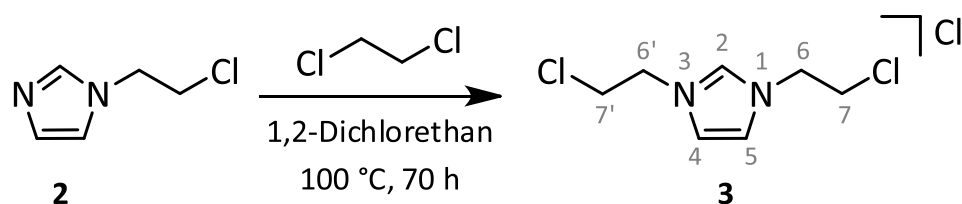
**Ausbeute:** 20.8 g (160 mmol, 72 %), gelbes Öl

Literatur<sup>[301]</sup>: keine Angabe.

*Anmerkung:* Das Produkt muss innerhalb weniger Tage weiter zu 1,3-Bis(2-chlorethyl)imidazolium-chlorid (**3**) (s. 9.2.2) umgesetzt werden. Andererseits verfärbt es sich orangefarben und lässt sich nicht mehr in 1,2-Dichlorethan lösen, sodass die folgende Synthese nicht funktioniert.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 7.67 (t, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-2), 7.32 (t, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-5), 6.91 (t, <sup>3</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-4), 4.31 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, H-7), 3.93 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, H-6) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 137.7 (s, C-2), 128.5 (s, C-5), 119.4 (s, C-4), 47.6 (s, C-7), 44.4 (s, C-6) ppm.

9.2.2. Synthese von 1,3-Bis(2-chlorethyl)imidazolium-chlorid (**3**)<sup>[271]</sup>

Es wurden 10.0 g (76.9 mmol) 1-(2-Chlorethyl)-imidazol (**2**) in 200 mL DMSO gelöst und für 70 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde über eine Glasbrücke i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und zu 200 mL kaltem Ether gegeben. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 12.1 g (53.1 mmol, 69 %), braunes Öl

Literatur<sup>[271]</sup>: 77 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.67 (t, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-2), 8.02 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-4,5), 4.64 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 4H, H-7,7'), 4.13 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 4H, H-6,6') ppm.

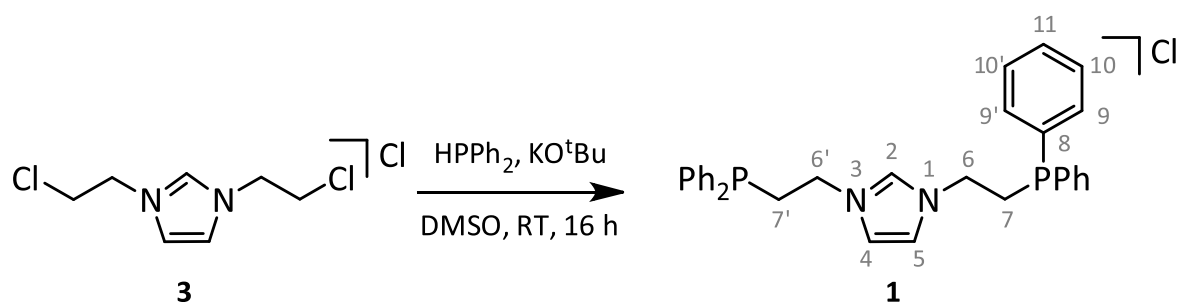
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 137.6 (s, C-2), 122.7 (s, C-4,5), 50.4 (s, C-7,7'), 43.2 (s, C-6,6') ppm.

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

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	36.6	4.8	12.2	46.3
gemessener Wert	35.2	5.8	12.9	37.0

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3137 (m), 3967 (m), 2995 (m), 2957 (m), 2858 (w), 1635 (br, w), 1562 (s), 1441 (m), 1404 (w), 1359 (w), 1336 (w), 1302 (w), 1229 (w), 1173 (s), 1159 (sh), 1111 (w), 1050 (w), 1019 (w), 954 (m), 905 (w), 844 (br, w), 758 (m), 707 (w), 647 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 9.2.3. Synthese von Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl)<sup>[271]</sup>



Es wurden 3.92 g (35.0 mmol) Kalium-tert-butanolat in 20 mL DMSO suspendiert und mit 6.50 g (35.0 mmol) Diphenylphosphin versetzt. Die rote Lösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese wurde anschließend zu 4.00 g (17.5 mmol) 1,3-Bis(2-chlorethyl)imidazolium-chlorid (**3**) in 20 mL DMSO getropft. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel über eine Glasbrücke i. Vak. bei 60 °C entfernt. Anschließend wurden 70 mL Methanol hinzugegeben und das entstandene Salz über Celite® abfiltriert. Wiederum wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei 50 °C entfernt und der Rückstand mit 30 mL THF versetzt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 15 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 4.35 g (8.24 mmol, 45 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[271]</sup>: 44 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 9.44 (t, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, H-2), 7.79 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-4,5), 7.47-7.43 (m, 8H, H-9,9'), 7.40-7.37 (m, 12H, H-10,10',11), 4.23 (td, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 6.2 Hz, 4H, H-6,6'), 2.72 (m, 4H, H-7,7') ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 136.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 12.4 Hz, C-8), 136.1 (s, C-2), 132.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 19.3 Hz, C-9,9'), 129.1 (s, C-11), 128.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.0 Hz, C-10,10'), 122.3 (s, C-4,5), 46.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 26.4 Hz, C-6,6'), 27.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 14.1 Hz, C-7,7') ppm.

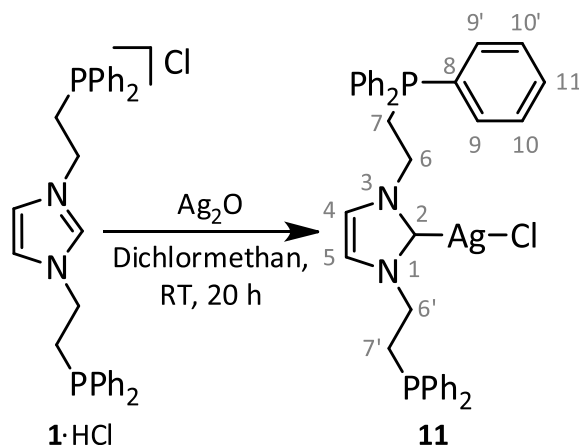
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = -21.1 (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{P}_2$

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	70.4	5.9	5.3	6.7
gemessener Wert	70.2	6.2	5.4	6.9

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3127 (br, w), 3070 (w), 3952 (w), 3004 (w), 2943 (m), 2904 (w), 2852 (w), 2816 (sh), 1583 (w), 1559 (m), 1480 (m), 1441 (m), 1431 (m), 1411 (w), 1404 (w), 1363 (w), 1351 (w), 1322 (w), 1301 (w), 1268 (w), 1258 (w), 1206 (w), 1175 (m), 1161 (m), 1138 (w), 1094 (m), 1067 (w), 1043 (w), 1026 (m), 1016 (sh), 996 (w), 986 (m), 959 (w), 939 (w), 915 (w), 893 (m), 839 (m), 771 (m), 738 (ss), 693 (ss), 654 (w), 636 (s), 603 (w), 504 (s), 483 (s), 462 (w), 429 (m), 408 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.2.4. Synthese von $[\text{AgCl}(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]$ (**11**)<sup>[271]</sup>



Es wurden 410 mg (780  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Im-PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HCl}$  (**1**·HCl) in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 89.0 mg (390  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ag}_2\text{O}$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt. Nachdem 20 mL Ether hinzugegeben wurden, wurde der Feststoff erneut abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 381 mg (599  $\mu\text{mol}$ , 77 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[271]</sup>: 92 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K):  $\delta$  = 7.43-7.25 (m, 20H,  $H$ -4,5,9,9',10,10',11), 4.28 (br s, 4H,  $H$ -6,6'), 2.72 (br s, 4H,  $H$ -7,7') ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 132.4 (br s, C-9,9'), 129.8 (br s, C-11), 128.7 (br s, C-10,10'), 121.9 (s, C-4,5), 48.5 (br s, C-6,6'), 28.6 (br s, C-7,7') ppm.

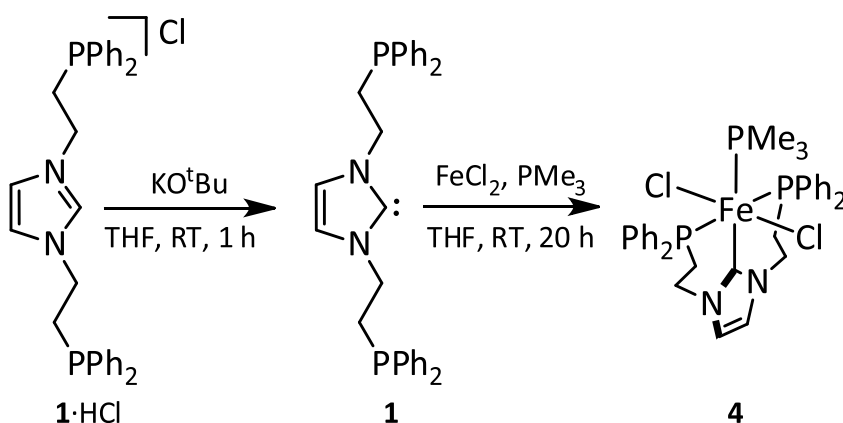
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = -10.0 (br s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>AgClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	58.5	4.9	4.4
gemessener Wert	56.7	5.6	4.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3152 (w), 3119 (w), 3049 (w), 3018 (w), 2946 (w), 2926 (w), 2898 (w), 1586 (w), 1570 (w), 1482 (m), 1433 (m), 1402 (w), 1381 (w), 1342 (w), 1325 (w), 1286 (w), 1272 (m), 1227 (m), 1188 (w), 1158 (w), 1139 (w), 1096 (m), 1071 (w), 1042 (w), 1027 (m), 998 (m), 954 (w), 854 (m), 841 (sh), 806 (w), 751 (sh), 734 (s), 721 (m), 692 (s), 667 (sh), 646 (w), 618 (w), 518 (sh), 508 (s), 485 (m), 449 (w), 430 (w), 408 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.2.5. Synthese von [FeCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**4**)



Es wurden 420 mg (794  $\mu$ mol) Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl) und 93.0 mg (834  $\mu$ mol) KO<sup>t</sup>Bu in 15 mL THF für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Entstandenes KCl wurde abfiltriert und mit 10 mL THF gewaschen. Das Filtrat wurde zu 100 mg (794  $\mu$ mol) FeCl<sub>2</sub> in 5 mL DMSO gegeben. Anschließend wurden 63.0 mg (794  $\mu$ mol) PMe<sub>3</sub> hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL THF aufgenommen und 10 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

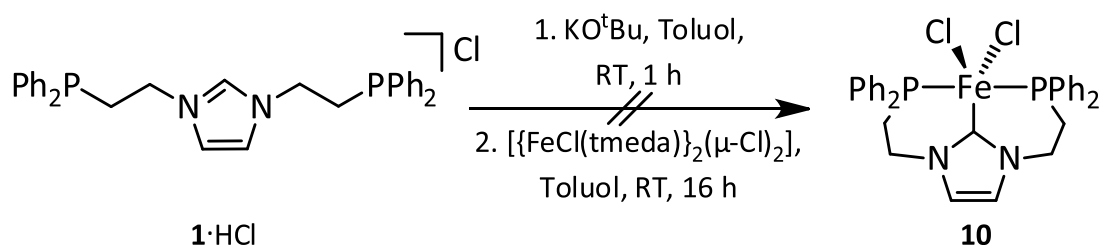
**Ausbeute:** 225 mg (324  $\mu$ mol, 39 %), beigefarbener Feststoff.

**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	58.7	5.7	4.0	10.1
gemessener Wert	57.7	5.4	4.8	11.9

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3156 (w), 3133 (w), 3103 (w), 3050 (w), 3023 (w), 2952 (w), 2907 (w), 2861 (w), 1584 (w), 1562 (m), 1482 (m), 1447 (w), 1434 (s), 1398 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1308 (w), 1264 (br, w), 1212 (w), 1187 (sh), 1173 (m), 1156 (m), 1138 (w), 1121 (w), 1096 (m), 1061 (m), 1040 (w), 1927 (w), 1020 (sh), 996 (m), 954 (w), 891 (w), 840 (m), 788 (w), 752 (sh), 742 (s), 693 (s), 669 (m), 643 (w), 631 (w), 618 (sh), 599 (w), 548 (w), 532 (w), 509 (s) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (Csl):  $\tilde{\nu}$  = 481 (m), 451 (w), 437 (sh), 427 (m), 399 (w), 312 (m), 284 (m), 262 (sh), 153 (m) cm<sup>-1</sup>.

9.2.6. Versuchte Synthese von [FeCl<sub>2</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)] (**10**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an DENG *et al.* durchgeführt.<sup>[310]</sup> Es wurden 230 mg (435 μmol) des Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl-Liganden (**1·HCl**) und 54.0 mg (482 μmol) KO<sup>t</sup>Bu in 20 mL Toluol für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und zu 100 mg (207 μmol) [{FeCl(tmeda)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>] (**12**) in 5 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ein Volumen von ca. 15 mL eingeeengt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Ether in Methanol erhalten. Es stellte sich heraus, dass das gezeigte Produkt nicht entstanden ist. Ein zweikerniger Eisenkomplex mit zwei verbrückenden Im-PCP<sup>Ph</sup>-Liganden (**1<sup>H</sup>**) und jeweils drei gebundenen Chloridoliganden [{FeCl<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-Im-PCP<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] (**13**) wurde erhalten (Kapitel 4.1.2).

**Ausbeute:** 145 mg (111 μmol, 54 %), beigefarbener Feststoff.

**Elementaranalyse der Kristallstruktur:** C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>

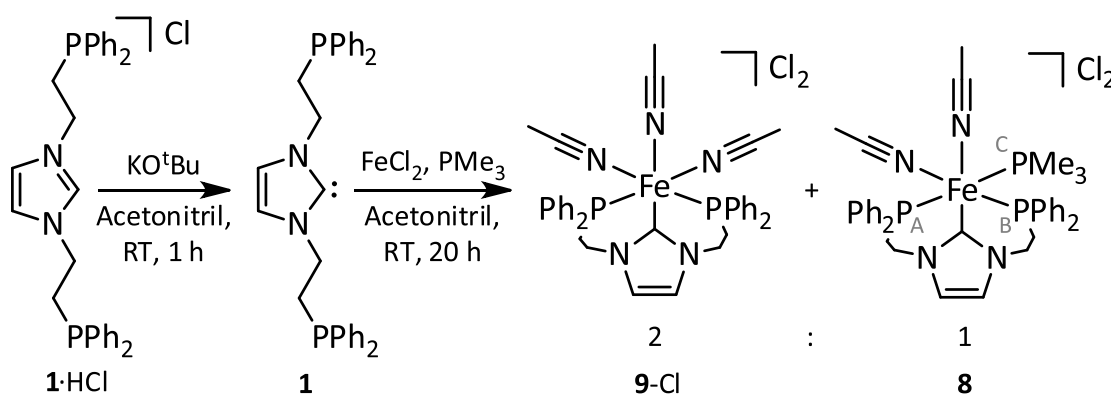
	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	56.7	4.9	4.3	16.2
gemessener Wert	56.3	4.5	3.7	14.1



**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3135 (w), 3106 (w), 3074 (w), 3050 (w), 3022 (m), 2906 (w), 1603 (w), 1584 (w), 1564 (m), 1494 (w), 1481 (m), 1447 (w), 1433 (m), 1413 (w), 1397 (m), 1363 (w), 1329 (w), 1307 (w), 1271 (sh), 1261 (w), 1213 (w), 1172 (m), 1138 (m), 1094 (m), 1071 (w), 1036 (w), 1027 (w), 1019 (w), 996 (w), 972 (w), 951 (w), 920 (w), 887 (w), 840 (m), 788 (m), 749 (s), 742 (s), 734 (s), 691 (s), 670 (m), 642 (m), 630 (w), 593 (m), 548 (w), 507 (s), 582 (s), 464 (m), 450 (w), 436 (sh), 425 (m), 401 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 488 (sh), 482 (s), 466 (m), 452 (w), 437 (m), 431 (m), 426 (m), 398 (w), 379 (w), 313 (m), 291 (m), 287 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.2.7. Synthese von $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})]\text{Cl}_2$ (**9-Cl**) und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{MeCN})_2(\text{PCP})]\text{Cl}_2$ (**8**)



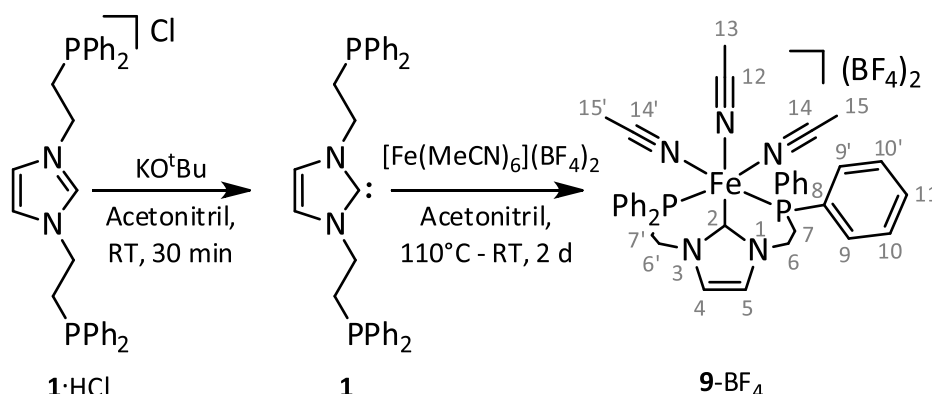
Es wurden 755 mg (1.43 mmol) Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl) und 176 mg (1.57 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 15 mL Acetonitril für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat zu 150 mg (1.19 mmol) FeCl<sub>2</sub> in 5 mL Acetonitril gegeben und 91.0 mg (1.19 mmol) PMe<sub>3</sub> hinzugeotropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 10 mL Ether hinzugegeben, der Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 200 mg, roter Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, Acetonitril-d<sub>3</sub>, 300 K):  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{PCP})]\text{Cl}_2$ :  $\delta$  = 39.8 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.  $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{MeCN})_2(\text{PCP})]\text{Cl}_2$ :  $\delta$  = 51.2 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.5 Hz, 2P, P-B), 31.7 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 68.0 Hz, 2P, P-A), -5.1 (dd,  $^2J_{\text{PP}}$  = 68.0 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.5 Hz, 1P, P-C) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3319 (br w), 3049 (w), 2971 (w), 2858 (w), 2201 (w), 2184 (w), 2164 (w), 1634 (w), 1580 (m), 1564 (m), 1518 (w), 1479 (m), 1453 (w), 1431 (m), 1403 (w), 1352 (w), 1326 (w), 1308 (w), 1267 (w), 1230 (w), 1180 (sh), 1149 (m), 1092 (m), 1071 (m), 1025 (m), 996 (m), 948 (w), 861 (m), 837 (m), 738 (s), 693 (s), 631 (w), 533 (m), 507 (m), 476 (m), 422 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 2858 (m), 2201 (w), 2084 (w), 2031 (w), 1585 (w), 1027 (w), 998 (m), 539 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.2.8. Synthese von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**)

Es wurden 400 mg (756  $\mu\text{mol}$ ) Im-PCP<sup>Ph</sup>·HCl (**1**·HCl) und 93.0 mg (832  $\mu\text{mol}$ ) KO<sup>t</sup>Bu in 5 mL Acetonitril für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat zu 300 mg (630  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  (**18**) in 5 mL Acetonitril gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 5 h refluxiert und für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 10 mL Ether hinzugegeben, der Feststoff vom Lösungsmittel getrennt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 270 mg (319  $\mu\text{mol}$ , 51 %), roter Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.68-7.53 (m, 8H, *H*-10,10'), 7.53-7.48 (m, 12H, *H*-9,9',11), 7.37 (s, 2H, *H*-4,5), 4.40 (m, 4H, *H*-6,6'), 2.99 (m, 4H, *H*-7,7'), 1.96 (s, *H*-13,15,15') ppm.

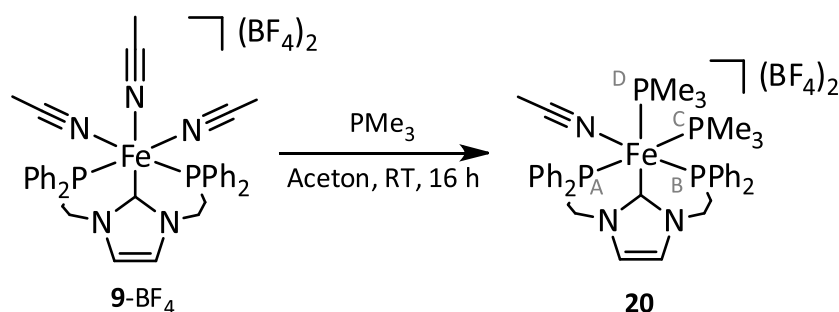
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 177.0 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=23.0 Hz, *C*-2), 137.2 (br s, *C*-14,14'), 135.1 (br s, *C*-12), 133.6 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=4.5 Hz, *C*-10,10'), 132.2 (t, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub>=18.2 Hz, *C*-8), 131.6 (s, *C*-11), 129.9 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=4.4 Hz, *C*-9,9'), 126.0 (s, *C*-4,5), 46.9 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>=1.3 Hz, *C*-6,6'), 26.9 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub>=4.5 Hz, *C*-7,7'), 1.2 (s, *C*-13,15,15') ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 39.8 (s, 2P, *PPh*<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>FeN<sub>5</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	52.6	4.7	8.3
gemessener Wert	52.1	4.7	7.1

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3466 (w), 3372 (w), 3267 (w), 3147 (w), 3056 (w), 2961 (w), 2926 (w), 2853 (w), 2208 (m), 1644 (m), 1583 (m), 1566 (sh), 1482 (w), 1461 (w), 1434 (m), 1407 (w), 1370 (w), 1329 (sh), 1314 (w), 1282 (w), 1261 (m), 1236 (w), 1189 (sh), 1159 (w), 1094 (sh), 1049 (s), 1020 (s), 998 (s), 891 (w), 861 (m), 844 (sh), 799 (m), 741 (m), 694 (s), 673 (sh), 633 (w), 618 (w), 533 (w), 508 (m), 480 (m), 453 (w), 421 (w), 398 (w) cm<sup>-1</sup>.

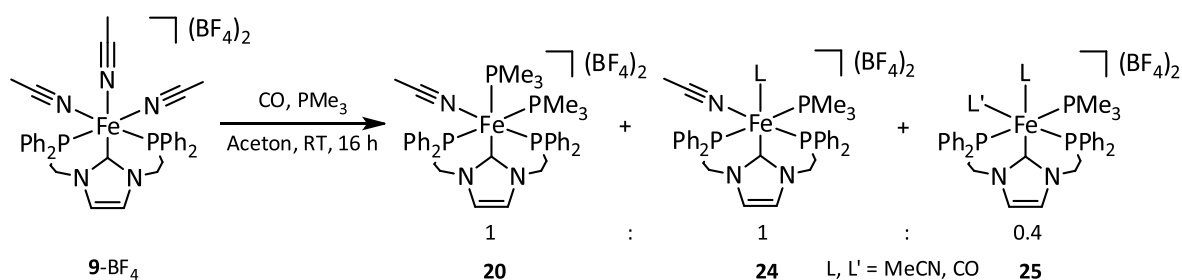
9.2.9. Synthese von  $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{MeCN})(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**20**)

Es wurden 150 mg (178  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) in 3 mL Aceton gelöst und mit 52.0 mg (634  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PMe}_3$  versetzt. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit 10 mL Ether versetzt. Der Feststoff wurde wiederum abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 54 mg, roter Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 300 K):  $\delta$  = 54.7 (ps t,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.5 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.5 Hz, 1P, *P*-B), 27.5 (dd,  $^2J_{\text{PP}}$  = 60.0 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 34.7 Hz, 1P, *P*-A), 14.7 (ddd,  $^2J_{\text{PP}}$  = 60.0 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 46.9 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.6 Hz, 1P, *P*-D), -20.4 (ddd,  $^2J_{\text{PP}}$  = 46.9 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 40.6 Hz,  $^2J_{\text{PP}}$  = 34.7 Hz, 1P, *P*-C) ppm.

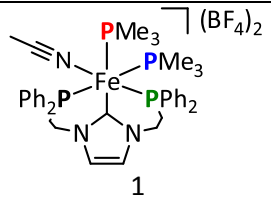
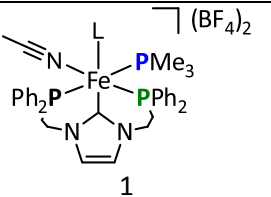
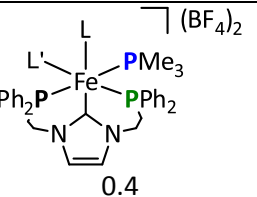
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3149 (w), 3051 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1584 (w), 1478 (w), 1462 (w), 1431 (m), 1377 (w), 1354 (w), 1305 (m), 1284 (w), 1165 (m), 1048 (s), 1030 (s), 998 (sh), 965 (s), 955 (s), 860 (m), 833 (m), 777 (w), 740 (s), 694 (s), 667 (m), 636 (w), 512 (m), 508 (sh), 483 (m), 465 (w), 421 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.2.10. Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und 1 Äq.  $\text{PMe}_3$ 

Die Reaktion wurde unter CO-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden 100 mg (118  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_3(\text{Im-PCP}^{\text{Ph}})](\text{BF}_4)_2$  (**9-BF<sub>4</sub>**) in 5 mL Aceton gelöst und mit 8.00 mg (105  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PMe}_3$  versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet.

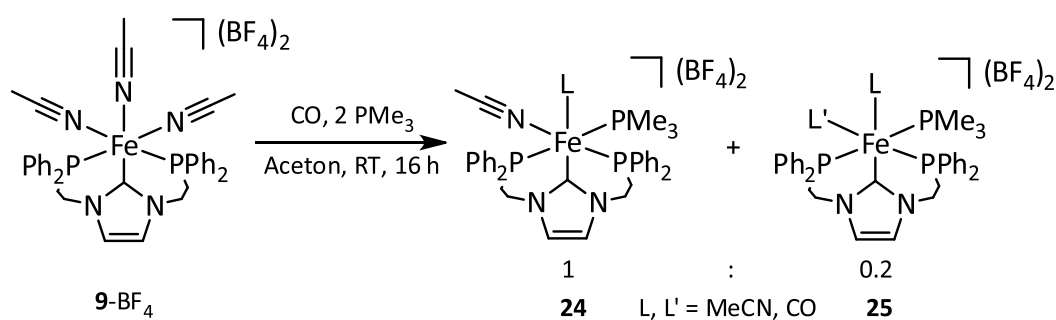
Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

			
Verhältnis	1	1	0.4
δ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>54.3</b> (ps t)	<b>55.1</b> (dd)	<b>32.3</b> (dd)
<i>J</i> /Hz	<i>J</i> <sub>PMe<sub>3</sub></sub> = 40.3	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 39.9 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 2.4	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 97.6 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 45.0
δ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>27.1</b> (dd)	<b>27.1</b> (dd)	<b>20.4</b> (dd)
<i>J</i> /Hz	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 60.2 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 34.5	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 55.0 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 2.4	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 53.7 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 45.0
δ (PMe <sub>2</sub> )/ppm	<b>13.6</b> (ddd)		
<i>J</i> /Hz	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 60.2 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 48.0 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 40.8		
δ (PMe <sub>2</sub> )/ppm	<b>-21.8</b> (ddd)	<b>-4.4</b> (dd)	<b>9.4</b> (dd)
<i>J</i> /Hz	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 48.0 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 40.5 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 34.5	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 55.0 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 39.9	<i>J</i> <sub>PP</sub> = 97.6 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 53.7

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3149 (w), 3055 (w), 2960 (m), 2923 (m), 2852 (w), 2201 (w), 1981 (m), 1926 (m), 1558 (m), 1481 (w), 1457 (w), 1433 (m), 1356 (w), 1302 (m), 1258 (m), 1160 (m), 1048 (s), 1018 (s), 955 (s), 860 (m), 800 (m), 740 (s), 694 (s), 634 (w), 595 (w), 544 (w) cm<sup>-1</sup>.

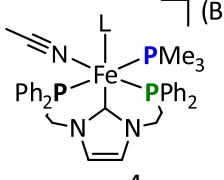
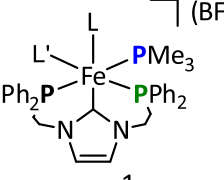
9.2.11. Umsetzung von [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) mit CO und 2 Äq. PMe<sub>3</sub>



Die Reaktion wurde unter CO-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden 100 mg (118 µmol) [Fe(MeCN)<sub>3</sub>(Im-PCP<sup>Ph</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**9-BF<sub>4</sub>**) in 5 mL Aceton gelöst und mit 8.00 mg (105 µmol) PMe<sub>3</sub> versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 10 mL Ether hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet.

Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

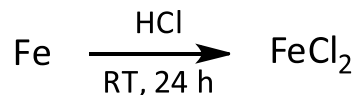
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

		
Verhältnis	4	1
δ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>55.2</b> (dd)	<b>32.4</b> (dd)
J/Hz	J <sub>PP</sub> = 39.9 J <sub>PP</sub> = 2.5	J <sub>PP</sub> = 97.6 J <sub>PP</sub> = 45.1
δ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>27.1</b> (dd)	<b>20.4</b> (dd)
J/Hz	J <sub>PP</sub> = 55.0 J <sub>PP</sub> = 2.4	J <sub>PP</sub> = 53.9 J <sub>PP</sub> = 45.0
δ (PMe <sub>2</sub> )/ppm	<b>-4.3</b> (dd)	<b>9.4</b> (dd)
J/Hz	J <sub>PP</sub> = 55.0 J <sub>PP</sub> = 39.9	J <sub>PP</sub> = 97.6 J <sub>PP</sub> = 53.9

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3376 (w), 3144 (w), 3049 (w), 3010 (w), 2923 (w), 2203 (w), 1980 (w), 1583 (m), 1566 (m), 1482 (w), 1455 (w), 1431 (m), 1356 (w), 1304 (w), 1284 (w), 1234 (w), 1163 (m), 1048 (s), 1032 (s), 998 (s), 963 (s), 862 (m), 842 (m), 740 (m), 692 (m), 634 (w), 619 (w), 592 (w), 545 (w), 517 (m), 508 (m), 478 (m), 421 (w), 404 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 9.3. Synthese von Eisen(II)-Präkursoren

#### 9.3.1. Synthese von $\text{FeCl}_2$



Es wurden 3.10 g (55.5 mmol) Eisenstaub mit 9.50 mL (115 mmol) konzentrierter Salzsäure, welche zuvor für 24 h entgast wurde, versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Salzsäure wurde mit einer Spritze entfernt und der Feststoff kurz i. Vak. getrocknet. Nachdem 20 mL MeOH hinzugegeben wurden, wurde über Celite® filtriert, um überschüssiges Eisen abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff i. Vak. getrocknet.

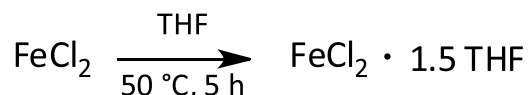
**Ausbeute:** 6.04 g (47.7 mmol, 86 %), weißer Feststoff.

*Anmerkung: Sowohl das kommerziell erhältliche als auch das synthetisierte  $\text{FeCl}_2$  enthalten einen geringen Anteil an Wasser, der auch durch Trocknen i. Vak. nicht zu entfernen ist.*

**Elementaranalyse:**  $\text{FeCl}_2$

	Cl-%
berechneter Wert	55.9
gemessener Wert	52.8

#### 9.3.2. Synthese von $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ <sup>[482]</sup>



Es wurden 1.53 g (12.2 mmol)  $\text{FeCl}_2$  in 35 mL THF 5 h bei 50 °C gerührt. Nachdem das Filtrat über Nacht bei -32 °C gelagert wurde, wurde der Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 5 mL THF gewaschen. Das Produkt wurde für kurze Zeit i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 2.24 g (10.3 mmol, 84 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[482]</sup>: 91 %.

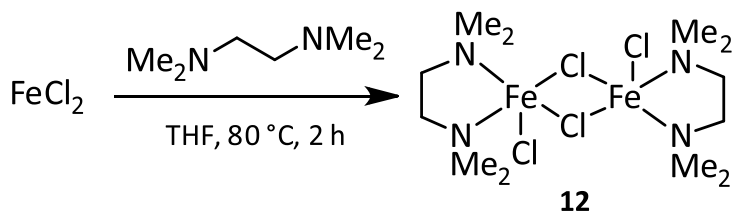
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeO}_{1.5}$

	C%	H%	Cl%
berechneter Wert	30.7	5.2	30.2
gemessener Wert	28.6	5.3	30.1

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3474 (m), 3415 (m), 2985 (m), 2960 (m), 2890 (m), 1600 (m), 1457 (m), 1444 (w), 1362 (w), 1341 (w), 1294 (w), 1243 (w), 1203 (br, w), 1023 (s), 914 (m), 874 (s), 670 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 339 (m), 235 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3.3. Synthese von $[\{\text{FeCl}(\text{tmeda})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**12**)<sup>[316]</sup>



Es wurden 1.00 g (7.95 mmol)  $\text{FeCl}_2$  mit 40 mL THF versetzt und zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 2.83 g (24.6 mmol) Tetramethylethylenediamin hinzugegeben und für 2 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde heiß über Celite® filtriert und die Lösung wurde auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt. Nachdem diese für 2 d bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde, wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit THF/*n*-Hexan (1:2) gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 642 mg (1.33 mmol, 17 %), hellgrüner Feststoff

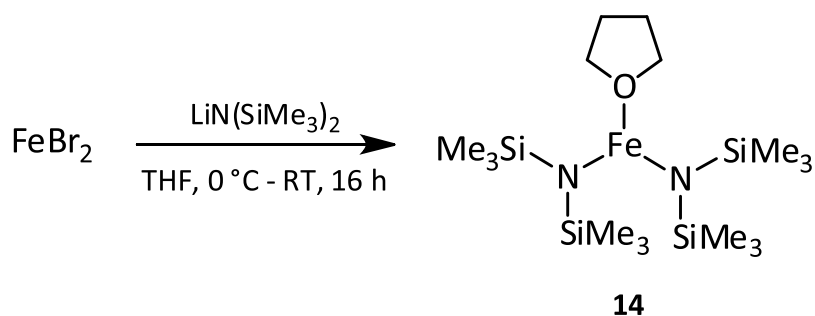
Literatur<sup>[316]</sup>: 17 %.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_4$

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	29.7	6.7	12.2	29.2
gemessener Wert	29.7	7.8	12.2	25.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3006 (m), 2972 (m), 2890 (m), 2873 (m), 2845 (m), 2806 (w), 2795 (w), 2571 (w), 2556 (w), 2451 (w), 2422 (w), 1464 (s), 1410 (w), 1389 (w), 1355 (m), 1285 (m), 1244 (m), 1193 (w), 1166 (m), 1124 (m), 1101 (w), 1063 (m), 1046 (m), 1024 (s), 1006 (s), 986 (w), 948 (s), 901 (w), 856 (w), 795 (s), 768 (m), 643 (w), 589 (m), 486 (m), 463 (m), 442 (m), 411 (w), 392 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 489 (m), 461 (m), 445 (m), 436 (w), 408 (m), 325 (s), 280 (w), 269 (m), 260 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.3.4. Synthese von  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$  (**14**)<sup>[330]</sup>

Zu 500 mg (2.34 mmol)  $\text{FeBr}_2$ , suspendiert in 15 mL THF, wurden bei 0 °C 4.68 mL (1 M in THF)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und die unlöslichen Komponenten abfiltriert. Nachdem das *n*-Hexan i. Vak. entfernt wurde, wurde das Rohprodukt sofort über eine kleine Glasbrücke bei 80 °C im Schlenklinienvakuum destilliert und unter Vakuum in die Glovebox eingeschleust.

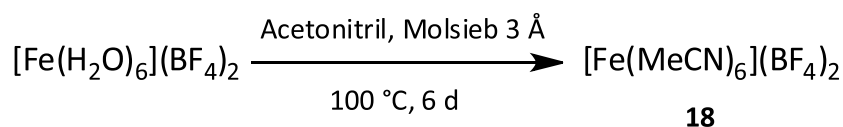
**Ausbeute:** 217 mg (559  $\mu\text{mol}$ , 24 %), hellgrüner, öliges Feststoff

Literatur<sup>[330]</sup>: 91 %.

*Anmerkung:* Das Produkt **14** ist sehr instabil und zersetzt sich schnell z. B. an Schliffen. Die Aufarbeitung, insbesondere das Destillieren, muss schnell erfolgen. Es ist darauf zu achten, dass nicht über 80 °C geheizt wird, da sich auch dann das Produkt **14** schnell zersetzt. Gelagert wird das Produkt bei -17 °C in der Glovebox.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{OSi}_4$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	37.1	8.3	7.2
gemessener Wert	37.9	9.1	5.9

9.3.5. Synthese von  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$  (**18**) – Weg A<sup>[331]</sup>

Es wurden 3.00 g (8.88 mmol)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  mit 150 mL Acetonitril versetzt und für 6 d in einer Soxhlet-Apparatur (Molsieb, 3 Å) refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtriert und i. Vak. bis auf wenige mL eingeeengt. Es wurden 20 mL Ether hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Ether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 3.10 g (6.59 mmol, 75 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[331]</sup>: 87 %.



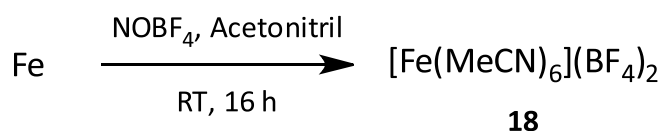
Anmerkung: Da das Produkt sehr hygroskopisch ist, enthält dieses Wasseranteile, was anhand des IR-Spektrums (und der Elementaranalyse) erkennbar wird. Ein erneutes Refluxieren für 5 d in einer Soxhlet-Apparatur (Molsieb, 3 Å) verringerte den Wassergehalt.

**Elementaranalyse:**  $C_{12}H_{18}B_2F_8FeN_6$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	30.3	3.8	17.7
gemessener Wert	24.2	3.7	12.8

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3450 (br, w), 3016 (w), 2948 (w), 2319 (m), 2292 (m), 1648 (br, w), 1427 (br, w), 1370 (w), 1263 (w), 1163 (m), 1111 (s), 1061 (m), 1033 (m), 959 (sh), 914 (s), 791 (w), 747 (s), 538 (m), 514 (m), 494 (sh), 398 (m)  $cm^{-1}$ .

### 9.3.6. Synthese von $[Fe(MeCN)_6](BF_4)_2$ (**18**) – Weg B<sup>[331]</sup>



Es wurden 500 mg (4.27 mmol)  $NOBF_4$  in 20 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 280 mg (5.01 mmol) Eisenpulver und weitere 20 mL Acetonitril hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt, filtriert und mit 40 mL Ether versetzt. Das bei -40 °C ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 512 mg (1.08 mmol, 51 %), weiß-grünlicher Feststoff

Literatur<sup>[331]</sup>: 87 %.

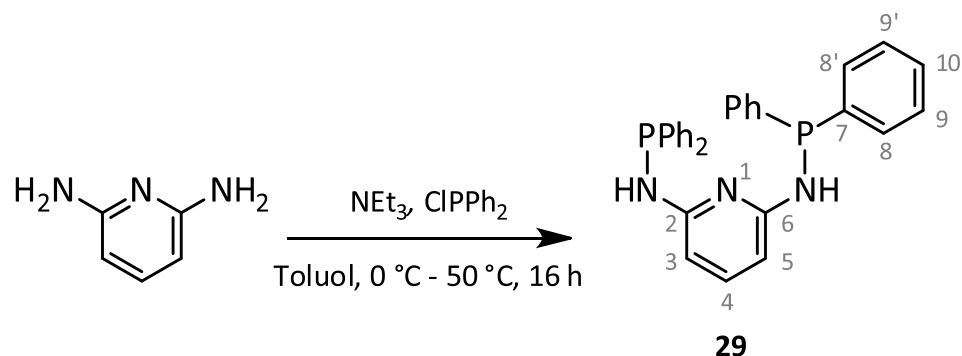
Anmerkung: Da das Produkt sehr hygroskopisch ist, enthält dieses Wasseranteile, was anhand der des IR-Spektrums (und der Elementaranalyse) erkennbar wird. Da kein Edukt eingesetzt wurde, welches Wasser enthält, ist dieses während der Analytik in die Probe gelangt.

**Elementaranalyse:**  $C_{12}H_{18}B_2F_8FeN_6$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	30.3	3.8	17.7
gemessener Wert	23.5	3.1	12.3

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3474 (m), 3433 (m), 3016 (w), 2948 (w), 2319 (m), 2292 (m), 1638 (w), 1427 (br, w), 1370 (w), 1263 (w), 1163 (sh), 1111 (s), 1061 (m), 1033 (m), 959 (sh), 914 (s), 791 (w), 747 (s), 538 (m), 514 (m), 494 (m), 398 (m)  $cm^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 2949 (m), 2314 (w), 2287 (m)  $cm^{-1}$ .

9.4. PN<sup>(3)</sup>P-Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe9.4.1. Synthese von H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**)<sup>[337]</sup>

Es wurden 1.24 g (11.3 mmol) 2,6-Diaminopyridin mit 3.15 mL (22.6 mmol) Triethylamin und 40 mL Toluol versetzt. Nachdem auf 0 °C gekühlt wurde, wurden 5.00 g (22.6 mmol) Chlordiphenylphosphin in 10 mL Toluol hinzuge tropft und für 16 h bei 50 °C gerührt. Die entstandenen Hydrochloride wurden abfiltriert und die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 3.15 g (6.60 mmol, 58%), weißer Feststoff

Literatur<sup>[337]</sup>: 55 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.47-7.42 (m, 8H, *H*-8,8'), 7.37-7.33 (m, 13H, *H*-4,9,9',10), 6.49 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 2H, *H*-3,5), 4.99 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 8.5 Hz, 2H, NH) ppm.

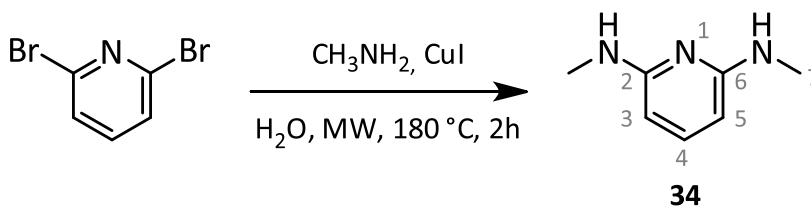
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 157.7 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 1.6 Hz, C-2,6), 139.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, C-7), 139.8 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.0 Hz, C-4), 131.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 20.9 Hz, C-8,8'), 129.3 (s, C-10), 128.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, C-9,9'), 99.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 16.2 Hz, C-3,5) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 26.4 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	73.0	5.3	8.8
gemessener Wert	73.1	5.6	8.7

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3197 (br, m), 3069 (w), 3055 (w), 3001 (w), 1597 (m), 1572 (s), 1501 (w), 1480 (m), 1441 (ss), 1429 (ss), 1409 (sh), 1348 (m), 1305 (w), 1251 (s), 1182 (w), 1151 (m), 1124 (sh), 1090 (m), 1067 (w), 1023 (s), 996 (m), 981 (w), 966 (sh), 907 (w), 842 (w), 805 (m), 783 (m), 734 (s), 691 (ss), 669 (sh), 620 (w), 602 (m), 507 (s), 480 (m), 472 (m), 466 (m), 440 (m), 426 (m), 399 (w), 382 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.4.2. Synthese von *N,N'*-Dimethyl-2,6-diaminopyridin (**34**)<sup>[342]</sup>

Es wurden 991 mg (4.22 mmol) 2,6-Dibrompyridin, 10.0 mg (52  $\mu$ mol) CuI und 2.19 mL (25.3 mmol) Methylamin (40 Gew.-% in H<sub>2</sub>O) in ein Mikrowellenröhrchen (Fassungsvermögen: 5 mL) gegeben und verschlossen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in der Mikrowelle für 2 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1.16 g (8.41 mmol) Kaliumcarbonat hinzugegeben und die entstandenen Kristalle abfiltriert. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Auf eine weitere Aufarbeitung des Filtrats, welches weiteres Produkt enthält, wurde verzichtet, sodass die Ausbeute geringer als in der Literatur ausfällt.

**Ausbeute:** 329 mg (2.40 mmol, 57 %), braune, nadelförmige Kristalle

Literatur<sup>[342]</sup>: 93 %.

*Anmerkung: Das Hochheizen in der Mikrowelle muss ab 120 °C langsam in 10 °C-Schritten erfolgen (alle 60 Sekunden 10 °C höher heizen), da sich ansonsten ein zu hoher Druck aufbaut und die Mikrowelle die Reaktion abbricht.*

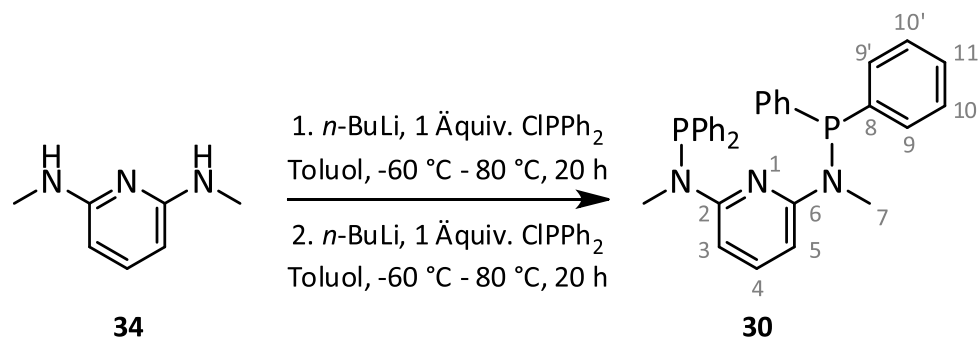
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.05 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, H-4), 5.82 (dd, <sup>3</sup>J = 9.6 Hz, <sup>4</sup>J = 4.9 Hz, 2H, NH), 5.56 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H-3,5), 2.68 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, H-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 158.8 (s, C-2,6), 137.7 (s, C-3,5), 93.4 (s, C-4), 28.1 (s, C-7) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	61.3	8.1	30.6
gemessener Wert	61.1	8.0	30.3

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3290 (br, s), 3185 (sh), 3103 (w), 3066 (w), 3025 (w), 2996 (w), 2934 (m), 2897 (w), 2876 (m), 2850 (w), 2818 (br, m), 1655 (w), 1583 (s), 1566 (sh), 1535 (w), 1492 (m), 1474 (sh), 1450 (m), 1438 (m), 1410 (m), 1377 (m), 1345 (sh), 1298 (br, m), 1273 (m), 1186 (w), 1149 (s), 1127 (m), 1092 (w), 1077 (m), 975 (w), 914 (w), 806 (w), 768 (s), 711 (m), 683 (m), 636 (br, s), 525 (s), 494 (s), 483 (s), 463 (m), 436 (m), 426 (w), 408 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.4.3. Synthese von Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**30**)<sup>[266]</sup>

Es wurden 750 mg (5.47 mmol) *N,N'*-Dimethyl-2,6-diaminopyridin (**34**) in 60 mL Toluol gel\u00f6st und auf -20 °C gek\u00fchlt. Nachdem 2.28 mL (5.47 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben wurden, wurde 2 h bei Raumtemperatur ger\u00fchrt. Anschlie\u00dfend wurde auf -60 °C gek\u00fchlt und 1.21 g (5.47 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugetropft. Die Reaktionsl\u00f6sung wurde f\u00fcr 2 h bei Raumtemperatur und f\u00fcr 16 h bei 80 °C ger\u00fchrt. Die folgende Aufarbeitung wurde an Luft durchgef\u00fchrt. Es wurden 5 mL einer ges\u00e4ttigten Natriumhydrogencarbonatl\u00f6sung hinzugegeben und die organische Phase wurde abgetrennt. Diese wurde \u00fcber Natriumsulfat getrocknet, welches abfiltriert wurde, so dass das L\u00f6sungsmittel i. Vak. entfernt werden konnte. Das braune, \u00f6lige Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosph\u00e4re wiederum in 60 mL Toluol gel\u00f6st, auf -20 °C gek\u00fchlt, mit 2.28 mL (5.47 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt und f\u00fcr 2 h bei Raumtemperatur ger\u00fchrt. Anschlie\u00dfend wurde auf -60 °C gek\u00fchlt, 1.21 g (5.47 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugetropft, f\u00fcr 2 h bei Raumtemperatur und f\u00fcr 16 h bei 80 °C ger\u00fchrt. Erneut wurde die Aufarbeitung an Luft durchgef\u00fchrt. 5 mL einer ges\u00e4ttigten Natriumhydrogencarbonatl\u00f6sung wurden zu der Reaktionsl\u00f6sung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und \u00fcber Natriumsulfat getrocknet. Dieses wurde abfiltriert und das L\u00f6sungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das braune, \u00f6lige Rohprodukt wurde in Acetonitril aufgenommen und auf 60 °C erw\u00e4rmt. Der ausgefallene wei\u00dfe Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 2.09 g (4.13 mmol, 76 %), wei\u00dfer Feststoff

Literatur<sup>[266]</sup>: 54 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.45-7.41 (m, 8H, *H*-9,9'), 7.39-7.34 (m, 13H, *H*-4,10,10',11) 6.86 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz, 2H, *H*-3,5), 2.89 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.8 Hz, 6H, *H*-7) ppm.

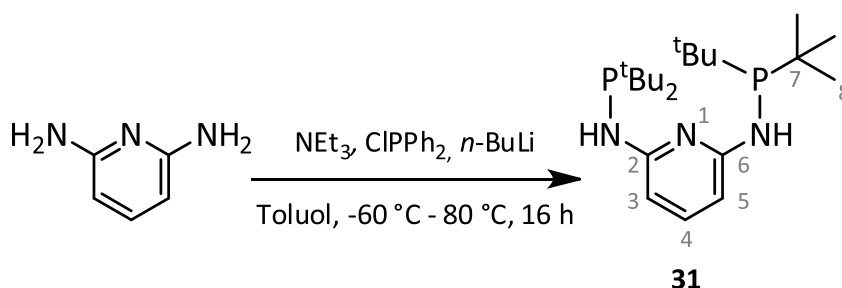
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 159.6 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 27.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, C-2,6), 138.4 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, C-4), 137.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 15.9 Hz, C-8), 132.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 20.8 Hz, C-9,9'), 128.8 (s, C-11), 128.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, C-10,10'), 99.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.2 Hz, C-3,5), 34.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 8.6 Hz, C-7) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 50.1 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	73.7	5.8	8.3
gemessener Wert	73.3	6.1	8.1

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 3052 (w), 3028 (w), 3009 (w), 3001 (w), 2950 (w), 2931 (w), 2916 (w), 2900 (w), 1576 (s), 1558 (sh), 1477 (w), 1454 (sh), 1444 (s), 1431 (s), 1403 (s), 1329 (m), 1302 (sh), 1261 (m), 1219 (w), 1182 (w), 1151 (m), 1091 (m), 1071 (s), 1024 (m), 978 (s), 922 (w), 915 (w), 846 (m), 806 (m), 781 (m), 745 (s), 724 (s), 694 (ss), 616 (w), 581 (w), 559 (m), 550 (w), 503 (s), 480 (m), 460 (w), 440 (m), 421 (w), 400 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.4.4. Synthese von H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**)<sup>[265]</sup>

Es wurden 767 mg (7.03 mmol) 2,6-Diaminopyridin in 30 mL Toluol suspendiert und 1.70 mL (13.9 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Nachdem auf 0 °C gekühlt wurde, wurden 2.52 g (14.0 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugegeben. Bei -60 °C wurden anschließend 5.60 mL (13.9 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) langsam hinzuge tropft. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hatte, wurde dieses für 16 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde nach dem Abkühlen der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Toluol/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Der entstandene Feststoff, bei dem es sich um das Edukt 2,6-Diaminopyridin handelte, wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert, sodass Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden (Kapitel I.2).

**Ausbeute:** 690 mg (1.74 mmol, 25 %), weißer FeststoffLiteratur<sup>[265]</sup>: 78 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.24 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-4), 6.49 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 2H, *H*-3,5), 4.58 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 11.3 Hz, 2H, NH), 1.14 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 12.0 Hz, 36H, *H*-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 160.1 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, C-2,6), 139.1 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.0 Hz C-4), 98.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 19.2 Hz, C-3,5), 34.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 19.3 Hz, C-7) 28.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 15.2 Hz, C-8) ppm.

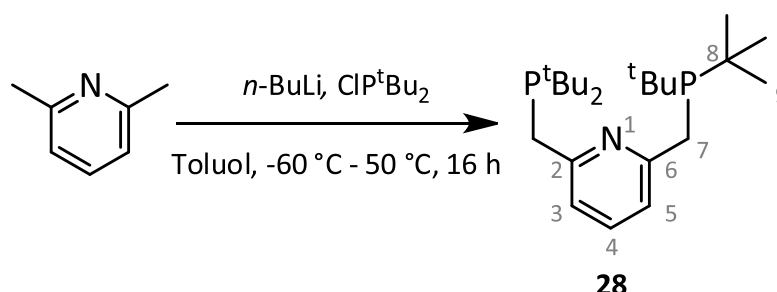
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 59.5$  (s, 2P,  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{P}_2$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	63.5	10.4	10.6
gemessener Wert	63.4	10.4	11.0

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3442$  (w), 3371 (m), 3338 (w), 3193 (w), 2981 (m), 2961 (m), 2937 (m), 2893 (m), 2859 (m), 1580 (s), 1552 (m), 1461 (s), 1446 (s), 1403 (sh), 1370 (m), 1359 (sh), 1342 (m), 1284 (s), 1206 (w), 1178 (w), 1158 (m), 1114 (sh), 1080 (w), 1020 (m), 1009 (m), 948 (w), 928 (w), 863 (w), 805 (s), 795 (s), 779 (s), 754 (w), 727 (m), 605 (s), 568 (w), 508 (m), 480 (s), 449 (m), 415 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.4.5. Synthese von $\text{PNP}^{t\text{Bu}}$ (**28**)<sup>[352]</sup>



Es wurden 741 mg (6.90 mmol) Lutidin mit 10 mL Ether versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 5.67 mL (14.2 mmol) *n*-BuLi langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf -60 °C wurden 2.50 g (13.8 mmol) Chlordi-*tert*-butylphosphin hinzuge tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 mL Wasser gequench und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 10 mL Ether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Rohprodukt in 20 mL Acetonitril aufgenommen. Nachdem 10 min bei 60 °C gerührt wurde, wurde der Feststoff abfiltriert und mit 40 mL Acetonitril gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 1.30 g (3.29 mmol, 48 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[352]</sup>: 55 %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 7.24$  (m, 2H, *H*-3,5), 7.16 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, *H*-4), 3.09 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.7$  Hz, 2H, *H*-7), 1.12 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 10.7$  Hz, 36H, *H*-9) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = 161.6$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.7$  Hz, C-2,6), 135.9 (s, C-4), 120.9 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz,  $^5J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz, C-3,5), 32.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 25.9$  Hz, C-7), 31.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 24.1$  Hz, C-8), 30.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz, C-9) ppm.

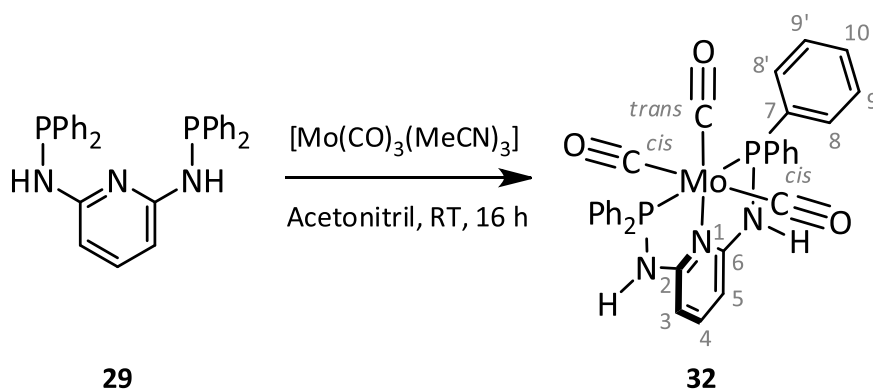
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 35.6 (s, 2P, P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) ppm.

Elementaranalyse: C<sub>23</sub>H<sub>43</sub>NP<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	69.8	11.0	3.5
gemessener Wert	69.8	10.8	3.7

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2974 (m), 2945 (s), 2890 (m), 2858 (s), 1584 (m), 1573 (m), 1457 (s), 1385 (w), 1363 (s), 1264 (m), 1217 (w), 1172 (m), 1119 (w), 1078 (m), 1015 (m), 992 (m), 983 (m), 928 (w), 829 (s), 809 (m), 792 (m), 754 (m), 688 (m), 622 (w), 598 (m), 565 (m), 466 (m), 446 (m), 428 (m), 418 (w), 389 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.6. Synthese von [Mo(CO)<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**32**)<sup>[337]</sup>



Der Präkursor [Mo(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] wurde durch 1.5-stündiges Refluxieren bei 92 °C von 167 mg (629 μmol) [Mo(CO)<sub>6</sub>] in 15 mL Acetonitril *in situ* erhalten. Nach dem Abkühlen wurden 300 mg (629 μmol) des H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Liganden (**29**) hinzugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 165 mg (250 μmol, 40 %), gelber Feststoff

Literatur<sup>[337]</sup>: 34 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 8.40 (br s, 2H, NH), 7.77-7.72 (m, 8H, H-8,8'), 7.45-7.35 (m, 13H, H-4,9,9',10), 6.56 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-3,5) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 229.5 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, *trans*-CO), 212.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.2 Hz, *cis*-CO), 161.4 (ABX, C-2,6), 142.5 (ABX, C-7), 138.5 (s, C-4), 131.5 (ABX, C-8,8'), 130.2 (s, C-10), 128.9 (ABX, C-9,9'), 99.4 (ABX, C-3,5) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 105.7 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

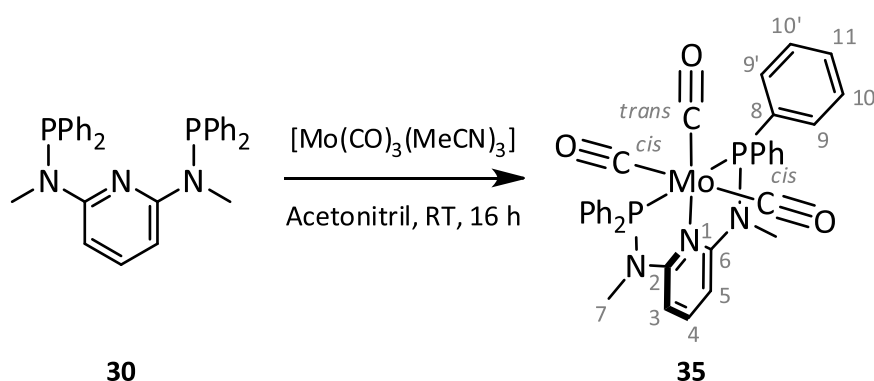
	C%	H%	N%
berechneter Wert	58.5	3.8	6.4
gemessener Wert	58.3	4.0	6.8

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3354 (w), 3304 (w), 3055 (w), 1962 (m), 1949 (m), 1864 (m), 1837 (s), 1819 (m), 1799 (m), 1780 (s), 1626 (w), 1603 (m), 1572 (m), 1481 (w), 1454 (s), 1433 (m), 1386 (m), 1328 (w), 1302 (w), 1274 (w), 1210 (w), 1182 (w), 1161 (m), 1097 (m), 1070 (w), 1047 (m), 1026 (m), 998 (m), 969 (w), 918 (w), 850 (m), 806 (sh), 778 (m), 744 (w), 727 (m), 691 (s), 633 (m), 608 (m), 585 (m), 528 (sh), 514 (sh), 507 (s), 486 (s), 477 (sh), 462 (m), 436 (m), 419 (w), 405 (sh), cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 395 (m), 304 (w), 287 (w), 241 (w), 213 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3058 (m), 1967 (m), 1950 (w), 1588 (w), 999 (m), 497 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.7. Synthese von [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sub>3</sub>P<sup>Ph</sup>)] (**35**)<sup>[266]</sup>



Der Präkursor [Mo(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] wurde durch 1.5-stündiges Refluxieren bei 92 °C von 104 mg (394 μmol) [Mo(CO)<sub>6</sub>] in 10 mL Acetonitril *in situ* erhalten. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wurden 200 mg (394 μmol) Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Ligand (**30**) und weitere 5 mL Acetonitril hinzugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, das Produkt mit wenig Acetonitril, Ether und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 200 mg (291 μmol, 74 %), orangefarbener Feststoff

Literatur<sup>[266]</sup>: 92 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.63-7.58 (m, 8H, *H*-9,9'), 7.52 (tt, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.3 Hz, 1H, *H*-4), 7.44-7.34 (m, 12H, *H*-9,9',10), 6.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2H, *H*-3,5), 2.97 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.9 Hz, 6H, *H*-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 228.2 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.0 Hz, *trans*-CO), 211.8 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, *cis*-CO), 161.8 (ABX, C-2,6), 137.9 (ABX, C-8), 137.8 (s, C-4), 131.0 (ABX, C-9,9'), 129.4 (s, C-11), 128.4 (ABX, C-10,10'), 98.8 (ABX, C-3,5), 37.5 (ps t, *J*<sub>CP</sub> = 1.7 Hz, C-7) ppm.



<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 132.0 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

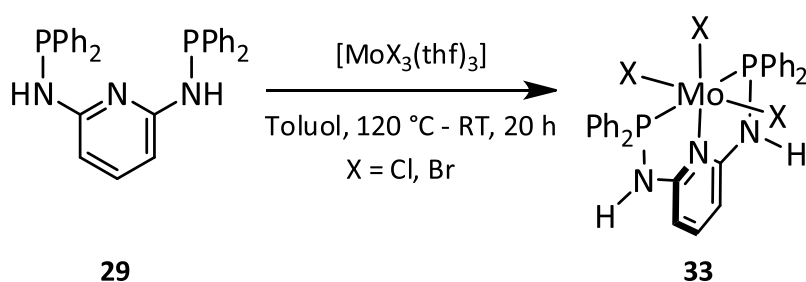
Elementaranalyse: C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	59.6	4.3	6.1
gemessener Wert	57.8	4.2	6.6

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 3053 (w), 3004 (w), 2957 (w), 2913 (w), 2828 (w), 1959 (m), 1851 (ss), 1811 (ss), 1584 (m), 1576 (m), 1474 (m), 1454 (s), 1433 (m), 1419 (m), 1404 (m), 1346 (m), 1329 (w), 1298 (m), 1284 (m), 1265 (m), 1219 (w), 1186 (w), 1168 (m), 1139 (m), 1091 (m), 1078 (m), 1026 (w), 981 (m), 938 (m), 843 (m), 774 (m), 745 (m), 724 (s), 694 (s), 670 (w), 662 (w), 616 (s), 588 (s), 559 (m), 513 (s), 480 (s), 438 (w), 411 (w), 394 (w) cm<sup>-1</sup>.

FT-Raman:  $\tilde{\nu}$  = 3055 (m), 1963 (m), 1813 (w), 1587 (m), 1094 (w), 1000 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.8. Synthese von [MoX<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33**)



Ansatzgröße:

	Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] ( <b>33-Cl</b> )	Synthese von [MoBr <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] ( <b>33-Br</b> )
H-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Ligand ( <b>29</b> )	500 mg (1.05 mmol)	300 mg (629 μmol)
[MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]	417 mg (1.00 mmol)	
[MoBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]		330 mg (598 μmol)
Toluol	30 mL	20 mL

Der H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Ligand (**29**) wurde in Toluol gelöst und mit der Molybdän(III)-Vorstufe **38** versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 6 h refluxiert und für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol, Ether und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**):** 683 mg (1.00 mmol, 95 %), gelber Feststoff.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 86.2 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:**  $C_{29}H_{25}Cl_3MoN_3P_2$ 

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	51.2	3.7	6.2	15.6
gemessener Wert	50.9	3.9	6.1	14.6

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3257 (br, m), 3205 (br, m), 3049 (w), 1654 (sh), 1611 (m), 1573 (m), 1481 (w), 1455 (s), 1434 (s), 1410 (w), 1387 (m), 1334 (w), 1297 (w), 1281 (w), 1261 (w), 1205 (w), 1186 (w), 1173 (m), 1151 (br, m), 1127 (m), 1100 (m), 1070 (w), 1033 (m), 996 (m), 976 (w), 920 (w), 898 (m), 860 (m), 785 (m), 744 (sh), 731 (m), 707 (m), 687 (s), 629 (w), 552 (m), 514 (s), 479 (m), 453 (w), 430 (w), 405 (w),  $cm^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 356 (w), 315 (br, m)  $cm^{-1}$ .

**Ausbeute** [ $MoBr_3(H-PN^3P^{Ph})$ ] (**33-Br**): 455 mg (560  $\mu$ mol, 94 %), gelber Feststoff.

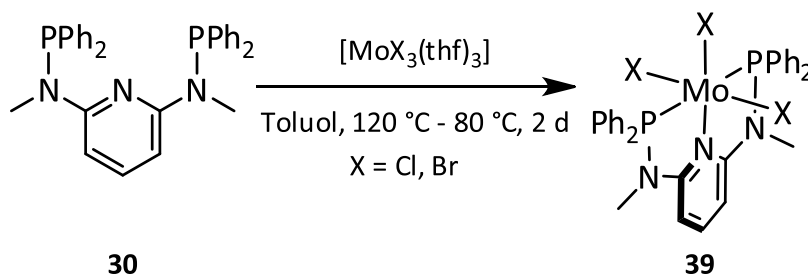
**$^{31}P$ -NMR** (162.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 300 K):  $\delta$  = 85.0 (s, 2P,  $PPh_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $C_{29}H_{25}Br_3MoN_3P_2$ 

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	42.8	3.1	5.2	29.5
gemessener Wert	42.7	3.4	4.9	27.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 1607 (m), 1575 (m), 1481 (w), 1455 (s), 1434 (m), 1387 (w), 1335 (w), 1302 (w), 1261 (w), 1186 (sh), 1170 (w), 1125 (m), 1100 (m), 1067 (w), 1033 (sh), 1024 (m), 996 (m), 971 (m), 939 (w), 891 (w), 846 (w), 799 (br, m), 748 (sh), 730 (m), 687 (s), 654 (w), 629 (w), 550 (m), 518 (s), 480 (m), 466 (w), 436 (w), 425 (w)  $cm^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 302 (br, w), 274 (m)  $cm^{-1}$ .

9.4.9. Synthese von [MoX<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**39**)**Ansatzgröße:**

	Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] ( <b>39-Cl</b> )	Synthese von [MoBr <sub>3</sub> (Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> )] ( <b>39-Br</b> )
Me-PN <sup>3</sup> P <sup>Ph</sup> -Ligand ( <b>30</b> )	475 mg (940 μmol)	100 mg (198 μmol)
[MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]	374 mg (893 μmol)	
[MoBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]		104 (188 μmol)
Toluol	15 mL	10 mL

Der Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>-Ligand (**30**) wurde in Toluol gelöst und mit der Molybdän(III)-Vorstufe **38** versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 6 h refluxiert und für 2 d bei 80 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde jeweils abfiltriert, mit Toluol, Ether und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Kristalle von **39-Br** für die Einkristallstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen von Dichlormethan erhalten werden (Kapitel I.3).

**Ausbeute [MoCl<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**39-Cl**):** 515 mg (727 μmol, 81 %), gelb-brauner Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 116.2 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	52.6	4.1	5.9	15.0
gemessener Wert	52.3	4.3	5.7	16.3

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3313 (br, w), 3055 (w), 2958 (w), 2917 (w), 1640 (m), 1593 (m), 1569 (m), 1480 (w), 1451 (m), 1434 (m), 1420 (m), 1339 (w), 1314 (w), 1274 (br, m), 1240 (w), 1189 (w), 1161 (m), 1125 (m), 1101 (sh), 1090 (m), 1074 (m), 1026 (w), 996 (w), 973 (m), 946 (m), 871 (m), 854 (sh), 779 (m), 745 (m), 728 (s), 688 (s), 652 (sh), 616 (w), 579 (w), 565 (m), 535 (w), 516 (s), 470 (s), 446 (w), 432 (w), 387 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 314 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Ausbeute [MoBr<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (39-Br):** 124 mg (148 μmol, 79 %), gelb-brauner Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 114.5 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

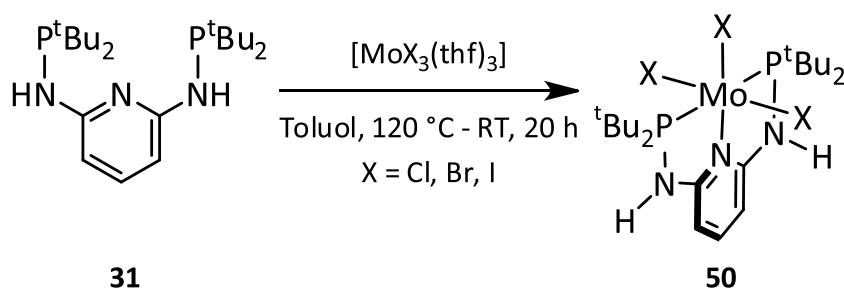
**Elementaranalyse:** C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>Br<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	44.3	3.5	5.0	28.5
gemessener Wert	43.9	3.6	5.4	28.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3274 (br, w), 3053 (w), 2935 (w), 1643 (m), 1616 (m), 1589 (m), 1566 (sh), 1482 (w), 1453 (m), 1436 (m), 1421 (w), 1376 (w), 1334 (sh), 1311 (w), 1267 (m), 1185 (sh), 1158 (m), 1124 (s), 1095 (m), 1068 (m), 1046 (sh), 1026 (w), 992 (sh), 969 (m), 961 (m), 915 (w), 873 (w), 859 (sh), 822 (w), 795 (w), 748 (m), 728 (s), 690 (s), 616 (w), 558 (m), 531 (s), 479 (w), 466 (w), 430 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 253 (w), 245 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.10. Synthese von [MoX<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (50)



**Ansatzgröße:**

	Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> )] (50-Cl)	Synthese von [MoBr <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> )] (50-Br)	Synthese von [MoI <sub>3</sub> (H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> )] (50-I)
H-PN <sup>3</sup> P <sup>tBu</sup> -Ligand (31)	122 mg (307 μmol)	234 mg (589 μmol)	150 mg (378 μmol)
[MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]	115 mg (276 μmol)		
[MoBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]		308 mg (558 μmol)	
[MoI <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]			248 mg (358 μmol)
Toluol	10 mL	15 mL	10 mL

Der H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>-Ligand (**31**) wurde in Toluol gelöst und mit der Molybdän(III)-Vorstufe **38** versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 5 h refluxiert, für 16 h bei 80 °C und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol, Ether und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (50-Cl):** 130 mg (217 μmol, 79 %), brauner Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 134.1 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	42.1	6.9	7.0	17.7
gemessener Wert	42.0	7.0	6.8	15.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3181 (br, w), 3086 (br, w), 2962 (m), 2897 (w), 2869 (m), 2767 (w), 2731 (w), 1616 (m), 1606 (m), 1567 (m), 1471 (sh), 1453 (s), 1393 (m), 1370 (m), 1311 (w), 1282 (w), 1230 (sh), 1205 (m), 1173 (m), 1102 (w), 1081 (w), 1043 (m), 1024 (m), 1000 (m), 986 (m), 935 (m), 901 (w), 886 (m), 843 (w), 806 (s), 730 (m), 694 (m), 669 (w), 660 (w), 636 (m), 619 (m), 588 (w), 578 (w), 541 (w), 508 (w), 483 (w), 469 (s), 433 (m), 404 (w), 398 (w), 388 (w), 378 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 328 (m), 300 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Ausbeute [MoBr<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (50-Br):** 370 mg (505 μmol, 91 %), brauner Feststoff.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 137.9 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>Br<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	34.4	5.6	5.7	32.7
gemessener Wert	34.2	5.7	5.6	30.3

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3063 (w), 2995 (m), 2962 (m), 2890 (m), 2867 (m), 2775 (w), 2723 (w), 1614 (m), 1605 (sh), 1587 (m), 1566 (m), 1470 (sh), 1453 (s), 1402 (m), 1393 (m), 1369 (m), 1305 (w), 1285 (w), 1274 (sh), 1207 (m), 1173 (m), 1100 (w), 1080 (w), 1046 (m), 1023 (m), 999 (m), 986 (m), 945 (m), 917 (w), 900 (m), 884 (m), 837 (m), 803 (s), 741 (sh), 727 (m), 693 (m), 679 (w), 659 (w), 636 (w), 618 (m), 586 (w), 578 (w), 550 (w), 483 (m), 467 (s), 432 (m), 405 (w), 391 (w), 381 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 340 (w), 239 (br, w) cm<sup>-1</sup>.

**Ausbeute [MoI<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup>)] (50-I):** 228 mg (261 μmol, 73 %), brauner Feststoff.

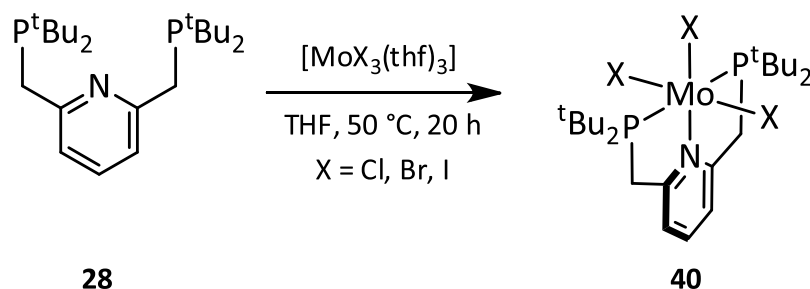
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K): δ = 139.7 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>I<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	I%
berechneter Wert	28.9	4.7	4.8	43.6
gemessener Wert	29.6	4.3	4.9	41.0

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3443 (br, w), 3114 (br, m), 3036 (w), 2961 (m), 2903 (w), 2867 (m), 1614 (sh), 1604 (m), 1586 (sh), 1563 (m), 1451 (s), 1390 (m), 1370 (m), 1302 (w), 1282 (w), 1197 (m), 1173 (m), 1100 (w), 1094 (w), 1044 (m), 1023 (m), 1000 (m), 988 (m), 939 (m), 901 (w), 874 (m), 822 (m), 796 (s), 730 (m), 694 (w), 670 (w), 636 (m), 616 (w), 579 (w), 551 (w), 535 (w), 482 (m), 466 (s), 450 (w), 432 (m), 385 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 288 (br, m) cm<sup>-1</sup>.

9.4.11. Synthese von [MoX<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-Cl**)<sup>[78,119]</sup>**Ansatzgröße:**

	Synthese von [MoCl <sub>3</sub> (PNP <sup>tBu</sup> )] ( <b>40-Cl</b> )	Synthese von [MoI <sub>3</sub> (PNP <sup>tBu</sup> )] ( <b>40-I</b> )
PNP <sup>tBu</sup> -Ligand ( <b>28</b> )	200 mg (506 μmol)	200 mg (506 μmol)
[MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]	201 mg (481 μmol)	
[MoI <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ]		333 mg (481 μmol)
THF	10 mL	20 mL

Der PNP<sup>tBu</sup>-Liganden (**28**) und der Mo(III)-Präkursor wurden in THF suspendiert und über Nacht bei 50 °C gerührt. Im Fall von [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-I**) wurde nach dem Abkühlen über Celite® filtriert, mit zweimal je 7 mL THF nachgewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Im Fall von [MoCl<sub>3</sub>(PNP<sup>tBu</sup>)] (**40-Cl**) wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingedampft und der Feststoff abfiltriert. Beide Produkte wurden zweimal mit je 5 mL Ether, einmal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute [MoCl<sub>3</sub>(PNP<sup>t</sup>Bu)] (40-Cl):**

227 mg (380 µmol, 79 %), gelb-orangefarbener Feststoff

Literatur<sup>[78]</sup>: 94 %.<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ = 65.2 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>3</sub>MoNP<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	46.2	7.3	2.3	17.8
gemessener Wert	46.8	7.4	2.4	17.4

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066 (w), 2989 (w), 2947 (m), 2897 (m), 2867 (m), 1624 (sh), 1597 (m), 1562 (m), 1472 (m), 1453 (s), 1392 (m), 1368 (s), 1275 (m), 1178 (s), 1112 (sh), 1104 (w), 1093 (sh), 1066 (w), 1017 (m), 973 (m), 938 (m), 911 (w), 844 (s), 823 (m), 810 (m), 791 (m), 772 (w), 761 (w), 708 (m), 652 (m), 612 (m), 577 (w), 540 (w), 484 (m), 449 (m) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 484 (w), 452 (w), 317 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Ausbeute [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>t</sup>Bu)] (40-I):**

267 mg (306 µmol, 64 %), rot-brauner Feststoff

Literatur<sup>[119]</sup>: 64 %.<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): δ = 65.9 (br s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>43</sub>I<sub>3</sub>MoNP<sub>2</sub>

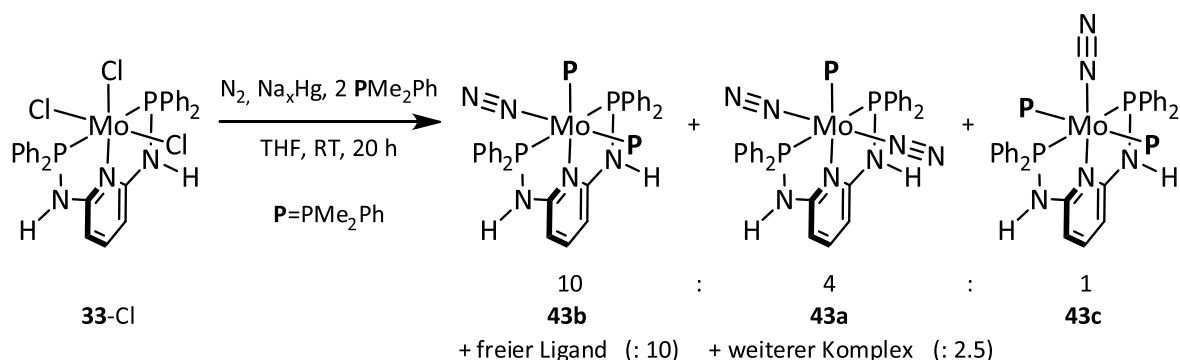
	C%	H%	N%	I%
berechneter Wert	31.7	5.0	1.6	43.7
gemessener Wert	31.9	5.4	1.7	41.7

*Anmerkung: Das Produkt [MoI<sub>3</sub>(PNP<sup>t</sup>Bu)] (40-I) ist sehr hygroskopisch, sodass keine genaue Einwaage für die Analyse des Iodidgehalts vorliegt. Der Wert der Iodidanalyse ist verfälscht.*

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w), 2847 (m), 2921 (m), 2899 (m), 2865 (m), 1932 (w), 1825 (w), 1617 (sh), 1596 (m), 1563 (m), 1467 (sh), 1453 (s), 1391 (m), 1368 (m), 1284 (br w), 1260 (w), 1173 (m), 1102 (w), 1062 (w), 1040 (w), 1014 (m), 975 (m), 938 (m), 911 (w), 889 (w), 838 (m), 809 (m), 791 (sh), 758 (w), 720 (w), 709 (w), 653 (w), 618 (w), 573 (w), 546 (w), 508 (w) cm<sup>-1</sup>.

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 481 (m), 450 (m), 315 (w) cm<sup>-1</sup>.

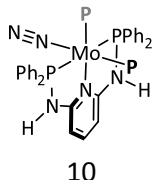
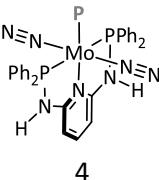
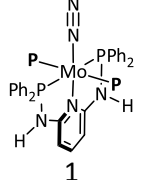
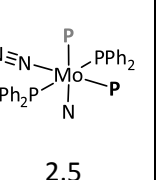
### 9.4.12. Synthese von Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**) - Natriumamalgamreduktion mit 2 Äq. PMe<sub>2</sub>Ph



Es wurden 200 mg (294  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**) zu 2.00 mL Quecksilber und 210 mg (9.13 mmol) Natrium in 20 mL THF gegeben. Anschließend wurden 81.2 mg (588  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  hinzugegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde vom Natriumamalgam abdekantiert. Die Lösung wurde auf wenige mL eingeeengt und über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt für wenige Minuten i. Vak. getrocknet. Der dunkelrote Feststoff wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert.

Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

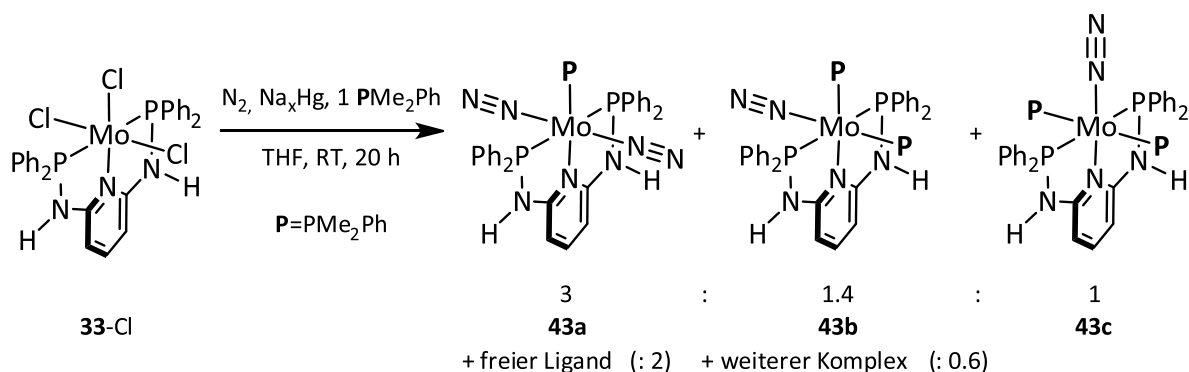
<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

					freier Ligand
Verhältnis	10	4	1	2.5	10
$\delta(\text{PPh}_2)/\text{ppm}$	<b>106.0</b> (dd)	<b>107.1</b> (d)	<b>98.9</b> (t)	<b>107.9</b> (dd)	<b>26.3</b> (s)
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 21.1$ $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.5$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 4.4$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 21.1$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 21.3$ , $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 6.5$	
$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	<b>17.4</b> (dt)	<b>22.3</b> (t)		<b>49.8</b> (dt)	
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PP}} = 17.1$ $J_{\text{PPPh}_2} = 5.5$	$J_{\text{PPPh}_2} = 4.4$		$J_{\text{PP}} = 12.8$ $J_{\text{PPPh}_2} = 6.5$	
$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	<b>7.5</b> (td)		<b>9.8</b> (t)	<b>8.8</b> (td)	
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PPPh}_2} = 21.1$ $J_{\text{PP}} = 17.1$		$J_{\text{PPPh}_2} = 21.1$	$J_{\text{PPPh}_2} = 21.3$ $J_{\text{PP}} = 12.8$	

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2034$  (w), 1962 (s) ( $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .



### 9.4.13. Synthese von Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (29) - Natriumamalgamreduktion mit 1 Äq. PMe<sub>2</sub>Ph



Zu Natriumamalgam, bestehend aus 41.0 mg (1.78 mmol) Natrium und 1.00 mL Quecksilber, in 5 mL THF wurden 200 mg (294  $\mu\text{mol}$ ) [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**), weitere 10 mL THF und 45.0 mg (324  $\mu\text{mol}$ ) PMe<sub>2</sub>Ph gegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert. Die Lösung wurde auf wenige mL eingengt und über neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt für wenige Minuten i. Vak. getrocknet. Der dunkelrote Feststoff wurde bei -30 °C gelagert.

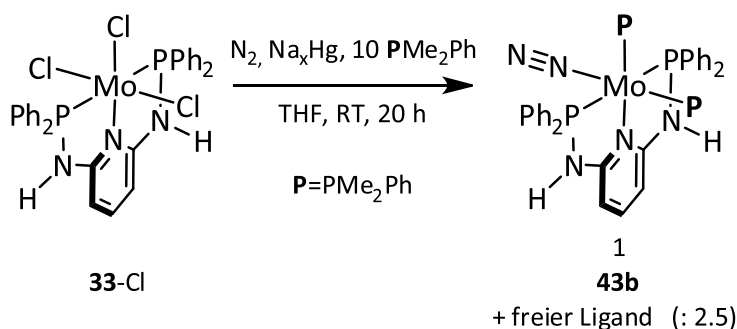
Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

					freier Ligand
Verhältnis	3	1.4	1	2.5	10
$\delta$ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>106.1</b> (d)	<b>105.1</b> (dd)	<b>98.9</b> (t)	<b>106.9</b> (dd)	<b>25.5</b> (s)
$J$ /Hz	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 4.3$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 20.9$ $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.3$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 21.2$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 21.3$ , $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 6.5$	
$\delta$ (P)/ppm	<b>22.3</b> (t)	<b>17.5</b> (dt)		<b>50.2</b> (dt)	
$J$ /Hz	$J_{\text{PPPh}_2} = 4.3$	$J_{\text{PP}} = 16.6$ $J_{\text{PPPh}_2} = 5.3$		$J_{\text{PP}} = 12.8$ $J_{\text{PPPh}_2} = 6.5$	
$\delta$ (P)/ppm		<b>7.6</b> (td)	<b>9.9</b> (t)	<b>8.8</b> (td)	
$J$ /Hz		$J_{\text{PPPh}_2} = 20.9$ $J_{\text{PP}} = 16.6$	$J_{\text{PPPh}_2} = 21.2$	$J_{\text{PPPh}_2} = 21.3$ $J_{\text{PP}} = 12.1$	

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2034$  (w), 1962 (s) (N≡N-Streckschwingung), 1910 (sh), 1878 (sh) cm<sup>-1</sup>.

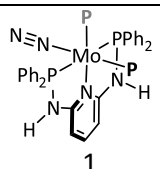
9.4.14. Synthese von Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (**29**) -  
Natriumamalgamreduktion mit Überschuss PMe<sub>2</sub>Ph



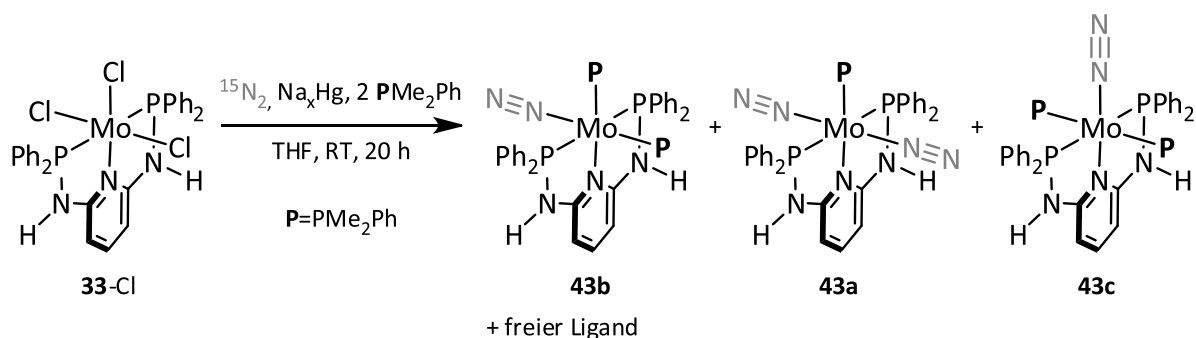
Zu Natriumamalgam, bestehend aus 50.0 mg (2.17 mmol) Natrium und 1.00 mL Quecksilber, in 5 mL THF wurden 150 mg (221  $\mu$ mol) [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**), weitere 10 mL THF und 305 mg (2.21  $\mu$ mol) PMe<sub>2</sub>Ph gegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine weitere Aufarbeitung, die aus Waschen des Produktes mit *n*-Hexan, anschließender Aufnahme in Benzol und Filtrieren über Celite® bestand, führte lediglich zu einer Zersetzung des Produktes.

Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

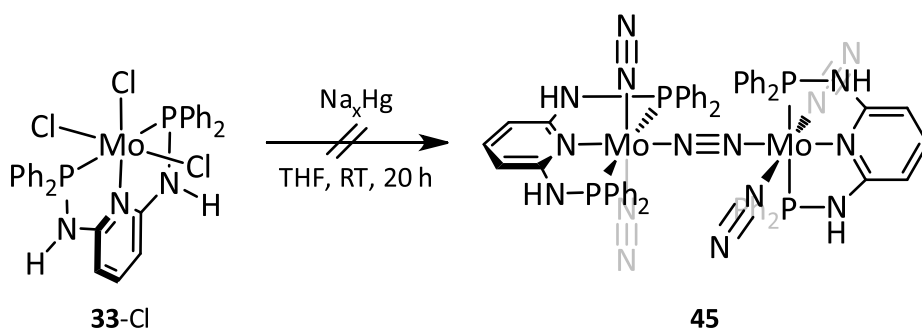
Verhältnis	 <b>1</b>	freier Ligand
		<b>2.5</b>
$\delta$ (PPh <sub>2</sub> )/ppm	<b>105.0</b> (dd)	<b>25.5</b> (s)
$J$ /Hz	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 20.9$ $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.4$	
$\delta$ (P)/ppm	<b>17.5</b> (dt)	
$J$ /Hz	$J_{\text{PP}} = 16.6$ $J_{\text{PPPh}_2} = 5.4$	
$\delta$ (P)/ppm	<b>7.6</b> (td)	
$J$ /Hz	$J_{\text{PPPh}_2} = 20.9$ $J_{\text{PP}} = 16.6$	

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1964$  (s) (N $\equiv$ N-Streckschwingung) cm<sup>-1</sup>.

9.4.15. Synthese von Molybdän-<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (29)

Die Synthese wurde an einer Argon-Schlenklinie durchgeführt. Es wurden 200 mg (294  $\mu$ mol) [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**) zu 2.00 mL Quecksilber und 226 mg (9.83 mmol) Natrium in 20 mL THF gegeben. Anschließend wurden 82.0 mg (594  $\mu$ mol) PMe<sub>2</sub>Ph hinzugegeben. Das nach kurzer Zeit rot verfärbte Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur unter einer <sup>15</sup>N-Atmosphäre gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde ein IR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, in dem eine intensive <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Schwingungsbande zu erkennen war. Anschließend wurde über Nacht gerührt, wobei sich die entstandenen N<sub>2</sub>-Komplexe wieder zersetzten.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1898 (s) (<sup>15</sup>N $\equiv$ <sup>15</sup>N-Streckschwingung) cm<sup>-1</sup>.

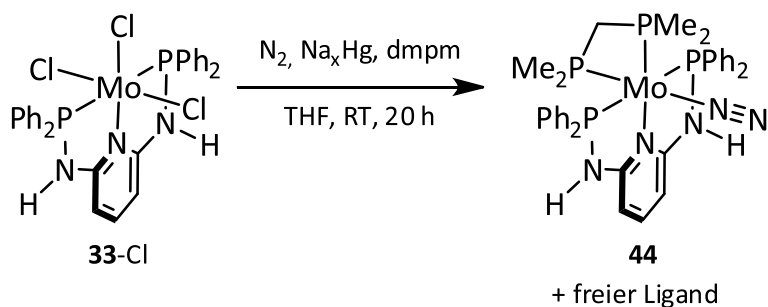
9.4.16. Versuchte Synthese eines N<sub>2</sub>-verbrückten Molybdänkomplexes basierend auf H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (29)

Zu Natriumamalgam, bestehend aus 20.0 mg (882 mmol) Natrium und 1.00 mL Quecksilber, in 5 mL THF wurden 100 mg (147  $\mu$ mol) [MoCl<sub>3</sub>(H-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**33-Cl**) und weitere 5 mL THF gegeben. Für 2 h wurde ein leichter N<sub>2</sub>-Strom durch die Lösung geleitet und anschließend unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt sehr kurz i. Vak. getrocknet.

Das oben gezeigte Produkt ist nicht selektiv entstanden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum können jedoch Signale erkannt werden, die auf Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe hindeuten (Kapitel 5.1.4).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2078  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2007  $\text{cm}^{-1}$  (sh), 1974  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1902  $\text{cm}^{-1}$  (sh) ( $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.4.17. Synthese von Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexen basierend auf $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ (**29**) - Natriumamalgamreduktion mit dmpm

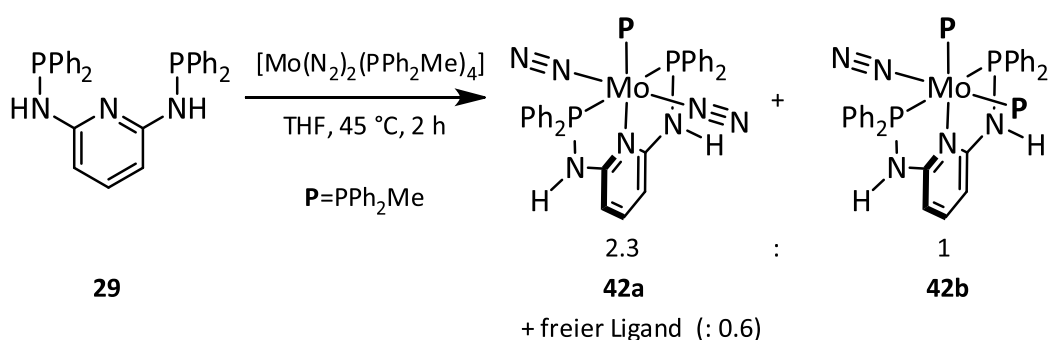


Zu Natriumamalgam, bestehend aus 17.0 mg (739  $\mu\text{mol}$ ) Natrium und 500  $\mu\text{L}$  Quecksilber, in 5 mL THF wurden 67.0 mg (98.5  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**33-Cl**), weitere 5 mL THF und 17.0 mg (125  $\mu\text{mol}$ ) dmpm gegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produkt zeigte eine hohe thermische Instabilität, sodass das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht ausgewertet werden konnte.

*Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.*

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1942 (br, m) ( $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.4.18. Synthese von Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexen basierend auf $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ (**29**) - Ligandsubstitutionsreaktion

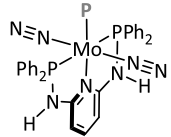
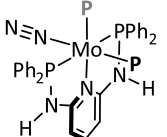


Es wurden 150 mg (199  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**41**) in 5 mL THF gelöst. Anschließend wurden 97.4 mg (204  $\mu\text{mol}$ ) des  $\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}}$ -Liganden (**29**) in 5 mL THF hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für 2.5 h auf 45  $^\circ\text{C}$  erhitzt. Alle 30 min wurde eine Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie

durchgeführt, sodass das Entstehen einer neuen N<sub>2</sub>-Bande verfolgt werden konnte. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt kurz i. Vak. getrocknet.

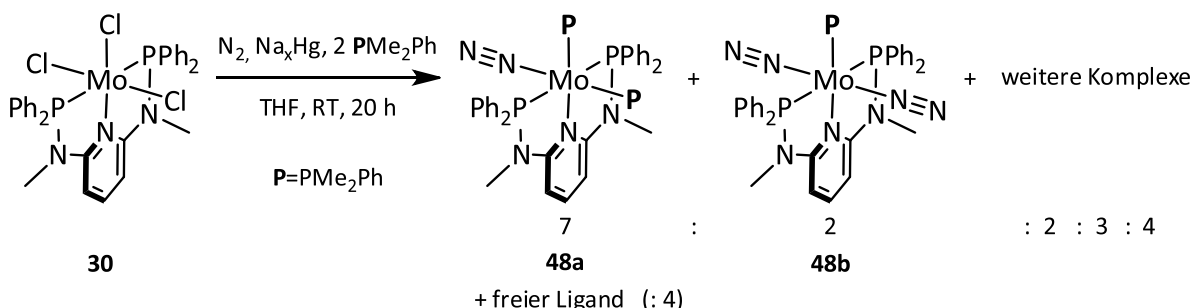
Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

			freier Ligand (s)
Verhältnis	2.3	1	0.6
δ(PPh <sub>2</sub> )/ppm J/Hz	<b>105.5 (d)</b> <i>J</i> <sub>PPh<sub>2</sub>P</sub> = 4.8	<b>102.9 (dd)</b> <i>J</i> <sub>PPh<sub>2</sub>P</sub> = 18.9 <i>J</i> <sub>PPh<sub>2</sub>P</sub> = 6.1	<b>25.6 (s)</b>
δ(P)/ppm J/Hz	<b>40.6 (t)</b> <i>J</i> <sub>PPh<sub>2</sub>P</sub> = 4.8	<b>39.8 (dt)</b> <i>J</i> <sub>PP</sub> = 17.7 <i>J</i> <sub>PPPh<sub>2</sub></sub> = 6.1	
δ (P)/ppm J/Hz		<b>31.1 (q)</b> <i>J</i> <sub>PPPh<sub>2</sub></sub> = 18.7 <i>J</i> <sub>PP</sub> = 18.7	

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2041 (w), 1968 (s) (N≡N-Streckschwingung) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.19. Synthese von Molybdän-N<sub>2</sub>-Komplexen basierend auf Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup> (30)



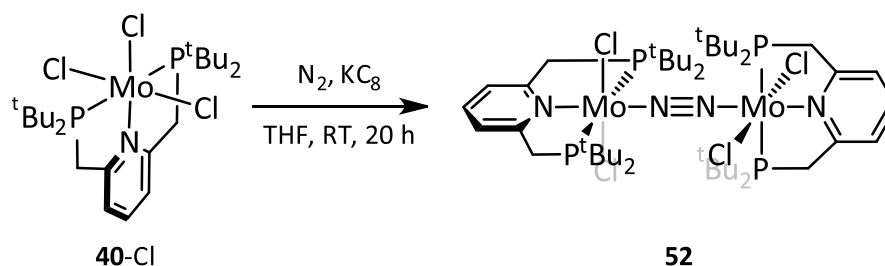
Es wurden 100 mg (141 μmol) [MoCl<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sup>Ph</sup>)] (**39-Cl**) zu 2.00 mL Quecksilber und 200 mg (8.70 mmol) Natrium in 20 mL THF gegeben. Anschließend wurden 39.0 mg (283 μmol) PMe<sub>2</sub>Ph hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert wurde, wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Die Lösung wurde auf wenige mL eingeeengt und über neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt für wenige Minuten i. Vak. getrocknet. Der dunkelrote Feststoff wurde bei -30 °C gelagert.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K): s. folgende Tabelle

						freier Li-gand
Verhältnis	7	2	2	3	4	4
$\delta(\text{PPh}_2)/\text{ppm}$	<b>136.5</b> (dd)	<b>132.0</b> (d)	<b>136.9</b> (dd)	<b>138.2</b> (dd)	<b>137.6</b> (dd)	<b>51.8</b> (s)
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 20.0$ $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.6$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 4.2$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 19.6$ $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.3$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 19.5$ , $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 5.8$	$J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 20.5$ , $J_{\text{PPh}_2\text{P}} = 6.4$	
$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	<b>15.4</b> (dt)	<b>20.8</b> (t)	<b>30.7</b> (td)	<b>48.1</b> (dt)	<b>47.7</b> (dt)	
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PP}} = 16.5$ $J_{\text{PPPh}_2} = 5.6$	$J_{\text{PPPh}_2} = 4.2$	$J_{\text{PP}} = 16.6$ $J_{\text{PPPh}_2} = 19.5$	$J_{\text{PP}} = 11.4$ $J_{\text{PPPh}_2} = 5.8$	$J_{\text{PP}} = 12.3$ $J_{\text{PPPh}_2} = 6.4$	
$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	<b>9.7</b> (td)		<b>16.2</b> (dt)	<b>31.4</b> (td)	<b>10.5</b> (td)	
$J/\text{Hz}$	$J_{\text{PPPh}_2} = 20.0$ $J_{\text{PP}} = 16.5$		$J_{\text{PPPh}_2} = 5.3$ $J_{\text{PP}} = 16.6$	$J_{\text{PPPh}_2} = 19.5$ $J_{\text{PP}} = 11.4$	$J_{\text{PPPh}_2} = 20.5$ $J_{\text{PP}} = 12.3$	

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1963$  (s) ( $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.4.20. Synthese von $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**52**) <sup>[123]</sup>



Es wurden 300 mg (502  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) und 74.0 mg (552  $\mu\text{mol}$ )  $\text{KC}_8$  in 12 mL THF suspendiert und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch blau-grün färbte. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit THF gewaschen. Die Lösung wurde i. Vak. auf ein Volumen von 5 mL eingengt und mit 20 mL *n*-Hexan versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 92 mg (79.8  $\mu\text{mol}$ , 33 %), blau-grüner Feststoff

Literatur<sup>[119]</sup>: 64 %.

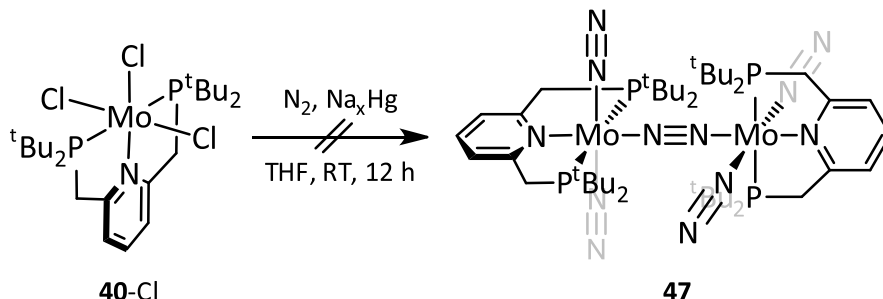
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{Cl}_4\text{Mo}_2\text{N}_4\text{P}_4$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	47.9	7.5	4.9
gemessener Wert	48.5	7.7	3.8

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2990$  (w), 2942 (m), 2895 (m), 2869 (m), 1594 (w), 1554 (w), 1473 (m), 1449 (s), 1412 (w), 1388 (m), 1364 (m), 1266 (m), 1177 (s), 1157 (m), 1147 (w), 1094 (w), 1066 (m), 1018 (m), 941

(m), 935 (m), 909 (br w), 837 (m), 810 (s), 782 (m), 757 (w), 718 (m), 703 (w), 654 (w), 611 (m), 571 (m), 533 (w), 522 (w), 482 (m), 447 (m), 437 (m), 424 (sh) cm<sup>-1</sup>.

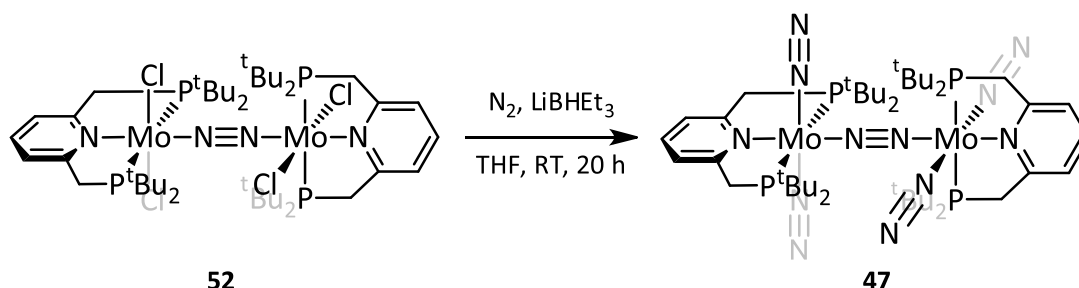
#### 9.4.21. Versuchte Synthese von $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**47**) - Weg A<sup>[78]</sup>



Es wurden 180 mg (334  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$  (**40-Cl**) zu  $\text{Na}_x\text{Hg}$ , hergestellt aus 46.0 mg (2.00 mmol) Natrium und 1.00 mL Quecksilber, in 15 mL THF gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde vom  $\text{Na}_x\text{Hg}$  abdekantiert und das Lösungsmittel im  $\text{N}_2$ -Strom ausgetrieben. Das Rohprodukt wurde mit Benzol versetzt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 15 mL *n*-Hexan versetzt, der Feststoff abfiltriert und für kurze i. Vak. Zeit getrocknet.

*Das Produkt konnte nicht erhalten werden. Nach der Aufarbeitung konnte keine  $\text{N}_2$ -Bande im IR-Spektrum beobachtet werden.*

#### 9.4.22. Versuchte Synthese von $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ (**47**) -Weg B<sup>[123]</sup>

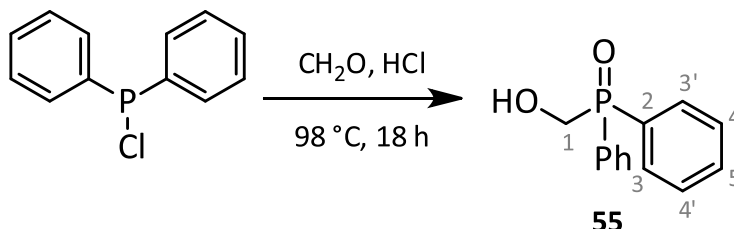


Es wurden 80.0 mg (69.0  $\mu\text{mol}$ )  $[\{\text{MoCl}_2(\text{PNP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**52**) in 5 mL THF gelöst und 660  $\mu\text{L}$  (662  $\mu\text{mol}$ )  $\text{LiBHET}_3$  (1 M in THF) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich diese dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt und der Rückstand in 5 mL Benzol aufgenommen. Es wurde filtriert und zum Filtrat wurden 15 mL *n*-Hexan gegeben. Erneut wurde abfiltriert und das Produkt für kurze Zeit i. Vak. getrocknet.

*Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da es sich um eine Produktmischung handelt.*

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2029 (w), 1994 (sh), 1986 (s), 1953 (m), 1937 (m), 1852 (w), 1778 (m) cm<sup>-1</sup>. (= mögliche  $\text{N}_2$ -Banden)

## 9.5. PCP-Pincerliganden und ihre Molybdänkomplexe

9.5.1. Synthese von ((Diphenylphosphoryl)methylen)hydroxid (**55**)<sup>[270]</sup>

Es wurden 56.7 mL (70.0 mmol) einer 37%igen, wässrigen Formaldehydlösung und 56.7 mL konzentrierte Salzsäure zusammengegeben. Anschließend wurden 10.3 g (46.8 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei 98 °C gerührt. Die erkaltete Lösung wurde mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung neutralisiert und die wässrige Phase dreimal jeweils mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zunächst ölige Produkt wurde i. Vak. getrocknet. Das Öl kristallisiert zu einem weißen Feststoff aus.

**Ausbeute:** 9.82 g (42.3 mmol, 90 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[270]</sup>: 89 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.79-7.73 (m, 4H, *H*-3,3'), 7.56-7.48 (m, 2H, *H*-5), 7.48-7.44 (m, 4H, *H*-4,4'), 5.17 (br s, 1H, OH), 4.40 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.1 Hz, 2H, *H*-1) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 132.3 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, C-5), 131.5 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 9.2 Hz, C-3,3'), 130.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 96.9 Hz, C-2), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C-4,4'), 61.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 81.8 Hz, C-1) ppm.

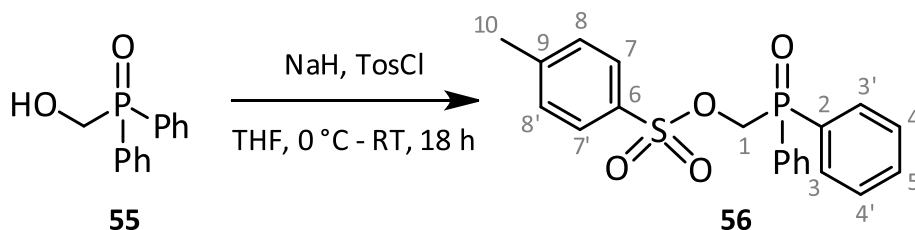
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 31.2 (s, 1P, *P*=O) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P

	C%	H%
berechneter Wert	67.2	5.6
gemessener Wert	66.1	5.6

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3198 (br, s), 3055 (w), 2899 (w), 2816 (w), 2618 (w), 1590 (w), 1484 (m), 1436 (m), 1224 (m), 1336 (w), 1314 (w), 1301 (w), 1278 (w), 1213 (m), 1149 (s), 1119 (s), 1097 (m), 1068 (m), 1050 (s), 1029 (m), 996 (m), 939 (w), 920 (w), 852 (m), 771 (w), 738 (s), 717 (s), 690 (ss), 671 (sh), 615 (w), 541 (ss), 487 (s), 460 (m), 433 (m), 394 (w), 387 (w) cm<sup>-1</sup>.



9.5.2. Synthese von 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)tosylat (**56**)<sup>[274]</sup>

Die Synthese wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden 9.59 g (41.3 mmol) des Phosphinoxids **55** in 250 mL THF gelöst. Bei 0 °C wurden 1.09 g (45.4 mmol) Natriumhydrid portionsweise hinzugegeben, wobei das gebildete Salz ausfällt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem wiederum auf 0 °C gekühlt wurde, wurden 7.87 g (41.3 mmol) Tosylchlorid gelöst in 40 mL THF langsam hinzuge tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite® filtriert. Es wurde dreimal mit je 50 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 12.2 g (31.6 mmol, 77 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[274]</sup>: 76 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.74-7.69 (m, 4H, *H*-3,3'), 7.61-7.56 (m, 4H, *H*-5,8,8'), 7.50-7.45 (m, 4H, *H*-4,4'), 7.27-7.25 (m, 2H, *H*-7,7'), 4.60 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 7.1 Hz, 2H, *H*-1), 2.42 (s, 3H, *H*-10) ppm.

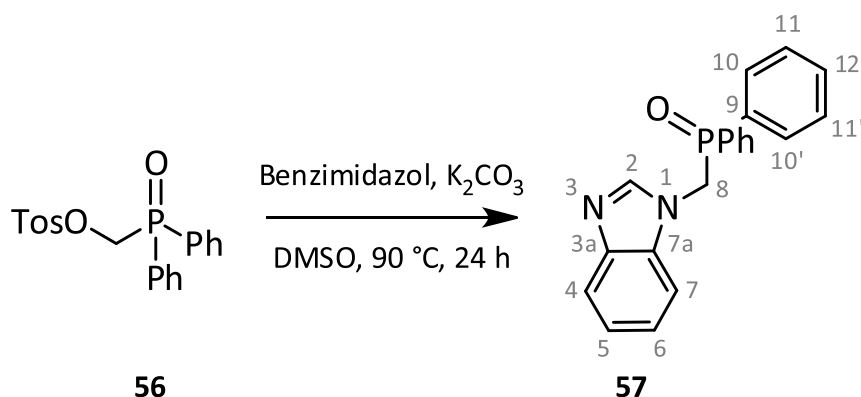
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 145.6 (s, C-6), 132.9 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C-5), 131.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, C-3,3'), 130.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 157.5 Hz, C-2), 130.1 (s, C-7,7'), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12.3 Hz, C-4,4'), 128.7 (s, C-9), 128.3 (s, C-8,8'), 61.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 82.1 Hz, C-1), 21.8 (s, C-10) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 26.3 (s, 1P, *P*=O) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>PS

	C%	H%	S%
berechneter Wert	62.2	5.0	8.3
gemessener Wert	62.3	5.0	8.2

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3093 (w), 3072 (w), 3057 (w), 2987 (w), 2960 (w), 2923 (w), 2843 (w), 1592 (m), 1494 (w), 1484 (w), 1436 (m), 1402 (w), 1382 (w), 1396 (sh), 1363 (m), 1309 (w), 1295 (w), 1216 (m), 1178 (s), 1121 (m), 1104 (m), 1093 (m), 1070 (w), 1044 (w), 1019 (w), 990 (s), 922 (w), 847 (m), 817 (sh), 803 (m), 789 (m), 742 (s), 734 (s), 723 (m), 693 (m), 686 (s), 663 (s), 575 (m), 547 (m), 525 (m), 520 (s), 484 (m), 470 (m), 455 (w), 418 (m), 404 (w), 392 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.5.3. Synthese von 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazol (**57**)<sup>[274]</sup>

Es wurden 10.5 g (27.2 mmol) des Eduktes **56**, 3.20 g (27.1) mmol Benzimidazol und 26.2 g (189.8 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 100 mL DMSO bei 90 °C für 24 h und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. über eine Glasbrücke bei 60 °C entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das Produkt mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 9.42 g (23.5 mmol, 86 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[274]</sup>: 97 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.91 (s, 1H, *H*-2), 7.73-7.67 (m, 5H, *H*-7,10,10'), 7.57-7.52 (m, 2H, *H*-12), 7.47-7.42 (m, 4H, *H*-11,11'), 7.26-7.14 (m, 3H, *H*-4,5,6), 4.96 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 6.1 Hz, 2H, *H*-8) ppm.

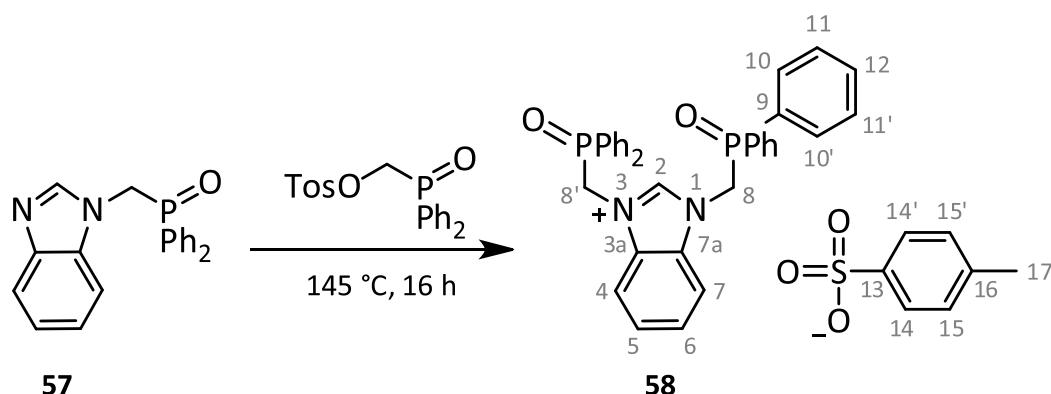
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 143.2 (s, *C*-2), 142.9 (s, *C*-7a), 134.1 (s, *C*-3a), 133.1 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz, *C*-12), 131.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.5 Hz, *C*-10,10'), 129.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 100.4 Hz, *C*-9), 129.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.9 Hz, *C*-11,11'), 123.4 (s, *C*-6), 122.5 (s, *C*-5), 120.3 (s, *C*-7), 109.8 (s, *C*-4) 45.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 73.6 Hz, *C*-8) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 26.2 (s, 1P, *P*=O) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	72.3	5.2	8.4
gemessener Wert	72.0	5.2	8.2

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 3019 (w), 2961 (w), 2909 (w), 2848 (w), 1613 (w), 1589(w), 1484 (m), 1458 (m), 1436 (m), 1352 (m), 1332 (m), 1280 (m), 1247 (m), 1200 (w), 1178 (s), 1169 (s), 1155 (m), 1118 (m), 1107 (m), 1097 (m), 1081 (w), 1070 (w), 1027 (w), 1010 (w), 998 (w), 976 (w), 932 (w), 917 (w), 887 (m), 869 (m), 844 (m), 782 (m), 768 (m), 748 (s), 731 (m), 711 (s), 687 (s), 628 (m), 602 (m), 576 (w), 557 (s), 518 (ss), 504 (ss), 477 (m), 442 (m), 425 (s), 394 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.5.4. Synthese von 1,3-Bis((diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazoliumtosylat (**58**)<sup>[274]</sup>

Es wurden 2.83 g (8.50 mmol) des Eduktes **57** und 5.91 g (15.3 mmol) 1-((Diphenylphosphoryl)methylen)tosylat (**56**) für 30 min i. Vak. gerührt. Anschließend wurde unter einer Stickstoffatmosphäre für 16 h bei 145 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und nach und nach Toluol hinzugegeben, währenddessen das Produkt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde über Nacht bei -32 °C gelagert. Der erneut ausgefallene Feststoff wurde wiederum abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 4.78 g (6.65 mmol, 78 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[274]</sup>: 93 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 10.61 (s, 1H, *H*-2), 8.11 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.2 Hz, 2H, *H*-5,6), 7.94-7.88 (m, 10H, *H*-7,10,10',14,14'), 7.53 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.2 Hz, 2H, *H*-4,7), 7.51-7.47 (m, 4H, *H*-12), 7.43-7.38 (m, 8H, *H*-11,11'), 7.21 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, *H*-15,15'), 5.45 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.9 Hz, 4H, *H*-8,8'), 2.37 (s, 3H, *H*-17) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 144.1 (s, C-2), 143.3 (s, C-16), 140.0 (s, C-13), 133.2 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, C-12), 131.7 (s, C-3a,7a), 131.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, C-10,10'), 129.4 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12.6 Hz, C-11;11'), 128.9 (s, C-15,15'), 128.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 102.9 Hz, C-9), 127.6 (s, C-4,7), 126.2 (s, C-14,14'), 115.1 (s, C-5,6), 48.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 67.1 Hz, C-8), 21.5 (s, C-17) ppm.

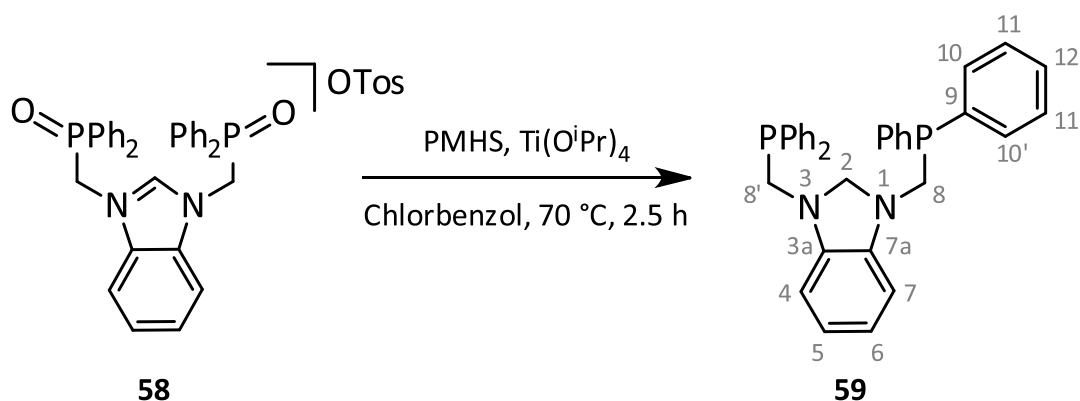
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 26.9 (s, 2P, P=O) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	S%
berechneter Wert	66.8	5.1	3.9	4.5
gemessener Wert	66.5	5.1	4.0	4.3

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2971 (w), 2926 (w), 1613 (w), 1590 (w), 1555 (m), 1487 (m), 1437 (m), 1360 (m), 1319 (w), 1285 (w), 1224 (sh), 1205 (m), 1173 (s), 1119 (s), 1104 (m), 1071 (w), 1032 (m), 1010 (m), 998 (m), 948 (w), 932 (w), 850 (m), 817 (m), 803 (w), 771 (sh), 747 (m), 728 (m), 718 (m), 694 (s), 679 (s), 602 (m), 568 (m), 561 (m), 551 (m), 541 (m), 525 (m), 517 (s), 501 (m), 486 (m), 442 (w), 425 (m), 392 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.5.5. Synthese von 1,3-Bis((diphenylphosphino)methylen)benzimidazolin  
(59)<sup>[274]</sup>



Es wurden 2.90 g (4.03 mmol) 1,3-Bis((diphenylphosphoryl)methylen)benzimidazolium-tosylat (**58**) in 120 mL Chlorbenzol suspendiert und 3.94 g (10.1 mmol,  $M_n=390 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Polymethylhydrosiloxan sowie 4.37 mL (14.5 mmol)  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  hinzugegeben. Anschließend wurde 2.5 h bei 70 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel in der Wärme entfernt wurde, wurden 40 mL *n*-Pentan hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 1.98 g (3.83 mmol, 95 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[274]</sup>: 82 %.

Anmerkung: Für das Funktionieren der Synthese ist es von großer Bedeutung, dass das angegebene PMHS ( $M_n = 390 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) verwendet wird. Weiterhin ist es wichtig, dass die oben genannten Zeiten eingehalten werden. Die Umsetzung des Eduktes kann mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.48-7.44 (m, 8H, *H*-10,10'), 7.35-7.33 (m, 12H, *H*-11,11',12), 6.62 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.2 Hz, 2H, *H*-5,6), 6.41 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.2 Hz, 2H, *H*-4,7), 4.66 (s, 2H, *H*-2), 3.81 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 5.5 Hz, 4H, *H*-8,8') ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 142.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.1 Hz, C-3a,7a), 137.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.1 Hz, C-9), 133.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.2 Hz, C-10,10'), 129.1 (s, C-12), 128.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, C-11,11'), 119.2 (s, C-5,6), 106.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, C-4,7), 78.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, C-2), 50.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz, C-8,8') ppm.

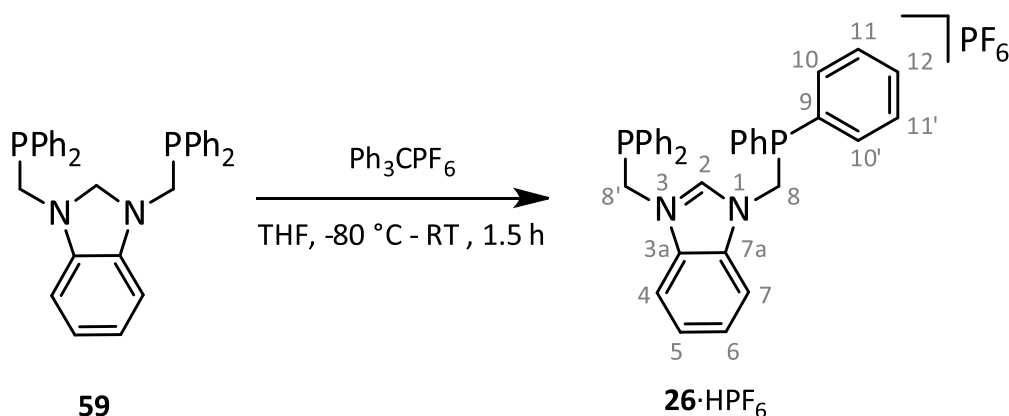
$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -24.4$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	76.7	5.9	5.4
gemessener Wert	76.5	6.1	5.5

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3055$  (m), 2967 (w), 2920 (w), 2816 (w), 2690 (m), 2631 (w), 1597 (m), 1582 (w), 1565 (br, w), 1491 (m), 1475 (m), 1455 (w), 1431 (m), 1416 (m), 1392 (m), 1329 (w), 1298 (m), 1254 (w), 1244 (w), 1226 (sh), 1214 (m), 1185 (w), 1166 (w), 1149 (w), 1131 (m), 1094 (w), 1080 (w), 1070 (w), 1049 (w), 1033 (m), 1026 (m), 1012 (m), 998 (w), 979 (w), 969 (w), 917 (sh), 907 (w), 846 (w), 826 (m), 783 (w), 762 (w), 737 (s), 728 (s), 691 (s), 670 (sh), 618 (w), 608 (m), 578 (w), 567 (w), 544 (m), 507 (m), 500 (m), 467 (m), 443 (w), 421 (m), 394 (w), 384 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.5.6. Synthese von $\text{PCP}^{\text{Ph}}\cdot\text{HPF}_6$ ( $26\cdot\text{HPF}_6$ )



Es wurden 1.95 g (3.78 mmol) des Eduktes **59** in 45 mL THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Nachdem 1.42 g (3.66 mmol) Triphenylcarbeniumhexafluorophosphat auf einmal hinzugegeben wurden, wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die zuvor orangefarbene Lösung entfärbte. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurden 40 mL Toluol hinzugegeben. Nachdem über Nacht gerührt wurde, wurde der Feststoff an Luft abfiltriert und in 50 mL THF aufgenommen. Der nicht gelöste Feststoff wurde über einen Spritzenfilter abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL sauerstofffreiem THF aufgenommen. Es wurden 30 mL Ether hinzugegeben. Der gebildete Feststoff wurde wiederum an Luft abfiltriert und unter Stickstoffatmosphäre dreimal mit einem THF/Ether-Gemisch (1:4) gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 1.52 g (2.30 mmol, 61 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[274]</sup>: 86 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, Acetonitril- $\text{d}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 8.65 (s, 1H,  $H$ -2), 6.62 (dd,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 2H,  $H$ -4,7), 7.53 (dd,  $^3J$  = 6.4 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 2H,  $H$ -5,6), 7.45-7.39 (m, 20H,  $H$ -10,10',11,11',12), 5.14 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 5.3 Hz, 4H,  $H$ -8,8') ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, Acetonitril- $\text{d}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 140.6 (t,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz, C-2), 134.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz, C-9), 133.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 19.9 Hz, C-10,10'), 132.3 (s, C-3a,7a), 131.3 (s, C-12), 130.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.2 Hz, C-11,11'), 127.9 (s, C-5,6), 114.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.6 Hz, C-4,7), 47.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 21.2 Hz, C-8,8') ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz, Acetonitril- $\text{d}_3$ , 300 K):  $\delta$  = -13.1 (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), -144.6 (sept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 706.6 Hz, 1P,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

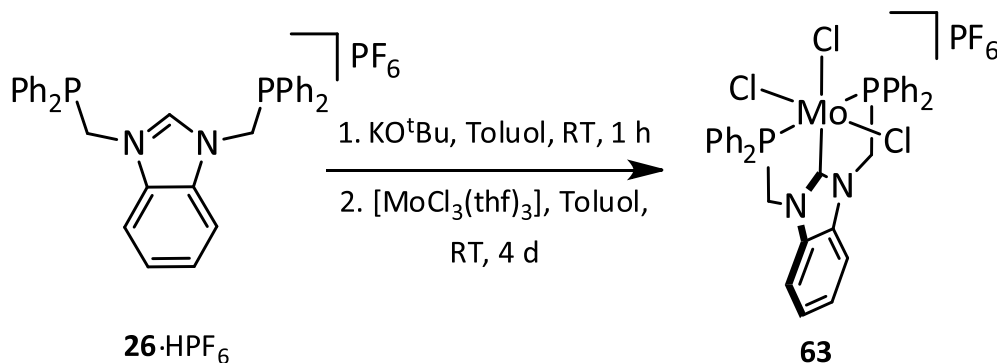
**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz, Acetonitril- $\text{d}_3$ , 300K):  $\delta$  = -72.8 (d,  $^1J_{\text{FP}}$  = 706.6 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_3$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	60.0	4.4	4.2
gemessener Wert	59.7	4.8	4.4

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3138 (w), 3079 (w), 3050 (w), 1609 (w), 1584 (w), 1556 (m), 1478 (m), 1433 (m), 1359 (w), 1314 (w), 1280 (w), 1261 (w), 1213 (w), 1173 (m), 1159 (w), 1094 (w), 1070 (w), 1023 (w), 1015 (w), 998 (w), 948 (w), 878 (m), 856 (sh), 837 (sh), 822 (s), 768 (w), 758 (m), 749 (m), 740 (s), 720 (m), 694 (s), 618 (w), 576 (w), 555 (s), 528 (w), 503 (m), 469 (m), 423 (m), 405 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.5.7. Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$ (**63**)



Es wurden 200 mg (303  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PCP}^{\text{Ph}} \cdot \text{HPF}_6$  (**26**· $\text{HPF}_6$ ) und 37.0 mg (333  $\mu\text{mol}$ ) Kalium-*tert*-butanolat in 10 mL Toluol für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat zu 121 mg (288  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in 10 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 195 mg (272  $\mu\text{mol}$ , 94 %), grüner Feststoff.

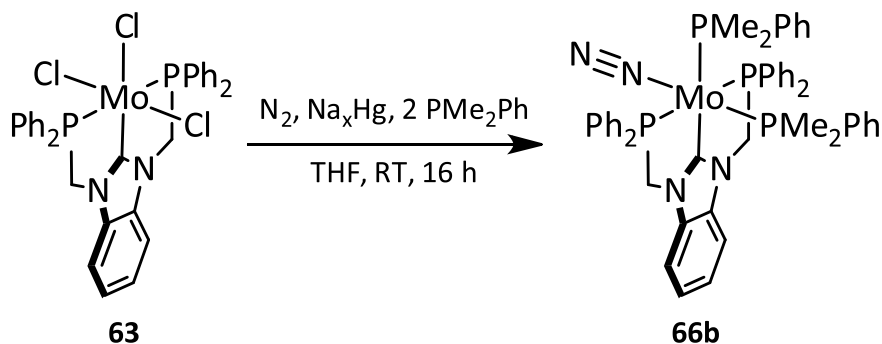
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 51.8$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{MoN}_2\text{P}_2$

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	55.3	3.9	3.9	14.8
gemessener Wert	53.7	4.1	3.7	14.2

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 2986 (w), 2024 (w), 1715 (w), 1611 (w), 1589 (w), 1572 (w), 1554 (w), 1511 (w), 1481 (m), 1434 (s), 1413 (w), 1359 (w), 1336 (w), 1314 (w), 1280 (w), 1162 (m), 1122 (m), 1095 (m), 1073 (w), 1062 (w), 998 (m), 980 (m), 841 (br m), 739 (s), 692 (s), 618 (w), 575 (w), 523 (m), 504 (s), 480 (sh), 423 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.5.8. Synthese von Molybdän- $\text{N}_2$ -Komplexen basierend auf $\text{PCP}^{\text{Ph}}$ (**26**) - Natriumamalgamreduktion mit 2 Äq. $\text{PMe}_2\text{Ph}$

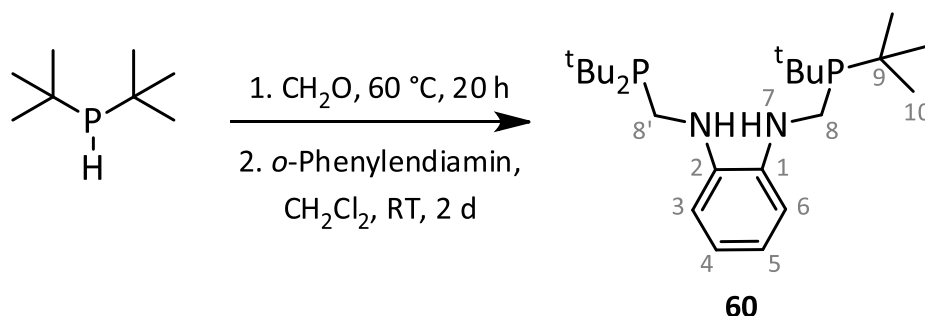


Es wurden 139 mg (194  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{Ph}})]$  (**63**) zu Natriumamalgam, bestehend aus 50.0 mg (2.17 mmol) Natrium und 1.00 mL Quecksilber, in 5 mL THF gegeben und weitere 10 mL THF zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die überstehende Lösung vom Natriumamalgam abdekantiert wurde, wurde die Lösung bis auf wenige mL eingeeengt und über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der dunkelrote Feststoff wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert.

*Eine Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da eine Produktmischung entsteht.*

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 300 K): 78.5 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 16.9$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 8.2$  Hz, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), 11.5 (dt,  $^2J_{\text{PP}} = 23.9$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 16.9$  Hz, 1P, *trans*- $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ), 1.2 (dt,  $^2J_{\text{PP}} = 23.9$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 8.2$  Hz, 1P, *cis*- $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2014$  (s), 1944 (m) ( $\text{N}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.5.9. Synthese von *N,N'*-Bis((di-*tert*-butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol (**60**)<sup>[275]</sup>

Es wurden 4.00 g (27.4 mmol) Di-*tert*-butylphosphin und 822 mg (27.4 mmol) Paraformaldehyd für 20 h bei 60 °C gerührt. Nachdem 1.48 g (13.7 mmol) *o*-Phenyldiamin gelöst in 20 mL Dichlormethan hinzugegeben wurden, wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert, wobei THF als Laufmittel diente. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch Lagerung des *n*-Hexan-Filtrats bei -32 °C erhalten (Kapitel I.4).

**Ausbeute:** 3.66 g (8.61 mmol, 63 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[275]</sup>: 48 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 7.06 (dd, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J = 3.5 Hz, 2H, *H*-4,5), 6.91 (dd, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J = 3.5 Hz, 2H, *H*-3,6), 3.56 (s, 2H, NH), 3.19 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 3.9 Hz, 4H, *H*-8,8'), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.9 Hz, 36H, *H*-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 138.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C-1,2), 119.8 (s, C-4,5), 112.1 (s, C-3,6), 39.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.2 Hz, C-8,8'), 31.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 21.4 Hz, C-9), 29.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.4 Hz, C-10) ppm.

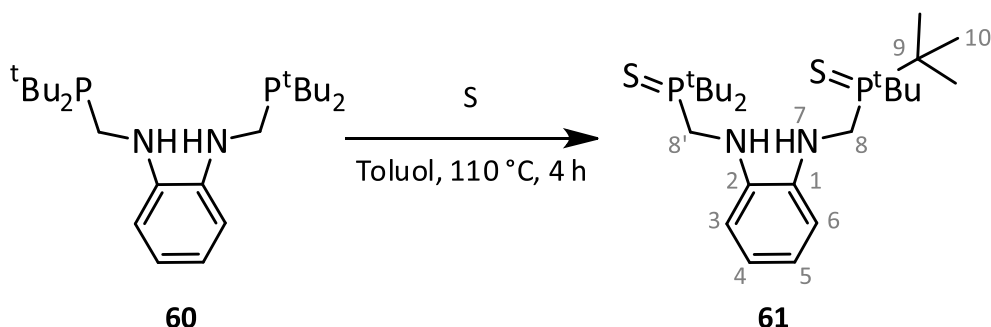
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): δ = 29.1 (s, 2P, *P*<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

	C%	H%	N%
berechneter Wert	67.9	10.9	6.6
gemessener Wert	67.7	10.8	6.9

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3348 (w), 3064 (w), 3047 (w), 2965 (m), 2937 (m), 2890 (m), 2860 (m), 2828 (m), 1597 (m), 1508 (m), 1501 (sh), 1467 (m), 1447 (m), 1421 (m), 1397 (w), 1389 (w), 1363 (m), 1341 (w), 1305 (m), 1290 (m), 1263 (w), 1227 (m), 1176 (m), 1119 (m), 1090 (w), 1051 (m), 1019 (m), 934 (w), 897 (w), 870 (w), 843 (m), 812 (m), 727 (s), 589 (m), 557 (m), 524 (w), 501 (w), 459 (w), 429 (m), 418 (m), 396 (w), 388 (m) cm<sup>-1</sup>.



9.5.10. Synthese von *N,N'*-Bis(((di-*tert*-butylphosphino)sulfid)methylen)-1,2-diaminobenzol (**61**)<sup>[79]</sup>

Es wurden 2.50 g (5.88 mmol) *N,N'*-Bis(((di-*tert*-butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol (**60**) und 378 mg (11.8 mmol) Schwefel in 35 mL Toluol für 4 h bei 110 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wurde, wurde der Feststoff über Kieselgel filtriert, wobei Dichlormethan als Laufmittel diente. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 2.78 g (5.69 mmol, 97 %), hellgelber Feststoff

Literatur<sup>[79]</sup>: 89 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 6.82 (dd,  $^3J$  = 5.7 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 2H, *H*-4,5), 6.69 (dd,  $^3J$  = 5.7 Hz,  $^4J$  = 3.4 Hz, 2H, *H*-3,6), 4.57 (5-Linien-Signal, 2H, *NH*), 3.36 (dd,  $^1J_{\text{HP}}$  = 6.6 Hz,  $^3J$  = 5.3 Hz, 4H, *H*-8;8'), 1.40 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 15.0 Hz, 36H, *H*-10) ppm.

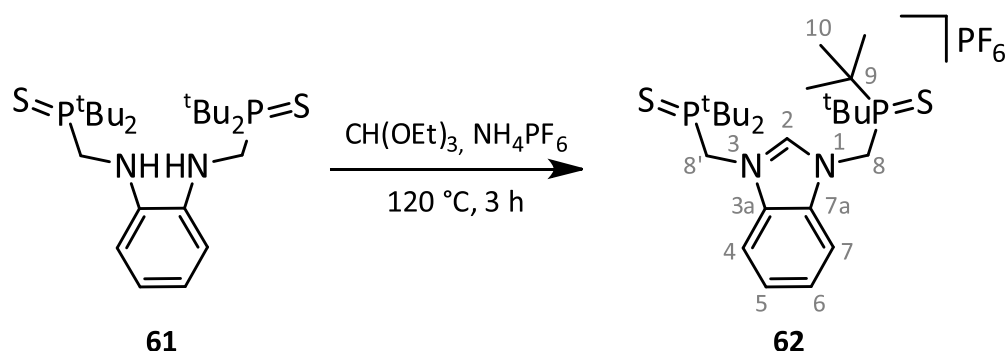
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 138.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.7 Hz, *C*-1,2), 119.7 (s, *C*-4,5), 111.8 (s, *C*-3,6), 37.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 40.9 Hz, *C*-9), 36.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 46.5 Hz, *C*-8,8'), 27.8 (s, *C*-10) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 79.1 (s, 2P, *P*=S) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	S%
berechneter Wert	59.0	9.5	5.7	13.1
gemessener Wert	58.9	9.2	6.0	13.3

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3208 (m), 2981 (m), 2961 (m), 2945 (w), 2918 (w), 2896 (m), 2865 (m), 2822 (m), 1600 (m), 1516 (m), 1499 (w), 1477 (m), 1461 (w), 1448 (m), 1436 (m), 1392 (w), 1363 (m), 1308 (m), 1294 (m), 1271 (w), 1237 (m), 1183 (m), 1131 (m), 1047 (w), 1020 (m), 1010 (m), 954 (w), 942 (w), 934 (m), 864 (m), 809 (m), 762 (m), 748 (m), 732 (sh), 724 (s), 697 (w), 664 (s), 620 (m), 595 (m), 542 (sh), 527 (m), 467 (w), 447 (m), 432 (m), 415 (w), 399 (m), 392 (m) cm<sup>-1</sup>.

9.5.11. Synthese von *N,N'*-Bis(((di-*tert*-butylphosphino)sulfid)methylen)-benzimidazolium-hexafluorophosphat (**62**)<sup>[79]</sup>


Es wurden 2.61 g (5.34 mmol) *N,N'*-Bis(((di-*tert*-butylphosphino)sulfid)methylen)-1,2-diaminobenzol (**61**) und 881 mg (7.05 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat eingewogen und mit 18.0 mL (109 mmol) Orthoameisensäuretriethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit 35 mL eines Dichlormethan/Ether-Gemisches (2:5) und zweimal mit je 10 mL Ether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 3.32 g (5.15 mmol, 96 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[79]</sup>: 95 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 9.84 (s, 1H, *H*-2), 7.92 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.1 Hz, 2H, *H*-5,6), 7.65 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.1 Hz, 2H, *H*-4,7), 4.96 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 2.1 Hz, 4H, *H*-8,8'), 1.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 15.8 Hz, 36H, *H*-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 143.5 (s, C-2), 131.5 (s, C-3a,7a), 127.5 (s, C-4,7), 114.0 (s, C-5,6), 40.4 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 32.6 Hz, C-8,8'), 39.1 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 39.2 Hz, C-9), 27.7 (s, C-10) ppm.

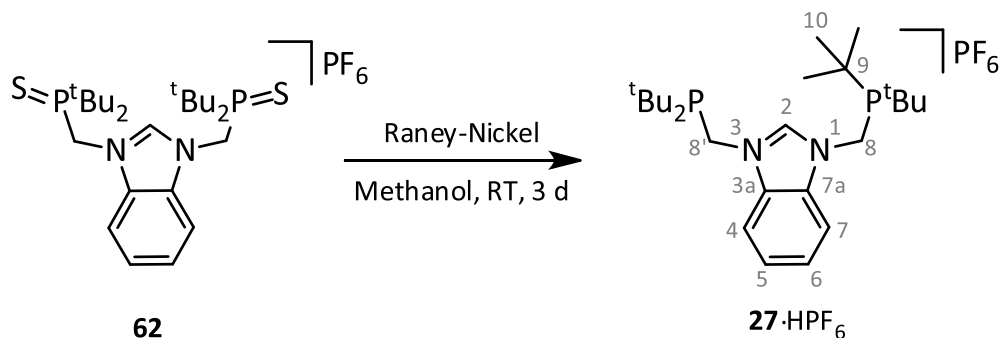
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 79.2 (s, 2P, *P*=S), -143.9 (sept, <sup>1</sup>*J*<sub>PF</sub> = 713.3 Hz, *PF*<sub>6</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K): δ = -73.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>FP</sub> = 713.3 Hz, *PF*<sub>6</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	S%
berechneter Wert	46.6	7.0	4.4	10.0
gemessener Wert	46.7	7.0	4.3	9.9

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3164 (w), 2996 (m), 2972 (m), 2950 (m), 2909 (w), 2872 (w), 1611 (w), 1559 (m), 1471 (m), 1450 (w), 1413 (w), 1392 (w), 1368 (m), 1352 (m), 1287 (w), 1202 (w), 1180 (m), 1136 (w), 1019 (w), 1007 (w), 941 (w), 874 (m), 859 (m), 823 (s), 762 (m), 751 (m), 727 (m), 714 (m), 694 (w), 653 (m), 637 (w), 615 (m), 596 (m), 555 (s), 525 (m), 463 (m), 423 (m) cm<sup>-1</sup>.

9.5.12. Synthese von  $\text{PCP}^{\text{tBu}}\cdot\text{HPF}_6$  (**27**· $\text{HPF}_6$ )<sup>[79]</sup>

Es wurden 460 mg (714  $\mu\text{mol}$ ) des Eduktes **62** und 6.70 g Raney-Nickel in 30 mL Methanol für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde vom Feststoff getrennt und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 mL Methanol aufgenommen. Anschließend wurde über Celite® filtriert und das Lösungsmittel erneut i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde dreimal mit je 5 mL Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 210 mg (362  $\mu\text{mol}$ , 51 %), hellgelber Feststoff

Literatur<sup>[79]</sup>: 58 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 9.47 (s, 1H, *H*-2), 7.97 (dd,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 2H, *H*-4,7), 7.63 (dd,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $^4J$  = 3.2 Hz, 2H, *H*-5,6), 4.64 (s, 4H, *H*-8,8'), 1.20 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 11.8 Hz, 36H, *H*-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 142.3 (t,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.9 Hz, C-2), 132.2 (s, C-3a,7a), 127.2 (s, C-5,6), 114.5 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 6.3 Hz, C-4,7), 43.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 30.2 Hz, C-8,8'), 32.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 19.9 Hz, C-9), 29.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.2 Hz, C-10) ppm.

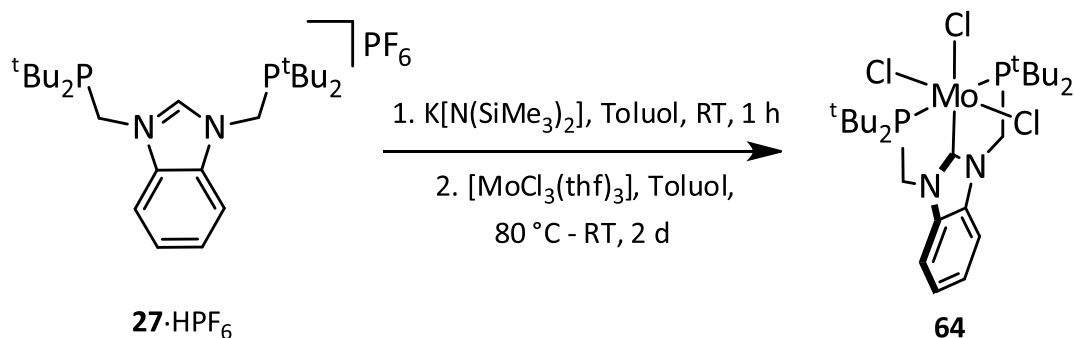
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 25.1 (s, 2P,  $\text{P}^{\text{tBu}}_2$ ), -143.8 (sept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 713.3 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300K):  $\delta$  = -72.4 (d,  $^1J_{\text{FP}}$  = 713.3 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_3$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	51.7	7.8	4.8
gemessener Wert	51.4	8.1	4.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3150 (w), 2944 (m), 2899 (m), 2863 (m), 1610 (w), 1556 (m), 1482 (sh), 1465 (m), 1443 (m), 1402 (w), 1392 (w), 1369 (m), 1345 (w), 1291 (w), 1257 (w), 1168 (m), 1132 (w), 1016 (w), 946 (w), 934 (w), 878 (m), 860 (m), 832 (s), 774 (m), 752 (m), 723 (sh), 652 (w), 603 (m), 555 (s), 531 (m), 467 (w), 422 (m), 395 (w), 385 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.5.13. Synthese von  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**)<sup>[79]</sup>

Es wurden 620 mg (1.07 mmol)  $\text{PCP}^{\text{tBu}}\cdot\text{HPF}_6$  (**27·HPF<sub>6</sub>**) und 299 mg (1.50 mmol) Kaliumhexamethyldisilazid in 10 mL Toluol für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat zu 392 mg (936  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in 5 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei 80 °C und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 341 mg (535  $\mu\text{mol}$ , 57 %), brauner Feststoff

Literatur<sup>[79]</sup>: 60 %.

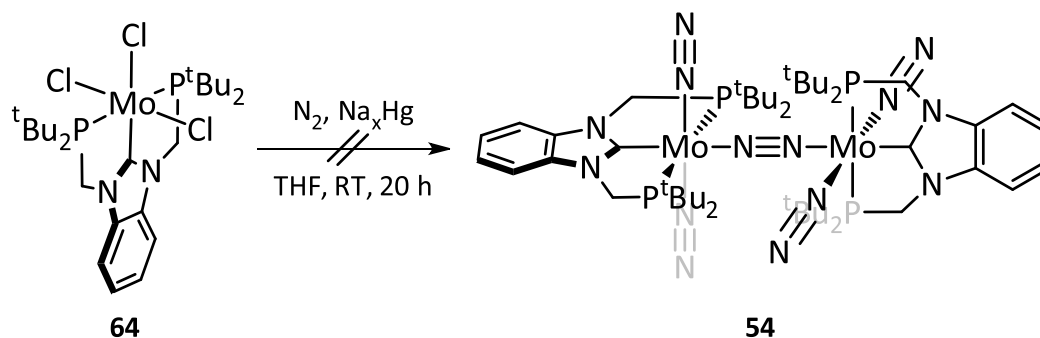
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 80.0 (s, 2P,  $\text{P}^{\text{tBu}}_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{MoN}_2\text{P}_2$

	C%	H%	N%	Cl%
berechneter Wert	47.2	7.0	4.4	16.7
gemessener Wert	43.8	6.6	4.2	15.0

*Anmerkung: Die Probe ist sehr hygroskopisch, sodass der Wert der Chloridanalyse verfälscht ist.*

**IR** (ATR): 2989 (sh), 2950 (m), 2901 (m), 2868 (m), 1603 (w), 1558 (w), 1472 (m), 1435 (m), 1394 (m), 1367 (m), 1340 (w), 1289 (w), 1266 (w), 1242 (w), 1176 (m), 1119 (w), 1080 (m), 1016 (m), 938 (m), 866 (w), 842 (w), 813 (m), 784 (w), 751 (s), 730 (m), 696 (w), 663 (w), 646 (w), 616 (m), 596 (w), 554 (m), 524 (w), 495 (m), 480 (m), 466 (m), 449 (m), 435 (m), 402 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

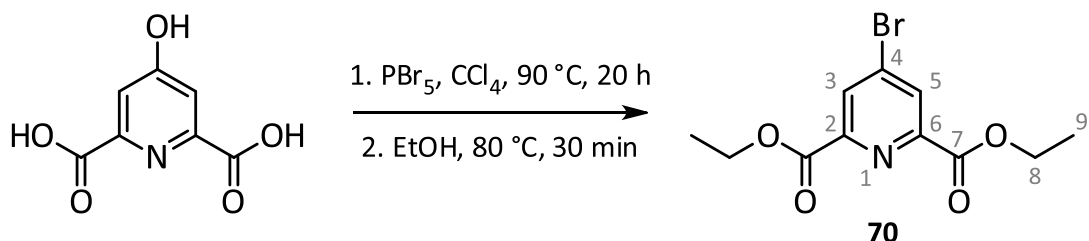
9.5.14. Versuchte Synthese von  $[\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP}^{\text{tBu}})\}_2(\mu\text{-N}_2)]$  (**54**)<sup>[79]</sup>

Es wurden 75.0 mg (118  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{PCP}^{\text{tBu}})]$  (**64**) zu Natriumamalgam, hergestellt aus 17.0 mg (706  $\mu\text{mol}$ ) und 1.00 mL Hg, in 5 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt, wobei sich die Lösung violett-rot färbte. Es wurde vom Natriumamalgam abdekantiert, über Celite® filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 5 mL Benzol aufgenommen und erneut über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen.

*Das Produkt konnte nicht erhalten werden. Nach der Aufarbeitung konnte keine  $\text{N}_2$ -Bande im IR-Spektrum beobachtet werden.*

## 9.6. Projekt Möwe

### 9.6.1. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (**70**)<sup>[420]</sup>



Es wurden 5.00 g (27.3 mmol) Chelidamsäure und 48.1 g (112 mmol) Phosphorpentabromid in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff für 20 h bei 90 °C refluxiert. Austretendes Brom wurde mittels Natriumthiosulfat reduziert. Anschließend wurden langsam 30 mL Ethanol hinzugegeben und für 30 min bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 250 mL einer Eis-Wasser-Mischung versetzt. Nachdem das Gemisch 1 h gerührt wurde, wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 5.89 g (19.5 mmol, 71 %), brauner Feststoff

Literatur<sup>[420]</sup>: 93 %.

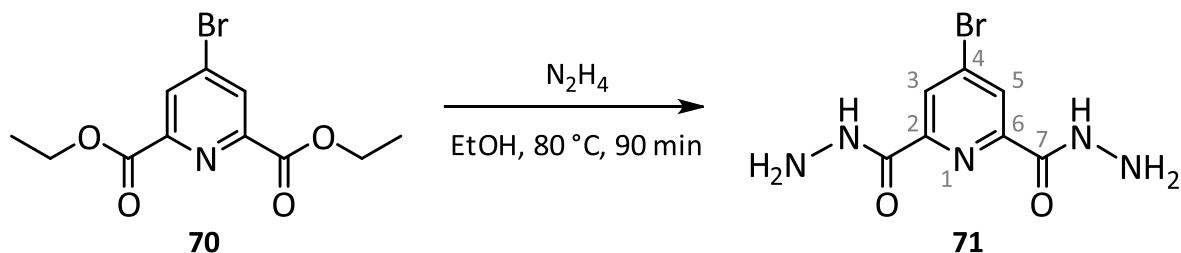
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 8.40 (s, 2H, *H*-3,5), 4.39 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 4H, *H*-8), 1.34 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 6H, *H*-9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 163.0 (s, *C*-7), 149.1 (s, *C*-2,6), 134.3 (s, *C*-4), 130.6 (s, *C*-3,5), 62.0 (s, *C*-8), 14.1 (s, *C*-9) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>4</sub>

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	43.7	4.0	4.6	26.5
gemessener Wert	43.6	4.0	4.7	27.4

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3072 (m), 2988 (w), 2977 (w), 2931 (w), 2909 (w), 2870 (w), 1715 (ss), 1562 (m), 1472 (w), 1417 (w), 1368 (s), 1321 (s), 1263 (s), 1243 (s), 1175 (s), 1149 (s), 1110 (m), 1017 (s), 987 (m), 941 (w), 900 (m), 876 (s), 864 (m), 781 (s), 725 (s), 688 (m), 574 (br, w), 517 (s), 408 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.6.2. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäuredihydrazid (**71**)<sup>[420]</sup>

Es wurden 5.89 g (19.5 mmol) des Eduktes **70** mit 120 mL Ethanol versetzt. Anschließend wurden 25 mL einer 24-26%igen Hydrazin-Hydrat-Lösung hinzugegeben und für 90 min refluxiert. Der Feststoff wurde heiß abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 4.69 g (17.1 mmol, 88 %), brauner Feststoff

Literatur<sup>[420]</sup>: 90 %.

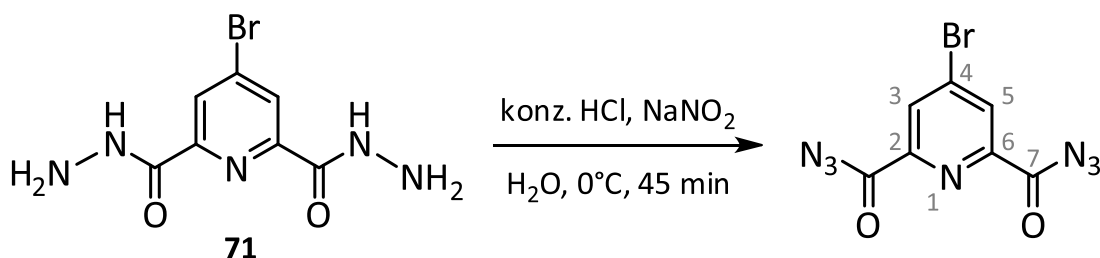
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 10.69 (br s, 2H, NH), 8.25 (s, 2H, H-3,5), 4.68 (br s, 4H, NH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = 160.6 (s, C-7), 149.7 (s, C-2,6), 135.0 (s, C-4), 126.4 (s, C-3,5) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	30.7	2.9	25.6	29.2
gemessener Wert	31.1	3.0	25.2	29.7

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3337 (m), 3305 (m), 3182 (w), 3072 (w), 1687 (m), 1650 (m), 1626 (m), 1576 (w), 1556 (w), 1505 (ss), 1402 (w), 1312 (w), 1268 (w), 1247 (w), 1119 (m), 973 (s), 903 (m), 782 (w), 740 (s), 705 (m), 633 (s), 567 (w), 520 (ss), 486 (w), 463 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.6.3. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-dicarbonsäurediazid<sup>[420]</sup>

*Achtung, Azide können explosiv sein.*

Es wurden 4.53 g (16.5 mmol) des Hydrazids **71** in 150 mL dest. Wasser suspendiert und 7.25 mL einer 37%igen HCl hinzugegeben. Bei 0 °C wurden 2.57 g (37.2 mmol) Natriumnitrit gelöst in 10 mL

dest. Wasser langsam hinzugegeben. Nachdem für 45 min gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung auf den pH-Wert 8 eingestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, für 1 h gerührt und erneut abfiltriert. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Kühlung i. Vak. entfernt.

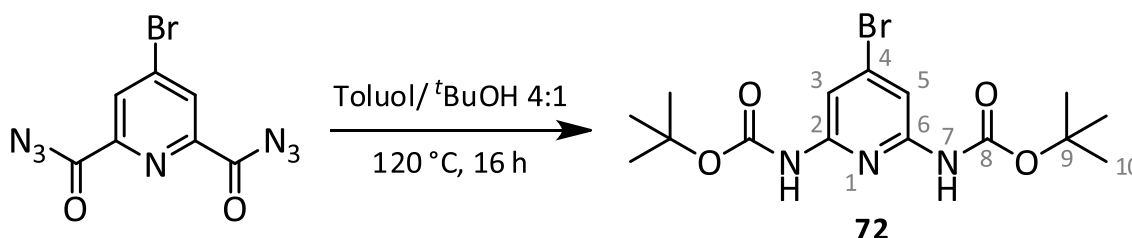
**Ausbeute:** 4.23 (14.3 mmol, 87 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[420]</sup>: 90 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 8.51 (s, 2H, H-3,5) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 169.9 (s, C-7), 148.7 (s, C-2,6), 135.0 (s, C-4), 131.2 (s, C-3,5) ppm.

#### 9.6.4. Synthese von 4-Brompyridin-2,6-di-*tert*-butyldicarbamat (**72**)<sup>[420]</sup>



Es wurden 4.48 g (15.2 mmol) 4-Brompyridin-2,6-dicarbonyldiazid in 70 mL einer Toluol/*tert*-Butanol Lösung (Verhältnis: 4:1) gelöst und für 16 h refluxiert. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels automatisierter Säulenchromatographie (sphärisches Kieselgel, Dichlormethan/Methanol im Gradienten: Methanol 1-10 %,  $R_f$ -Wert: 0.84) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 3.89 g (10.0 mmol, 66 %), weißer Feststoff

Literatur<sup>[420]</sup>: keine Angabe.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.81 (s, 2H, H-3,5), 7.42 (br s, 2H, NH), 1.52 (s, 18H, H-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 152.0 (s, C-8), 150.8 (s, C-2,6), 136.2 (s, C-4), 110.1 (s, C-3,5), 81.9 (s, C-9), 28.4 (s, C-10) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}_4$

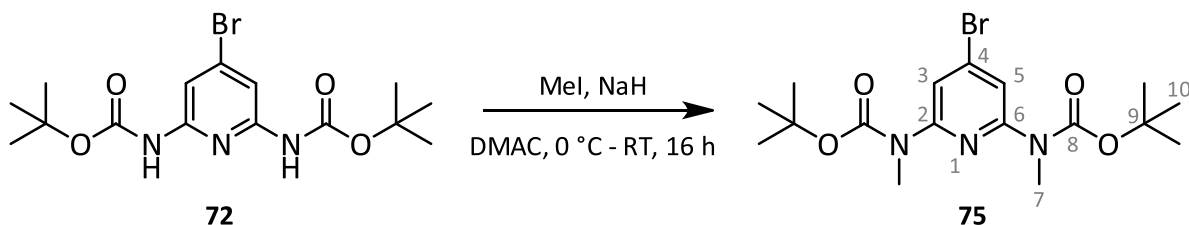
	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	46.4	5.7	10.8	20.6
gemessener Wert	46.1	6.0	10.4	20.6

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3396 (w), 3369 (m), 3218 (w), 3812 (w), 3124 (w), 3008 (w), 2981 (m), 2931 (w), 1732 (ss), 1596 (m), 1576 (m), 1502 (s), 1430 (s), 1390 (m), 1365 (m), 1331 (w), 1270 (m), 1237 (m), 1217 (s),



1142 (ss), 1107 (ss), 1051 (m), 961 (m), 911 (w), 869 (m), 842 (m), 836 (m), 754 (s), 727 (m), 660 (w), 639 (w), 693 (w), 562 (m), 493 (w), 462 (w), 423 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.6.5. Synthese von *N,N'*-Dimethyl-4-brompyridin-2,6-di-*tert*-butylcarbamat (75)



Die Synthese wurde gemäß eines Patents durchgeführt.<sup>[431]</sup> Unter Stickstoffatmosphäre wurden 571 mg (23.8 mmol) NaH in 30 mL Dimethylacetamid (DMAC) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 4.00 g (10.3 mmol) des Boc-geschützten 4-Brom-diaminopyridins **72** gelöst in 25 mL DMAC langsam hinzugegeben. Nachdem 5 min bei 0 °C und 60 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 1.71 mL (27.5 mmol) Methyljodid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 150 mL Ethylacetat verdünnt. Die organische Phase wurde jeweils mit 100 mL einer 10%igen wässrigen Zitronensäurelösung, einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und einer gesättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert wurde, wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatisierter Säulenchromatographie (sphärisches Kieselgel, *n*-Hexan/Ethylacetat im Gradienten: Ethylacetat 8-66 %,  $R_f$ -Wert: 0.55) aufgereinigt. Es wurde ein hellgelbes Öl erhalten, welches mit der Zeit auskristallisiert.

**Ausbeute:** 4.00 g (9.64 mmol, 94 %), hellgelber Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.68 (s, 2H, *H*-3,5), 3.35 (s, 6H, *H*-7), 1.53 (s, 18H, *H*-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 154.1 (s, C-8), 153.2 (s, C-2,6), 133.3 (s, C-4), 116.0 (s, C-3,5), 81.8 (s, C-9), 33.9 (s, C-7), 28.4 (s, C-10) ppm.

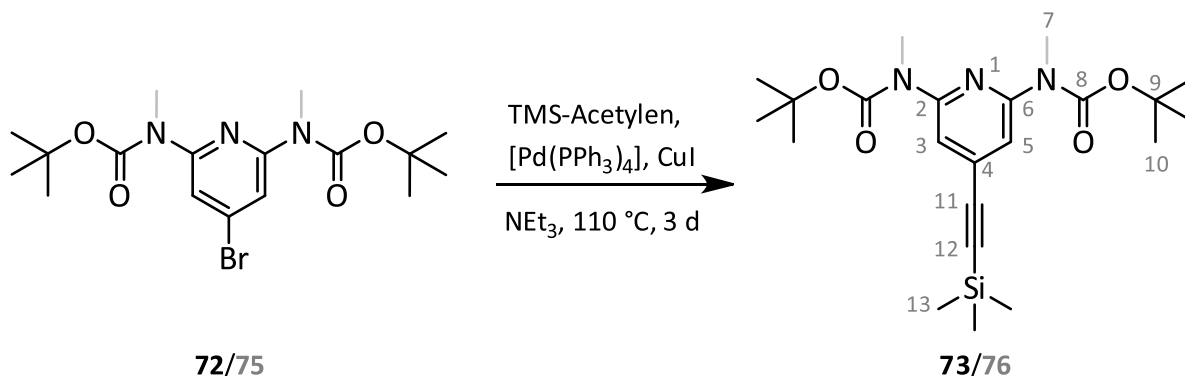
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BrN}_3\text{O}_4$

	C%	H%	N%	Br%
berechneter Wert	49.1	6.3	10.1	19.2
gemessener Wert	49.5	6.3	9.7	19.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3151 (w), 3002 (w), 2981 (m), 2933 (w), 1705 (ss), 1668 (w), 1558 (m), 1477 (w), 1464 (w), 1451 (w), 1419 (w), 1385 (s), 1365 (s), 1334 (s), 1269 (sh), 1268 (w), 1253 (m), 1197 (w), 1139

(ss), 1117 (ss), 1094 (m), 1040 (w), 1026 (m), 970 (m), 924 (w), 886 (m), 850 (m), 837 (s), 803 (m), 768 (s), 761 (m), 740 (m), 693 (w), 660 (m), 599 (m), 562 (m), 517 (w), 467 (w), 459 (w), 426 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.6.6. Synthese von *N,N'*-Dimethyl-4-((Trimethyl)ethynyl)pyridin-2,6-di-*tert*-butylcarbammat (**73**)/(76)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.74 g (7.06 mmol) 4-Brompyridin-2,6-di-*tert*-butyldicarbamat (**72**) bzw. 2.00 g (4.80 mmol) *N,N'*-Dimethyl-4-brompyridin-2,6-di-*tert*-butylcarbammat (**75**) mit 280 mg (1.47 mmol) bzw. 190 mg (998  $\mu\text{mol}$ ) CuI und 561 mg (484  $\mu\text{mol}$ ) bzw. 382 mg (331  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  vorgelegt. Anschließend wurden 50 mL sauerstofffreies Triethylamin und tropfenweise 1.36 mL (9.57 mmol) bzw. 992  $\mu\text{L}$  (6.65 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde über Celite® filtriert und mit THF nachgespült. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels automatisierter Säulenchromatographie (sphärisches Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat + 1 Vol.%  $\text{NEt}_3$  im Gradienten: Ethylacetat 8-66 %,  $R_f$ -Wert: 0.65 bzw. Cyclohexan/Ethylacetat im Gradienten: Ethylacetat 3-30 %,  $R_f$ -Wert: 0.52) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 1.95 g (4.81 mmol, 68 %), weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 1.84 g (4.24 mmol, 88 %), hellbrauner Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.66 (s, 2H, *H*-3,5), 7.44 (br s, 2H, NH), 1.52 (s, 18H, *H*-10), 0.22 (s, 9H, *H*-13) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 152.3 (s, C-8), 150.4 (s, C-2,6), 135.6 (s, C-4), 109.5 (s, C-3,5), 102.8 (s, C-11), 99.0 (s, C-12), 81.6 (s, C-9), 28.4 (s, C-10), -0.15 (s, C-13) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.51 (s, 2H, *H*-3,5), 3.34 (s, 6H, *H*-7), 1.53 (s, 18H, *H*-10), 0.23 (s, 9H, *H*-13) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 154.4 (s, C-8), 152.9 (s, C-2,6), 133.3 (s, C-4), 115.7 (s, C-3,5), 103.0 (s, C-11), 98.0 (s, C-12), 81.4 (s, C-9), 34.0 (s, C-7), 28.5 (s, C-10), -0.09 (s, C-13) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	59.2	7.7	10.4
gemessener Wert	59.8	8.0	9.3

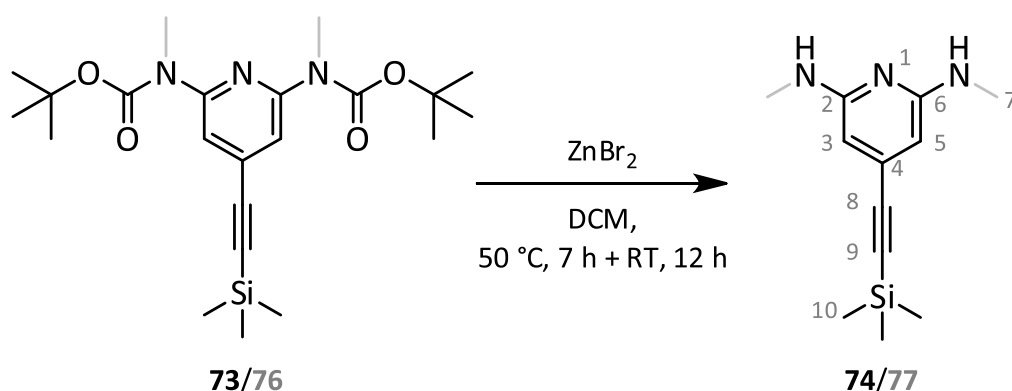
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	60.9	8.1	9.7
gemessener Wert	61.7	8.1	9.7

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3389 (br, w), 3229 (br, w), 2978 (w), 2931 (w), 2165 (w), 1733 (s), 1610 (m), 1553 (s), 1494 (m), 1429 (s), 1392 (m), 1366 (m), 1352 (sh), 1264 (m), 1250 (m), 1223 (s), 1146 (ss), 1114 (s), 1058 (w), 1032 (w), 1005 (m), 986 (w), 965 (w), 873 (sh), 843 (s), 795 (w), 759 (m), 742 (sh), 693 (m), 636 (w), 603 (w), 595 (w), 565 (w), 554 (w), 516 (m), 504 (w), 462 (w), 433 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2999 (w), 2975 (m), 2931 (w), 2161 (w), 1701 (ss), 1667 (w), 1594 (m), 1545 (m), 1474 (m), 1458 (sh), 1448 (sh), 1426 (w), 1397 (s), 1392 (s), 1365 (m), 1338 (s), 1314 (m), 1247 (m), 1141 (sh), 1135 (ss), 1107 (sh), 1040 (w), 1024 (m), 1012 (w), 929 (m), 915 (m), 888 (m), 854 (sh), 840 (s), 726 (s), 727 (m), 701 (w), 657 (m), 608 (m), 589 (m), 483 (w), 460 (w), 422 (sh), 413 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.6.7. Synthese von *N,N'*-Dimethyl-4-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2,6-diamin (**74**)/(77)



Die Synthese wurde in Anlehnung an KAUL *et al.* durchgeführt.<sup>[428]</sup> Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.84 g (7.00 mmol) 4-((Trimethyl)ethynyl)pyridin-2,6-di-*tert*-butylcarbamate (**73**) und 12.6 g (55.9 mmol)  $\text{ZnBr}_2$ , welches zuvor i. Vak. getrocknet wurde, bzw. 2.15 g (4.96 mmol) *N,N'*-Dimethyl-

4-((trimethyl)ethinyl)pyridin-2,6-di-*tert*-butylcarbammat (**76**) und 9.74 g (43.3 mmol) ZnBr<sub>2</sub> in 80 mL bzw. 40 mL Dichlormethan suspendiert und für 7 h refluxiert. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 20 mL dest. Wasser hinzugegeben und für 1 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatisierter Säulenchromatographie (sphärisches Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat + 1 Vol.% NEt<sub>3</sub> im Gradienten: Ethylacetat 18-100 %, R<sub>f</sub>-Wert: 0.35 bzw. 0.47) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 880 mg (4.29 mmol, 61 %), hellbrauner Feststoff.

**Ausbeute:** 758 mg (3.25 mmol, 65 %), hellbrauner Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 5.95 (s, 2H, *H*-3,5), 4.16 (br s, 4H, NH<sub>2</sub>), 0.23 (s, 9H, *H*-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 157.7 (s, *C*-2,6), 134.1 (s, *C*-4), 103.4 (s, *C*-8), 100.5 (s, *C*-3,5), 96.7 (s, *C*-9), -0.05 (s, *C*-10) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 5.80 (s, 2H, *H*-3,5), 4.30 (br q, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H, NH), 2.84 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.3 Hz, 6H, *H*-7), 0.24 (s, 9H, *H*-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 159.1 (s, *C*-2,6), 133.3 (s, *C*-4), 104.5 (s, *C*-8), 96.9 (s, *C*-3,5), 95.5 (s, *C*-9), 29.3 (s, *C*-7), 0.04 (s, *C*-10) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>Si

	C%	H%	N%
berechneter Wert	58.5	7.4	20.5
gemessener Wert	58.6	7.9	20.8

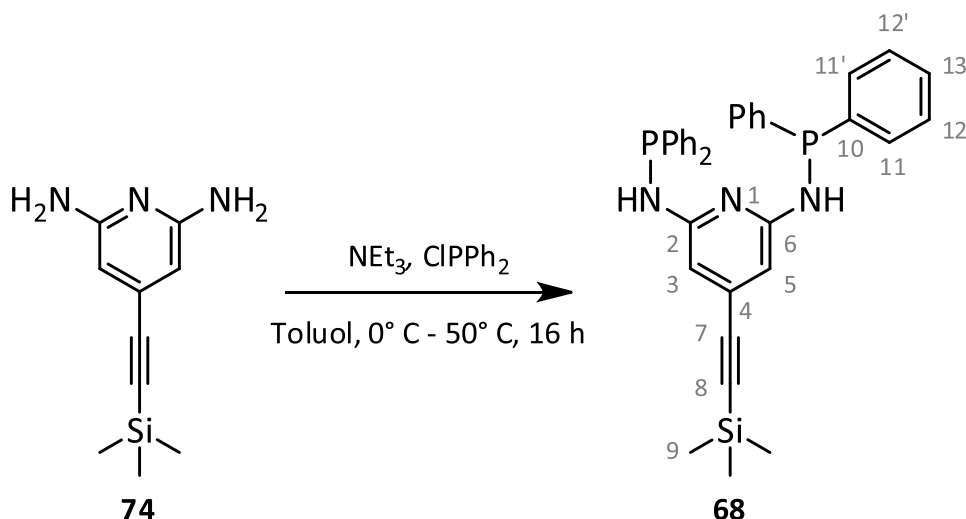
**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Si

	C%	H%	N%
berechneter Wert	61.8	8.2	18.0
gemessener Wert	62.1	8.1	17.7

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3466 (sh), 3437 (m), 3362 (m), 3307 (m), 3145 (br, m), 2955 (m), 2897 (w), 2166 (w), 2150 (w), 1640 (m), 1594 (s), 1563 (s), 1478 (w), 1424 (s), 1404 (m), 1321 (w), 1282 (m), 1243 (s), 1156 (m), 993 (m), 961 (s), 837 (s), 812 (s), 754 (m), 694 (m), 687 (m), 639 (w), 618 (w), 584 (w), 538 (w), 438 (w), 404 (w) cm<sup>-1</sup>.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3402 (br, m), 3376 (sh), 3271 (br, m), 3084 (br, w), 2957 (m), 2928 (m), 2901 (w), 2797 (w), 2163 (sh), 2152 (w), 1592 (m), 1555 (s), 1540 (s), 1481 (m), 1450 (m), 1400 (s), 1271 (w), 1246 (s), 1229 (sh), 1170 (m), 1094 (w), 1087 (w), 990 (m), 964 (m), 836 (s), 803 (s), 754 (m), 720 (w), 697 (w), 674 (w), 637 (m), 609 (m), 567 (m), 517 (w), 489 (w), 455 (w), 409 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.6.8. Synthese von $\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}}$ (**68**)



Die Synthese wurde in Anlehnung an SCHIRMER *et al.* durchgeführt.<sup>[337]</sup> Es wurden 490 mg (2.39 mmol) 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2,6-diamin (**74**) in 20 mL Toluol gelöst und 735  $\mu\text{L}$  (5.25 mmol) Triethylamin hinzugegeben. Nachdem auf 0 °C gekühlt wurde, wurden 1.17 g (5.30 mmol) Chlordiphenylphosphin gelöst in 10 mL Toluol hinzuge tropft. Anschließend wurde für 16 h bei 50 °C gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gelb-braune Rohprodukt wurde aus Toluol/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Der beigefarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol/*n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 707 mg (1.23 mmol, 52 %), beigefarbener Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.45-7.41 (m, 8H, *H*-11,11'), 7.37-7.34 (m, 12H, *H*-12,12',13), 6.60 (m, 2H, *H*-3,5), 4.99 (d,  $^2J$  = 9.1 Hz, 2H, *NH*), 0.23 (s, 9H, *H*-9) ppm.

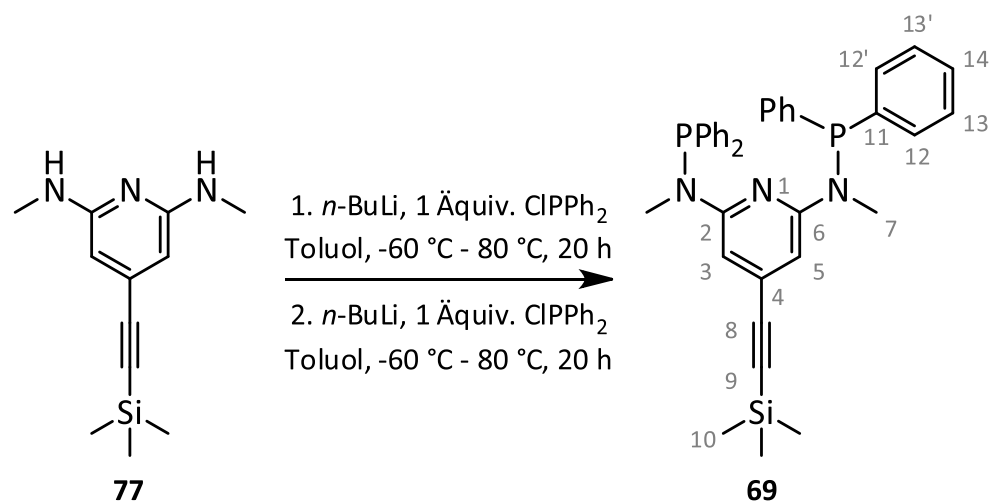
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 157.8 (dd,  $^2J_{\text{CP}}$  = 22.2 Hz,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.6 Hz, C-2,6), 139.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 11.1 Hz, C-10), 134.2 (t,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.9 Hz, C-4), 131.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 21.0 Hz, C-11,11'), 129.4 (s, C-13), 128.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.7 Hz, C-12,12'), 103.6 (s, C-7), 101.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 16.9 Hz, C-3,5), 97.2 (s, C-8), -0.04 (s, C-9) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 26.3 (s, 2P, *PPh*<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Si

	C%	H%	N%
berechneter Wert	71.2	5.8	7.3
gemessener Wert	70.9	6.3	7.2

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3364 (m), 3330 (w), 3063 (w), 3043 (w), 2957 (w), 2170 (w), 2147 (w), 1592 (m), 1583 (m), 1536 (s), 1480 (m), 1461 (w), 1433 (m), 1417 (s), 1402 (m), 1390 (m), 1356 (m), 1307 (w), 1247 (m), 1212 (s), 1180 (m), 1149 (m), 1095 (m), 1068 (w), 1044 (m), 1026 (w), 1007 (m), 998 (m), 968 (m), 914 (w), 859 (sh), 837 (s), 827 (s), 817 (sh), 757 (w), 741 (s), 694 (ss), 635 (m), 620 (w), 608 (m), 547 (m), 527 (s), 504 (s), 472 (m), 453 (m), 426 (w), 409 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.6.9. Synthese von Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an KIRCHNER *et al* durchgeführt.<sup>[266]</sup> Es wurden 641 mg (2.75 mmol) N,N'-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2,6-diamin (**77**) in 40 mL Toluol gelöst und auf -20 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.16 mL (2.90 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) hinzugetropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf -60 °C gekühlt wurde und 605 mg (2.75 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugegeben wurden, wurde zunächst für 2 h an Raumtemperatur und anschließend für 16 h bei 80 °C gerührt. Die folgende Aufarbeitung erfolgte an Luft und in nicht-entgasten Lösungsmitteln: 8 mL einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurden hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 15 mL Toluol gewaschen. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Es wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. der Schlenklinie entfernt. Das gelb-braune, ölige Zwischenprodukt wurde erneut in 40 mL entgastem Toluol aufgenommen, auf -20 °C gekühlt und mit 1.16 mL (2.90 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Wiederum wurde für 2 h bei Raumtemperatur ge-

rührt, anschließend auf -60 °C gekühlt und 605 mg (2.75 mmol) Chlordiphenylphosphin hinzugegeben. Nachdem für 2 h bei Raumtemperatur und für 16 h bei 80 °C gerührt wurde, erfolgte die oben beschriebene Aufarbeitung an Luft erneut. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das gelb-braune, ölige Rohprodukt mit Acetonitril versetzt, auf 60 °C erhitzt und der entstandene weiße Feststoff an Luft abfiltriert. Dieser wurde mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde in der Glovebox gelagert.

**Ausbeute:** 1.22 g (2.03 mmol) 74 %, weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.42-7.43 (m, 20H, *H*-12,12',13,13',14), 6.93 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz, 2H, *H*-3,5), 2.83 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 1.6 Hz, 6H, *H*-7), 0.24 (s, 9H, *H*-10) ppm.

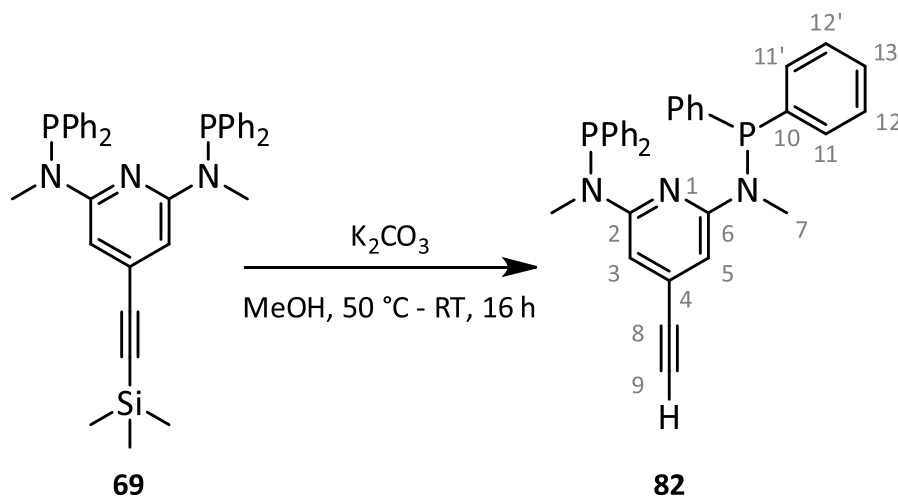
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 159.7 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 27.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, C-2,6), 137.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, C-11), 132.8 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, C-4), 132.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 20.8 Hz, C-12,12'), 129.0 (s, C-14), 128.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.9 Hz, C-13,13'), 104.5 (s, C-8), 102.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 21.6 Hz, C-3,5), 95.9 (s, C-9), 34.0 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 8.8 Hz, C-7), 0.05 (s, C-10) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 50.4 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Si

	C%	H%	N%
berechneter Wert	71.9	6.2	7.0
gemessener Wert	71.4	6.3	6.9

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 3056 (w), 3002 (w), 2961 (w), 2927 (w), 2901 (w), 2856 (w), 2163 (w), 1580 (m), 1536 (s), 1478 (w), 1433 (m), 1423 (m), 1379 (s), 1366 (s), 1304 (w), 1260 (w), 1246 (m), 1230 (s), 1185 (m), 1149 (m), 1118 (w), 1091 (m), 1081 (m), 1026 (w), 986 (s), 955 (m), 918 (w), 843 (s), 815 (m), 762 (m), 741 (ss), 693 (ss), 667 (m), 657 (m), 630 (m), 618 (w), 588 (s), 544 (m), 535 (m), 501 (s), 474 (s), 453 (m), 425 (w), 406 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.6.10. Synthese von Me-PN<sup>3</sup>P<sub>H</sub> (**82**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an MITZEL *et al.* durchgeführt.<sup>[481]</sup> Es wurden 214 mg (356  $\mu\text{mol}$ ) Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub> (**69**) und 379 mg (2.74 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 mL MeOH suspendiert, für 2 h bei 50 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10 mL dest. Wasser und 15 mL Ethylacetat hinzugegeben. Die organische Phase wurde separiert und die wässrige Phase dreimal mit 5 mL Ethylacetat gewaschen. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 0.04-0.063, Cyclohexan/Ethylacetat: 1:1, R<sub>f</sub>-Wert: 0.62) aufgereinigt.

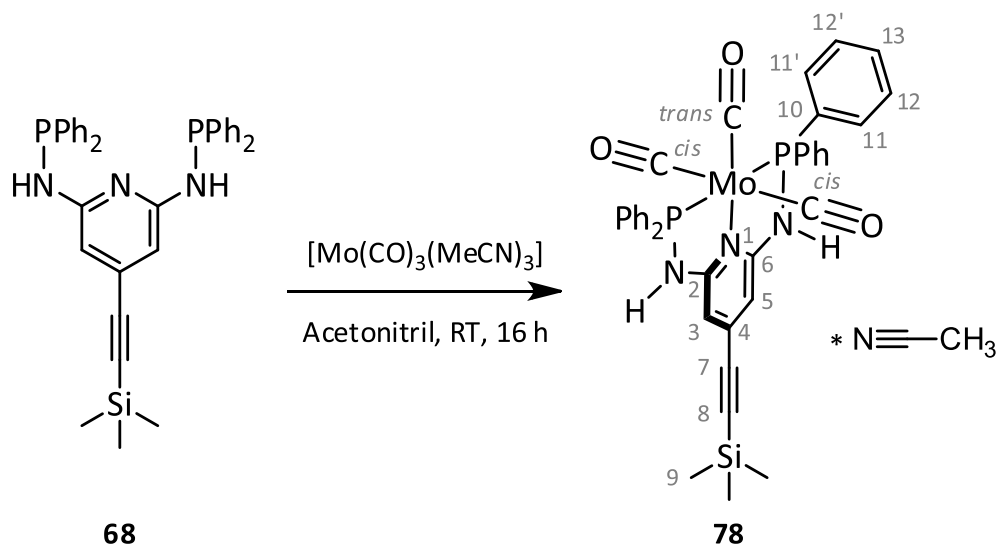
**Ausbeute:** 140 g (264  $\mu\text{mol}$ , 75 %), weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 7.41-7.34 (m, 20H, H-11,11',12,12',13, 6.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.4 Hz, 2H, H-3,5), 3.08 (s, 1H, H-9), 2.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 1.6 Hz, 6H, H-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 159.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.0 Hz, C-2,6), 137.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.9 Hz, C-10), 131.8 (t, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C-4), 132.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20.9 Hz, C-11,11'), 129.0 (s, C-13), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.9 Hz, C-12,12'), 97.1 (s, C-8), 102.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 21.6 Hz, C-3,5), 83.2 (s, C-9), 34.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, C-7) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 50.6 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.



9.6.11. Synthese von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an KIRCHNER *et al.* durchgeführt.<sup>[265]</sup> Der Präkursor  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  wurde durch 1.5-stündiges Refluxieren bei 92 °C von 159 mg (600  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  in 10 mL Acetonitril *in situ* erhalten. Es wurden 345 mg (600  $\mu\text{mol}$ ) des H-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**68**) nach Abkühlen der Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen von Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre erhalten (Kapitel I.5).

**Ausbeute:** 311 mg (391  $\mu\text{mol}$ , 65 %), gelber Feststoff.

*Anmerkung:* Beim Herstellen des Präkursors  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  ist darauf zu achten, dass die Reaktionszeit nicht zu lang ist. Die Lösung muss dunkelgelb sein und darf nicht schwarz werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.65-7.60 (m, 8H, H-11,11'), 7.46-7.36 (m, 12H, H-12,12',13), 6.41 (s, 2H, H-3,5), 6.10 (s, 2H, NH), 1.93 (s; 3H,  $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ ) 0.22 (s, 9H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 228.6 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.5 Hz, *trans*-CO), 211.4 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.3 Hz, *cis*-CO), 160.1 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 9.8 Hz, C-2,6), 141.1 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 19.4 Hz, C-10), 132.2 (s, C-4), 131.2 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 7.6 Hz, C-11,11'), 130.4 (s, C-13), 128.9 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 4.9 Hz, C-12,12'), 117.0 (s,  $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 102.6 (s, C-7), 101.6 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 3.6 Hz, C-3,5), 99.8 (s, C-8), 2.24 (s,  $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ ), -0.08 (s, C-9) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 105.3 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:**  $C_{37}H_{33}MoN_3O_3P_2Si \cdot CH_3CN$

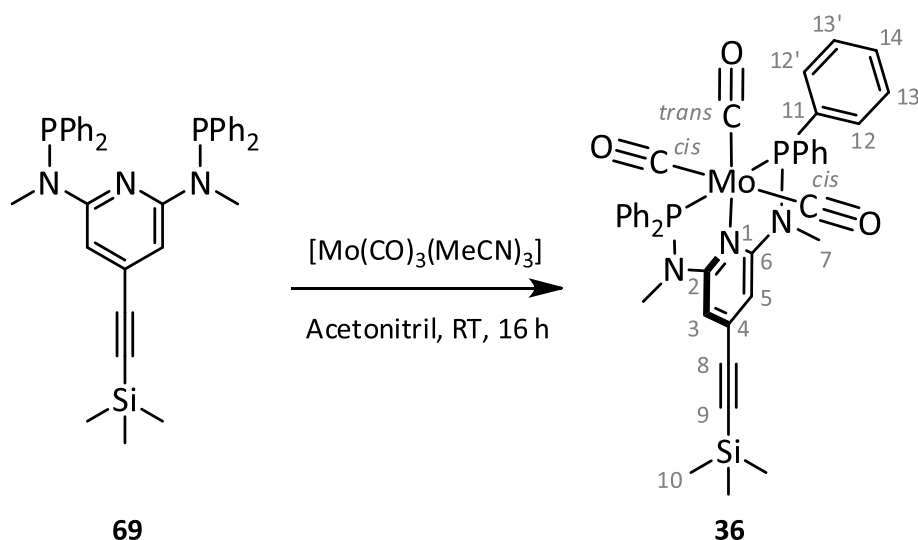
	C%	H%	N%
berechneter Wert	58.9	4.6	7.1
gemessener Wert	58.7	4.6	6.7

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3535 (w), 3320 (m), 3266 (m), 3057 (w), 2958 (w), 2257 (w), 2161 (w), 2153 (w), 1970 (m), 1958 (sh), 1865 (ss), 1847 (sh), 1772 (ss), 1740 (sh), 1606 (m), 1590 (sh), 1572 (w), 1535 (m), 1481 (w), 1455 (s), 1433 (m), 1413 (m), 1369 (w), 1329 (w), 1301 (w), 1250 (m), 1185 (m), 1159 (m), 1097 (sh), 1088 (m), 1016 (m), 996 (m), 982 (sh), 921 (w), 859 (sh), 844 (m), 832 (m), 812 (s), 761 (m), 737 (m), 700 (s), 688 (s), 663 (m), 643 (m), 608 (s), 584 (s), 540 (m), 513 (s), 486 (s), 467 (m), 442 (sh), 433 (m), 416 (m), 404 (m)  $cm^{-1}$ .

**Resonanz-Raman ( $\lambda_{excitation}=532\text{ nm}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 2960 (w), 2897 (w), 2180 (m), 2158 (m), 2152 (sh), 1966 (m), 1842 (br, w), 1774 (w), 1769 (w), 1603 (s), 1578 (w), 1563 (w), 1426 (w), 1407 (w), 1177 (w), 1153 (m), 1088 (br, w), 1018 (w), 1009 (w), 988 (s), 843 (br, m), 816 (sh), 811 (w), 706 (w), 684 (w), 631 (m), 605 (w), 584 (m), 577 (m), 519 (w), 490 (m), 456 (m), 433 (w), 422 (m), 412 (m), 400 (w)  $cm^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3058 (w), 2960 (w), 2898 (sh), 2182 (sh), 2159 (m), 1971 (m), 1611 (m), 1588 (w), 1415 (w), 1160 (w), 998 (m), 497 (w), 469 (w), 430 (w).

#### 9.6.12. Synthese von $[Mo(CO)_3(Me-PN^3P_{TMS})]$ (**36**)



Die Synthese wurde in Anlehnung an KIRCHNER *et al.* durchgeführt.<sup>[265]</sup> Der Präkursor  $[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$  wurde durch 1.5-stündiges Refluxieren bei 92 °C von 44 mg (166  $\mu\text{mol}$ )  $[Mo(CO)_6]$  in 5 mL Acetonitril *in situ* erhalten. Nach dem Abkühlen dieser Lösung wurden 100 mg (166  $\mu\text{mol}$ )

des Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TMS</sub>-Liganden (**69**) und 5 mL Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der orangefarbene Komplex i. Vak. getrocknet. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen von Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre erhalten (Kapitel I.6).

**Ausbeute:** 106 mg (136 µmol, 82 %), orangefarbener Feststoff.

*Anmerkung: Je nach Verhältnis von Ansatzgröße und Lösungsmittelvolumen ändert sich die Aufarbeitung dahingehend, dass der über Nacht ausgefallene Komplex abfiltriert und mit wenig Acetonitril gewaschen wird. Die prozentuale Ausbeute verringert sich bei größerer Ansatzgröße.*

*Beim Herstellen des Präkursors [Mo(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] ist darauf zu achten, dass die Reaktionszeit nicht zu lang ist. Die Lösung muss dunkelgelb sein und darf nicht schwarz werden.*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 7.61-7.56 (m, 8H, H-12,12'), 7.44-7.35 (m, 12H, H-13,13',14), 6.32 (s, 2H, H-3,5), 2.97 (ps t, J<sub>HP</sub> = 1.9 Hz, 6H, H-7), 0.28 (s, 9H, H-10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 228.3 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.0 Hz, trans-CO), 211.6 (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, cis-CO), 161.8 (ps t, J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C-2,6), 137.7 (ps t, J<sub>CP</sub> = 18.0 Hz, C-11), 132.0 (s, C-4), 130.9 (ps t, J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, C-12,12'), 129.5 (s, C-14), 128.4 (ps t, J<sub>CP</sub> = 4.7 Hz, C-13,13'), 103.4 (s, C-8), 101.3 (ps t, J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, C-3,5), 99.0 (s, C-9), 37.4 (s, C-7), -0.06 (s, C-10) ppm.

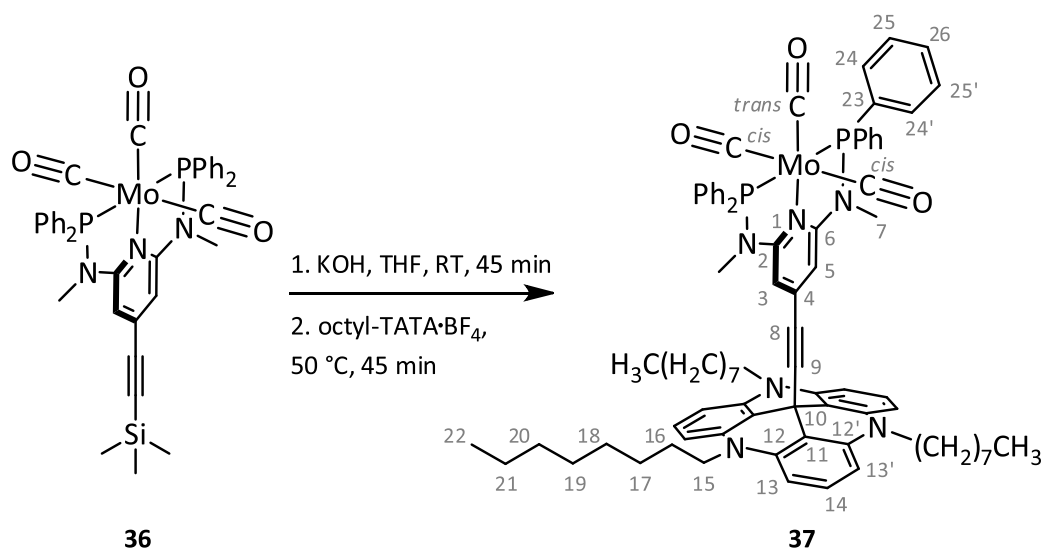
**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 133.0 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>39</sub>H<sub>37</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Si

	C%	H%	N%
berechneter Wert	59.9	4.8	5.4
gemessener Wert	59.7	5.0	5.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3073 (w), 3057 (w), 3012 (w), 2985 (w), 2916 (w), 2865 (w), 2160 (w), 2152 (w), 1969 (s), 1859 (s), 1837 (ss), 1584 (m), 1525 (m), 1470 (m), 1454 (sh), 1433 (m), 1402 (s), 1376 (m), 1329 (w), 1305 (w), 1263 (m), 1243 (s), 1193 (m), 1183 (m), 1166 (m), 1080 (m), 1024 (w), 1006 (s), 961 (m), 918 (w), 844 (s), 815 (m), 788 (m), 758 (w), 740 (w), 721 (m), 691 (s), 656 (m), 637 (m), 620 (w), 602 (m), 582 (m), 574 (m), 559 (m), 533 (m), 510 (s), 476 (s), 439 (m), 428 (w), 408 (w), 391 (m) cm<sup>-1</sup>.

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 2965 (w), 2903 (w), 2155 (s), 1968 (m), 1836 (w), 1587 (s), 1571 (m), 1192 (w), 1027 (m), 998 (s), 988 (s), 659 (m), 561 (m), 476 (m), 460 (m), 424 (m), 419 (sh) cm<sup>-1</sup>.

9.6.13. Synthese von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$  (**37**)

Es wurden 100 mg (128  $\mu\text{mol}$ ) des  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$ -Komplexes (**36**) und 44.0 mg (782  $\mu\text{mol}$ ) wasserfreies, gemörseres KOH in 50 mL THF für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die vollständige Abspaltung der TMS-Schutzgruppe wurde mittels Dünnschichtchromatographie (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cyclohexan/Ethylacetat: 6:1,  $R_f$ -Wert: 0.42) verfolgt. Die folgenden Synthese- und Aufarbeitungsschritte wurden ohne direkte Einstrahlung von Licht durchgeführt. Es wurden 90.0 mg (128  $\mu\text{mol}$ ) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenetetrafluorborat (**67**· $\text{BF}_4$ ) und weitere 10 mL THF hinzugegeben und für 75 min bei 50 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cyclohexan/Ethylacetat: 6:1,  $R_f$ -Wert: 0.64) wurde durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert, um nicht-umgesetztes TATA-Salz und KOH abzutrennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die folgenden Aufarbeitungsschritte wurden an Luft durchgeführt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat: 95:5). Das Lösungsmittel wurde an der Schlenklinie entfernt, das Produkt i. Vak. getrocknet und unter  $\text{N}_2$  gelagert.

**Ausbeute:** 111 mg (83.6  $\mu\text{mol}$ , 65 %), orangefarbener Feststoff.

*Anmerkung:* Das Verhältnis von Lösungsmittel und Ansatzgröße ist sehr wichtig. Bei einer zu hohen Konzentration an KOH entstehen mehr Nebenprodukte und die Ausbeute wird geringer. Des Weiteren muss eine ausreichende Löslichkeit des TATA-Salzes (**67**· $\text{BF}_4$ ) sichergestellt sein.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 300 K):  $\delta$  = 7.53-7.48 (m, 8H,  $H$ -24,24'), 7.22 (t,  $^3J$  = 8.3 Hz, 3H,  $H$ -14) 7.09-7.05 (m, 8H,  $H$ -25,25'), 7.01-6.99 (m, 4H,  $H$ -26), 6.63 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 6H,  $H$ -13,13'), 5.79 (s, 2H,  $H$ -3,5), 3.84 (ps t, 6H,  $H$ -15), 2.11 (ps t,  $J_{\text{HP}}$  = 1.7 Hz, 6H,  $H$ -7), 1.82 (ps quint, 6H,  $H$ -16), 1.29-1.18 (m, 30H,  $H$ -17,18,19,20,21), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 9H,  $H$ -22) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz, Toluol- $d_8$ , 300 K):  $\delta$  = 227.2 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.0 Hz, *trans*-CO), 212.0 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.9 Hz, *cis*-CO), 161.4 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 11.5 Hz, C-2,6), 141.1 (s, C-12,12'), 138.4 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 17.7 Hz, C-23), 132.8 (s, C-4), 131.1 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 7.1 Hz, C-24,24'), 129.2 (s, C-26), 128.9 (s, C-14), 128.3 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 4.6 Hz, C-25,25'), 110.1 (s, C-11), 105.6 (s, C-13,13'), 101.7 (ps t,  $J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz, C-3,5), 97.9 (s, C-9), 83.6 (s, C-8), 46.8 (s, C-15), 36.2 (s, C-7), 32.3 (s, C-20), 29.8 (s, C-18,19), 29.4 (s, C-10), 27.3 (s, C-17), 26.0 (s, C-16), 23.1 (s, C-21), 14.3 (s, C-22) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (162.0 MHz, Toluol- $d_8$ , 300 K):  $\delta$  = 133.0 (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

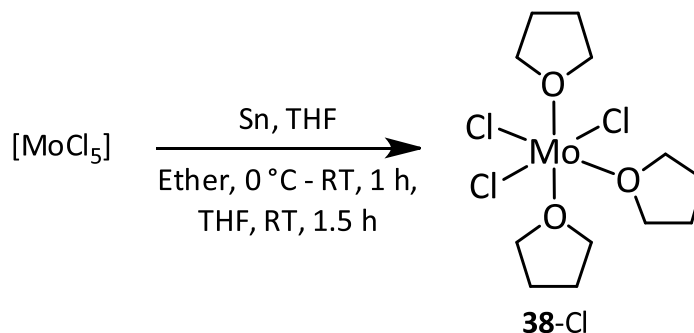
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{79}\text{H}_{88}\text{MoN}_6\text{O}_3\text{P}_2$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	71.5	6.7	6.3
gemessener Wert	71.4	7.0	6.5

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (w), 3055 (w), 2948 (m), 2921 (m), 2850 (m), 1964 (m), 1861 (s), 1839 (s), 1613 (m), 1579 (m), 1532 (m), 1480 (m), 1454 (m), 1433 (m), 1393 (m), 1373 (m), 1305 (w), 1263 (m), 1243 (m), 1210 (w), 1166 (m), 1146 (sh), 1084 (m), 1047 (m), 1027 (w), 990 (w), 962 (w), 929 (w), 912 (w), 844 (w), 816 (w), 789 (m), 761 (w), 744 (w), 721 (m), 711 (m), 691 (m), 657 (w), 636 (m), 601 (m), 584 (m), 559 (m), 525 (w), 508 (m), 479 (m), 436 (w), 418 (w), 409 (w), 396 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FT-Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 3058 (w), 2907 (br w), 2853 (w), 2205 (m), 1964 (m), 1850 (br, w), 1613 (sh), 1587 (s), 999 (m), 929 (w), 561 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9.7. Sonstige Synthesen

9.7.1. Synthese von  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  (**38-Cl**)<sup>[483]</sup>

Es wurden 6.00 g (22.0 mmol) Pentachloridomolybdän(V) zu 70 mL eisgekühltem Ether und 15.0 g (126 mmol) Zinngranulat, welches zuvor mit verdünnter Salpetersäure gewaschen wurden, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0 °C und anschließend für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde das überstehende Lösungsmittel mit einer Spritze entfernt. Anschließend wurden 50 mL THF hinzugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst grün, dann blau und schließlich violett färbte. Es wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Zinn abgetrennt wird. Das Produkt wurde mit je 20 mL THF und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 4.66 g (11.1 mmol, 50 %), orange-brauner Feststoff.

Literatur<sup>[483]</sup>:

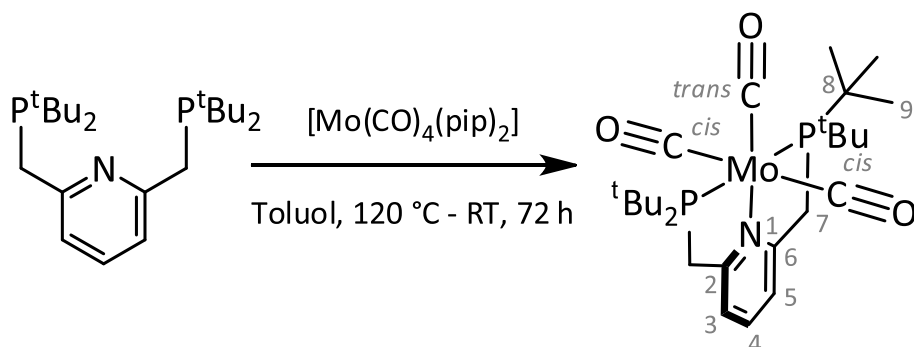
82 %.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{MoO}_3$

	C%	H%	Cl%
berechneter Wert	34.4	5.8	25.4
gemessener Wert	34.7	6.2	25.1

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (m), 2948 (sh), 2901 (m), 2876 (sh), 1488 (w), 1471 (w), 1457 (m), 1448 (m), 1356 (w), 1341 (m), 1312 (w), 1294 (w), 1243 (w), 1222 (sh), 1178 (m), 1141 (w), 1039 (m), 1007 (s), 955 (w), 918 (m), 873 (sh), 846 (ss), 812 (sh), 684 (m), 576 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 327 (m), 317 (m), 287 (w), 267 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.7.2 Synthese von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PNP}^{\text{tBu}})]$ 

Es wurden 43.0 mg (114  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$  und 50.0 mg (126  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PNP}^{\text{tBu}}$  (**28**) in 5 mL Toluol suspendiert und für 5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 67 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf ein Volumen von 2 mL eingengt und mit 20 mL *n*-Hexan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 35.0 mg (60.8  $\mu\text{mol}$ , 53 %), orangefarbener Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.43 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1H, H-4), 7.17 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, H-3,5), 3.47 (m, 4H, H-7), 1.29 (m, 36H, H-9) ppm.

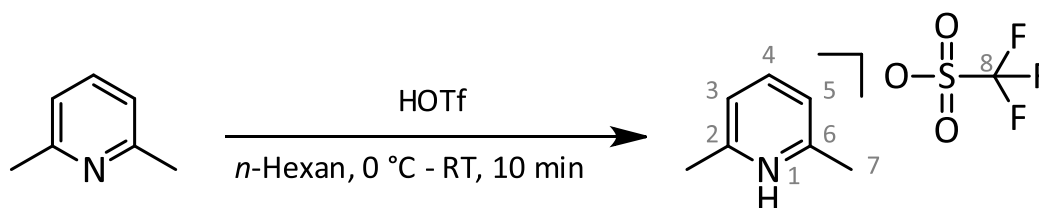
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 235.7 (t, *trans*-CO), 222.1 (t,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.4 Hz, *cis*-CO), 162.3 (ABX, C-2,6), 134.9 (s, C-4), 119.2 (ABX, C-3,5), 38.0 (ABX, C-7), 36.5 (ABX, C-8), 29.3 (ABX, C-9) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 101.4 (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{MoNO}_3\text{P}_2$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	54.3	7.5	2.4
gemessener Wert	54.0	7.7	3.0

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2989 (w), 2944 (m), 2897 (m), 2864 (m), 1935 (m), 1816 (ss), 1769 (ss), 1596 (w), 1561 (w), 1476 (m), 1454 (m), 1422 (w), 1386 (m), 1356 (m), 1358 (sh), 1275 (m), 1177 (m), 1162 (w), 1141 (w), 1130 (w), 1098 (w), 1018 (m), 956 (w), 934 (w), 909 (w), 837 (m), 813 (m), 781 (m), 754 (m), 722 (w), 711 (w), 629 (s), 618 (m), 597 (s), 569 (m), 541 (w), 477 (m), 464 (m), 436 (m), 403 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

9.7.3 Synthese von Lutidiniumtriflat<sup>[385]</sup>

Die Synthese wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden 1.00 mL (11.3 mmol) Trifluormethansulfonsäure mit 20 mL *n*-Hexan versetzt. Bei 0 °C wurden 1.44 mL (12.4 mmol) Lutidin hinzugegeben und anschließend für 5 min bei 0 °C und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 40 mL Ether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

**Ausbeute:** 2.80 g (10.9 mmol, 96 %), weißer Feststoff.

Literatur<sup>[385]</sup>: 98 %.

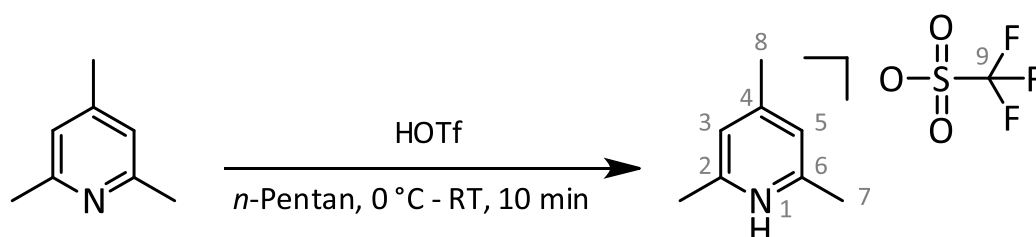
**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 14.5 (br s, 1H, *H*-1), 8.23 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-4), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-3,5), 2.82 (s, 6H, *H*-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 154.6 (s, C-2,6), 146.3 (s, C-4), 125.4 (s, C-3,5), 121.0 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 319.4 Hz, C-8), 20.0 (s, C-7) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = -79.5 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3301 (w), 3202 (w), 3131 (w), 3107 (w), 3084 (w), 3038 (w), 3005 (m), 2916 (w), 2860 (w), 1648 (m), 1626(m), 1549 (w), 1538 (w), 1472 (w), 1446 (w), 1407 (w), 1387 (w), 1287 (s), 1237 (s), 1222 (s), 1178 (m), 1152 (s), 1098 (w), 1050 (m), 1026 (s), 884 (br, m), 805 (s), 758 (m), 714 (m), 632 (s), 574 (m), 558 (m), 516 (s), 416 (s) cm<sup>-1</sup>.

## 9.7.4 Synthese von Collidiniumtriflat



Die Synthese wurde in Anlehnung an STACK *et al.* durchgeführt.<sup>[385]</sup> Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 mL (11.3 mmol) Trifluormethansulfonsäure mit 20 mL *n*-Pentan versetzt. Bei 0 °C wurden 1.65 mL (12.4 mmol) Collidin hinzugegeben und anschließend für 5 min bei 0 °C und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 40 mL Ether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.



**Ausbeute:** 2.98 g (11.0 mmol, 97 %), weißer Feststoff.

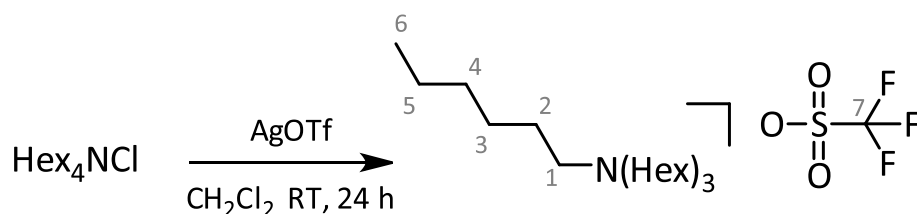
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 14.3 (br s, 1H, *H*-1), 7.30 (m, 2H, *H*-3,5), 2.76 (m, 6H, *H*-7), 2.54 (t,  $^4J$  = 0.6 Hz, 3H, *H*-8) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = 160.3 (s, *C*-2,6), 153.4 (s, *C*-4), 125.9 (s, *C*-3,5), 121.0 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 319.4 Hz, *C*-9), 22.5 (s, *C*-8), 19.7 (s, *C*-7) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta$  = -79.5 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3291 (w), 3175 (br w), 3117 (w), 3081 (w), 2975 (m), 2850 (w), 1638 (s), 1521 (w), 1484 (w), 1446 (w), 1424 (w), 1393 (w), 1397 (w), 1287 (s), 1240 (s), 1224 (s), 1168 (sh), 1152 (s), 1026 (s), 944 (br, m), 918 (br, m), 863 (br, m), 823 (sh), 757 (m), 711 (m), 632 (s), 574 (s), 513 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.7.5 Synthese von Tetrahexylammoniumtriflat<sup>[387]</sup>



Zu 4.99 g (12.8 mmol)  $\text{Hex}_4\text{NCl}$  und 3.61 g (14.0 mmol)  $\text{AgOTf}$  wurden 120 mL Dichlormethan gegeben und das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 24 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde über Celite® filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten, welches bei -32 °C auskristallisiert.

**Ausbeute:** 6.34 g (12.7 mmol, 99 %), weißer, öliges Feststoff.

Literatur<sup>[387]</sup>: 99 %.

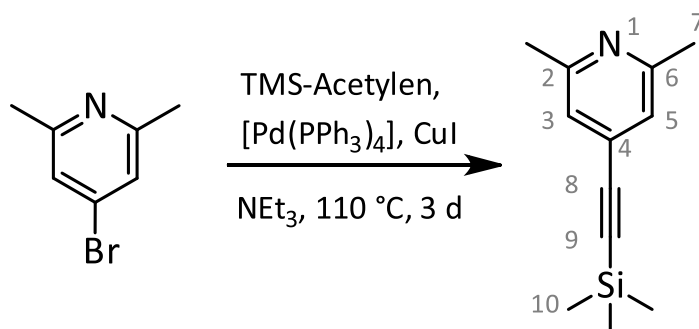
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 3.02 (m, 8H, *H*-1), 1.44 (m, 8H, *H*-2), 1.38-1.30 (m, 24H, *H*-3,4,5), 0.98 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 12H, *H*-6) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 122.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 321.9 Hz, *C*-7), 58.6 (s, *C*-1), 31.5 (s, *C*-2), 26.3 (s, *C*-3), 22.9 (s, *C*-4), 22.0 (s, *C*-5), 14.2 (s, *C*-6) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = -77.9 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (m), 2928 (m), 2870 (w), 2860 (w), 1485 (w), 1467 (m), 1380 (w), 1257 (s), 1222 (s), 1152 (s), 1080 (w), 1029 (s), 863 (m), 806 (br, w), 754 (w), 730 (m), 635 (s), 572 (m), 516 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9.7.6 Synthese von 2,6-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridin



Die Synthese wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zu 2.00 g (10.8 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylpyridin, 427 mg (2.24 mmol) CuI und 859 mg (744  $\mu$ mol)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  wurden 50 mL entgas-tes Triethylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d unter Rückfluss gerührt und nach dem anschließenden Abkühlen über Celite® filtriert. Der Filterkuchen wurde mit THF nachgespült und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels automatisierter Säulenchro-matographie (sphärisches Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat im Gradienten: Ethylacetat 8-66 %,  $R_f$ -Wert: 0.31) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 1.36 g (6.69 mmol, 62 %), braunes Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.00 (m, 2H,  $H$ -3,5), 2.49 (t,  $^4J$  = 0.5 Hz, 6H,  $H$ -7), 0.25 (s, 9H,  $H$ -10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 157.9 (s, C-2,6), 131.6 (s, C-4), 122.5 (s, C-3,5), 102.8 (s, C-8), 98.6 (s, C-9), 24.5 (s, C-7), -0.1 (s, C-10) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NSi}$

	C%	H%	N%
berechneter Wert	70.9	8.4	6.9
gemessener Wert	69.7	8.3	6.7

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2958 (m), 2923 (w), 2900 (w), 2849 (w), 2159 (m), 1621 (w), 1596 (m), 1548 (m), 1529 (w), 1455 (w), 1399 (m), 1318 (w), 1248 (m), 1214 (w), 1153 (m), 1017 (m), 931 (m), 842 (s), 759 (m), 723 (w), 700 (w), 674 (m), 603 (w), 558 (w), 540 (w), 402 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 10. METHODEN UND GERÄTE

### 10.1. Säulenchromatographie

Die automatisierte Säulenchromatographie wurde an einem Isolera One Spektra System der Firma Biotage durchgeführt. Die aufzureinigende Probe wurde im Fall einer zu geringen Löslichkeit im verwendeten Laufmittel zuvor auf Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Merck gezogen und als Vorsäule auf die jeweilige Säule gesteckt. Bei einer guten Löslichkeit der Probe wurde diese in gelöster Form direkt auf die Säule gegeben. Es wurden je nach Menge des aufzutragenden Rohproduktes vorgepackte SNAP Ultra Kartuschen (sphärisches Kieselgel HP-Sphere; 10 g, 25 g bzw. 50 g) der Firma Biotage verwendet. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte in Abhängigkeit des Laufmittelgemisches und des angegebenen  $R_f$ -Wertes unter Verwendung eines Laufmittelgradientens. Die Detektion der einzelnen Komponenten erfolgte durch einen UV-Detektor im Bereich von 200-400 nm.

### 10.2. Mikrowellensynthese

Die Mikrowellensynthese wurde in einem Biotage Initiator 8 Mikrowellen System der Firma Biotage durchgeführt. Die Edukte wurden in einem geeigneten Mikrowellengefäß eingewogen und verschlossen. Durch die Überhitzung des Lösungsmittels und den folglich erhöhten Druck im Reaktionsgefäß kann die Reaktionszeit herabgesetzt werden.<sup>[484]</sup> Eine gleichmäßige Wärmeverteilung wurde durch stetiges Rühren der Reaktionslösung gewährleistet.

### 10.3. Ultraschallsynthese

Die Ultraschallsynthesen wurden mit einem Ultraschallfinger Branson Sonifier 450 der Firma Fisher Scientific GmbH mit einer Maximalleistung von 400 W unter Eisbadkühlung durchgeführt. Wenn die durch Ultraschall gebildeten und wachsenden Kavitäten (Bläschen) kollabieren, wird Energie frei, sodass chemische Reaktionen ermöglicht bzw. beschleunigt werden können.<sup>[485]</sup>

## 10.4. NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 400.13 Hz, einer  $^{13}\text{C}$ -Frequenz von 100.62 Hz, einer  $^{31}\text{P}$ -Frequenz 161.98 Hz und einer  $^{19}\text{F}$ -Frequenz von 376.5 MHz. Die Referenzierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren erfolgte gegen das verwendete deuterierte Lösungsmittel, die Referenzierung der  $^{31}\text{P}$ -Spektren gegen 85%ige Phosphorsäure ( $\delta(^{31}\text{P})=0$  ppm) und die Referenzierung der  $^{19}\text{F}$ -Spektren gegen  $\text{CFCl}_3$ .

Lösungsmittel	Verschiebung $^1\text{H}$ (Signalform) <sup>[486]</sup>	Verschiebung $^{13}\text{C}$ (Signalform) <sup>[486]</sup>
$\text{CDCl}_3$	7.26 (s)	77.16 (t)
$\text{DMSO-d}_6$	2.50 (quint)	39.52 (sept)
Aceton- $\text{d}_6$	2.05 (quint)	29.84 (sept)
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.32 (t)	53.84 (quint)
Toluol- $\text{d}_8$	2.08 (quint)	20.43 (sept)
$\text{THF-d}_8$	1.72 (m)	25.31 (quint)
$\text{C}_6\text{D}_6$	7.16 (s)	128.06 (t)
Acetonitril- $\text{d}_3$	1.94 (quint)	1.32 (sept)

Alle  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$  entkoppelt gemessen. Die Aufspaltung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind, sofern nicht anders angegeben, auf Kopplungen mit benachbarten Protonen zurückzuführen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können Kopplungen mit benachbarten  $^{31}\text{P}$ -Phosphoratom auftreten, welche als solche gekennzeichnet sind.

Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden die folgenden Abkürzungen für die jeweilige Signalform verwendet.

Abkürzung	Signalform	Abkürzung	Signalform
s	Singulett	q	Quartett
d	Dublett	quint	Quintett
dd	Dublett vom Dublett	m	Multipllett
dt	Dublett vom Triplet	sept	Septett
td	Triplet vom Dublett	br	breit
t	Triplet	ps	pseudo

---

Die Zuordnung der Signale erfolgte mithilfe von  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135- sowie zweidimensionalen Korrelationsspektren ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -HMBC,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -COSY). Von den Molybdän(III)-Stufen wurden zum Teil paramagnetische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

## 10.5. Schwingungsspektroskopie

Die MIR-Spektren (Mittleres Infrarot) wurden an einem FT-IR Spektrometer ALPHA mit einem Platin-Diamant ATR-Probenmodul der Firma Bruker aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$ . Die Auflösung betrug  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Die FIR-Spektren (Fernes Infrarot) wurden an einem IFS c66/S FT-IR Spektrometer der Firma Bruker in einem Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $200\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Probe wurde in Form eines KBr- bzw. CsI-Presslings bei 10 K, 80 K oder Raumtemperatur gemessen.

Die Raman-Spektren wurden an einem IFS 66/CS NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker in einem Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Resonanz-Raman-Spektren wurden an einem T64000 Advanced Research Raman System der Firma HORIBA Europe GmbH aufgenommen. Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm.

Die Flüssig-IR-Spektren sowie die IR-Spektren in KBr wurden an einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Auflösung betrug  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Die IRRASpektren wurden an einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer, welches mit einem Polarization Modulation Accessory (PMA) 50 ausgestattet ist, mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (Fa. Bruker). Der messbare Wellenlängenbereich liegt zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden mit Hilfe eines MCT Detektors, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und über eine horizontale Reflektionseinheit für streifenden Lichteinfall verfügt (Bruker A518), gesammelt. Die Probenkammer wurde vor und während der Messungen mit trockenem Stickstoff gespült. Für die Aufnahme des Hintergrundes wurde ein deuteriertes Hexadecanthiol auf Au(111) verwendet. Für die Messungen wurde ein p-polarisierter Strahl mit einem Einfallswinkel von  $80^\circ$  zur Oberflächennormalen verwendet. Die PM-IRRAS Daten wurden mit einer PMA 50 Einheit und einem MCT Detektor gesammelt.

Die Signalintensitäten sind als sehr stark (ss), stark (s), mittel (m), schwach (w) bzw. breit (br), Schulter (sh) angegeben.

## 10.6. Elementaranalysen

Der prozentuale Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel einer Probe wurde mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator EURO EA 3000 Series der Firma Euro Vector und dem Gerät vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Sauerstoffempfindliche Proben wurden in der Glovebox vorbereitet. Diese wurden in Zinntöpfchen abgewogen und anschließend verschlossen.

Die Bestimmung des Chlorid-, Bromid- und Iodidanteils einer Probe nach der Methode von SCHÖNINGER<sup>[487]</sup> erfolgte durch Veraschung der Probe und anschließender Titration gegen Silbernitrat. Hierfür wurde ein E536 Potentiograph der Firma METROHM GmbH & Co. KG mit ionenselektiven Elektroden verwendet.

## 10.7. Dünnschichtchromatographie

Als stationäre Phase für die Dünnschichtchromatographie wurden entweder POLYGRAM® SIL G/UV<sub>254</sub> Kieselgel-Polyester-Fertigfolien oder POLYGRAM® ALOX N/UV254 Aluminiumoxid-Polyester-Fertigfolien der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Die Substanzen wurden durch ihre UV-Absorption bei 254 nm (UV-Lampe der Firma CAMAG Chemie-Erzeugnisse & Adsorptionstechnik AG) sichtbar gemacht.

## 10.8. Einkristallstrukturanalyse

Die Datenbestimmung erfolgte bei 170 K bzw. 200 K unter Verwendung von Mo-K $\alpha$  Strahlung mit einem Image Plate Diffraction System (IPDS-2) der Firma STOE & CIE. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit SHELXT, die Strukturverfeinerung erfolgte gegen  $F^2$  mit SHELXL-2014.<sup>[488,489]</sup> Mit den Programmen X-RED und XSHAPE aus dem Programmpaket X-AREA wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.<sup>[490]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle CH-Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und isotrop mit  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  (1.5 für Methyl-H-Atome) durch ein Reitermodell verfeinert. Die Trimethylsilyl-Gruppe von **36** zeigt eine Fehlordnung in zwei Positionen und wurde unter der Verwendung eines split Modells verfeinert. Für die zum Silicium benachbarten C-Atome konnte die Fehlordnung nicht aufgelöst werden, sodass einer der C-C-Si-Winkel von 180° abweicht. Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm CYLview angefertigt.<sup>[491]</sup> CCDC 1824953 (**36**),<sup>[190]</sup> CCDC 1824954 (**78**),<sup>[190]</sup> CCDC 1868379 (**31**) und CCDC 1868380 (**39-Br**) enthalten zusätzliche kristallographische Daten einiger Strukturen

---

und können unentgeltlich über [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) vom Cambridge Crystallographic Data Centre bezogen werden.

## 10.9. UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektren wurden mit einem UV/vis-Spektrometer Cary 5000 der Firma Varian in einem Bereich von 200 nm bis 1000 nm oder an einem 8543-UV/vis-Spektralphotometer der Firma Agilent Technologies in einem Bereich von 190 nm bis 1100 nm aufgenommen. Die Abweichung des Wellenlängenbereichs beträgt  $\pm 0.1$  nm bzw.  $\pm 0.5$  nm. Die Proben wurden in UVASOL Lösungsmittel der Firma Merck KGaA bzw. in dest. Wasser in Quarzküvetten ( $d = 1$  cm) vermessen.

## 10.10. Goldsubstrate und Präparation der Monolagen

Für die IRRAS-Messungen wurden die Moleküle auf einem Glassubstrat mit einer 50 Å Titan-Beschichtung, die mit einem 100 bzw. 200 nm Goldfilm bedampft ist, der Firma EMF Corporation fixiert. Für die STM, XPS und NEXAFS Messungen wurden gesputterte Gold(111) Einkristalle verwendet.

Die Monolagen wurden hergestellt, indem das jeweilige Goldsubstrat für 5-10 min in eine ca. 0.5 mM Lösung des zu fixierenden Moleküls in Toluol (UVASOL der Firma Merck KGaA) eingelegt wurde. Anschließend wurde die Oberfläche mit wenig Toluol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Proben wurden aufgrund der Lichtempfindlichkeit bis zur Messung in einem Braunglassschraubdeckelglas gelagert.

## 10.11. Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die STM Messungen wurden mit einem PicoPlus STM der Firma Agilent mit mechanisch geschnittenen Pt/Ir-Spitzen (70:30) bei Raumtemperatur durchgeführt.

## 10.12. XPS und NEXAFS-Spektroskopie

Die XP-Messungen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]@Au(111)$  (**37**@Au(111)) wurden bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung am Speicherring BESSY II an der Beamline HE-SGM mit einer PREVAC endstation von A. SCHLIMM durchgeführt. Das Experiment ist ausgestattet mit einem hemisphärischen VG Scienta R3000 photoelectron analyzer. Die Energieauflösung  $E/\Delta E$  der Beamline mit einer Spaltgröße von 150 mm beträgt 800. XP-Übersichtsspektren wurden bei 700 eV Photonenenergie und einer analyzer pass energy von 100 eV aufgenommen. Die

C 1s, Mo 3d und P 2p Spektren wurden bei 350 eV Photonenenergie und einer analyzer pass energy von 50 eV gemessen. Die N 1s Spektren wurden bei 500 eV Photonenenergie und einer analyzer pass energy von 50 eV gemessen. Alle Spektren wurden bei normaler Elektronenemission gemessen. Zur Bestimmung der relativen Zusammensetzung des adsorbierten Moleküls wurden die XP-Spektren mittels der Au 4f<sub>7/2</sub>-Linie bei einer Bindungsenergie von 84.0 eV energiekorrigiert. Für die Untergrundkorrektur wurde die Kombination eines Shirley- und linearen Untergrunds angewendet. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm CASA XPS und wurde von A. SCHLIMM durchgeführt.

Die NEXAFS-Messungen von [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)]@Au(111) (**37**@Au(111)) an den K-Kanten von Stickstoff und Kohlenstoff wurden bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung am Speicherring BESSY II von A. SCHLIMM durchgeführt. Um den photon flux der NEXAFS-Messungen zu korrigieren, wurden alle Spektren durch das Spektrum einer frisch gesputterten sauberen Goldoberfläche geteilt. Anschließend wurden die erhaltenen Spektren auf den Kantensprung normalisiert. Hierfür wurden die Durchschnittsintensitäten für die C K-Kante zwischen 275±0.5 eV und 320±0.5 eV und für die N K-Kante zwischen 395±0.5 eV und 420±0.5 eV verwendet.

### 10.13. Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF-Spektren wurden an einem MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III der Firma Bruker mit einer Beschleunigungsspannung von 19 kV und einer Wellenlänge des Ionisationslasers von 337 nm aufgenommen. Die ESI-TOF-Massenspektren wurden auf einem JEOL AccuTOF GCv 4G Spektrometer aufgenommen.

### 10.14. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Zum Vergleich der experimentellen Daten des Komplexes [Mo(CO)<sub>3</sub>(Me-PN<sup>3</sup>P<sub>TATA</sub>)] (**37**) wurden theoretische Berechnungen von B. M. FLÖSER durchgeführt.<sup>[190]</sup> Um die Freiheitsgrade des Moleküls zu minimieren und somit die Rechenzeit herabzusetzen, wurden die Octylketten der TATA-Plattform von **37** durch Propylketten ersetzt. Die Geometrieoptimierung sowie die Frequenzrechnungen, die die Basis zur Simulation der Schwingungsspektren darstellten, wurden mit Gaussian09 Rev.D01<sup>[443]</sup> durchgeführt. Als Funktional wurde PBE0<sup>[444]</sup> und als Basissatz def2-SVP<sup>[436]</sup> verwendet. Weiterhin wurde GRIMMES Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson damping (D3BJ)<sup>[437,438]</sup> und auf Molybdän das def2 effective core potential angewendet.<sup>[492]</sup> Das IRRA-Spektrum wurde simuliert, indem lediglich die Frequenzen berücksichtigt wurden, die ein Dipolmoment mit einem z-Anteil aufwiesen. Die z-Achse wurde so definiert, dass diese senkrecht zur TATA-Plattform und somit senkrecht zur Ober-



---

fläche im Molekül lokalisiert ist. Die Berechnung der NEXAFS-Spektren wurde basierend auf der geometrieoptimierten Struktur, welche mit ORCA 4.0.1<sup>[434,493]</sup> erhalten wurde, durchgeführt. Für die Optimierung wurde das GGA DFA BP86-Funktional<sup>[494,495]</sup> und der def2-SVP-Basissatz<sup>[436]</sup> sowie die Dispersionskorrektur D3BJ verwendet. Die winkelunabhängigen NEXAFS-Spektren wurden anschließend mittels TDDFT berechnet, wobei das B3LYP-Funktional<sup>[435]</sup>, der def2-TZVPP-Basissatz<sup>[436]</sup> und die RIJCOSX-Näherung<sup>[496]</sup> verwendet wurden. Für jedes nicht-symmetrieäquivalente Atom wurde ein separates NEXAFS-Spektrum berechnet. Hierfür wurden die 1s-Orbitale der Wellenfunktion nach der Methode von PIPEK und MEZEY lokalisiert und entsprechend des gewünschten Atoms als Startorbital definiert.<sup>[497]</sup> Für jedes simulierte Spektrum wurden 80 Übergänge berechnet. Für die Berechnungen der elektronischen Struktur des Komplexes **37** auf der Goldoberfläche wurde ebenfalls ORCA 4.0.1 mit dem RPBE-Funktional<sup>[498]</sup> und dem def2-SVP-Basissatz<sup>[436]</sup> verwendet. Weiterhin wurde die RI-Näherung<sup>[496]</sup> angewendet. Das Modell der Au(111)-Oberfläche besteht hierbei aus einer Atomlage. Die Geometrieoptimierung wurde mit dem semiempirischen GFN-xTB tight binding Programm durchgeführt.<sup>[499]</sup>

## 10.15. Elektrochemie

Bei den elektrochemischen Experimenten wurde als Potentiostat ein EG&G PAR (model 273A) verwendet. Als Kathode diente ein Quecksilber-Pool, als Anode ein Platindraht und als Pseudo-Referenzelektrode wurde ein Silberstab verwendet. Die Anode wurde mittels eines Tondiaphragmas isoliert. Dieses wurde vor Verwendung mindestens 24 h in einer 0.2 M Lösung des entsprechenden Leitsalzes im jeweiligen Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre eingelegt.



# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. E. Canfield, A. N. Glazer, P. G. Falkowski, *Science* **2010**, 330, 192–196.
- [2] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102 Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [3] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 379–409.
- [4] L. R. Doyle, A. J. Wooles, L. C. Jenkins, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 6314–6318, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 6422–6426.
- [5] T. R. A. Denk, J. Mohn, C. Decock, D. Lewicka-Szczebak, E. Harris, K. Butterbach-Bahl, R. Kiese, B. Wolf, *Soil Biol. Biochem.* **2017**, 105, 121–137.
- [6] R. Dixon, D. Kahn, *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, 2, 621–631.
- [7] M. I. Muro-Pastor, J. C. Reyes, F. J. Florencio, *Photosynth. Res.* **2005**, 83, 135–150.
- [8] N. Gruber, J. N. Galloway, *Nature* **2008**, 451, 293–296.
- [9] J. N. Galloway, A. R. Townsend, J. W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J. R. Freney, L. A. Martinelli, S. P. Seitzinger, M. A. Sutton, *Science* **2008**, 320, 889–892.
- [10] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983–3011.
- [11] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1977**, 74, 3249–3253.
- [12] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, 78, 701–722.
- [13] B. M. Hoffman, D. Lukyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4041–4062.
- [14] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3013–3030.
- [15] J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 553–560.
- [16] H.-J. Chiu, J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, M. J. Ryle, L. C. Seefeldt, J. B. Howard, D. C. Rees, *Biochemistry* **2001**, 40, 641–650.
- [17] M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1653–1659.
- [18] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.* **2004**, 13, 1605–1612.
- [19] R. Bjornsson, F. A. Lima, T. Spatzal, T. Weyhermüller, P. Glatzel, E. Bill, O. Einsle, F. Neese, S. DeBeer, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3096–3103.
- [20] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, 334, 940.
- [21] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, 334, 974–977.
- [22] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, 297, 1696–1700.
- [23] R. Zimmermann, E. Münck, W. J. Brill, V. K. Shah, M. T. Henzl, J. Rawlings, W. H. Orme-Johnson, *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 537, 185–207.

- [24] E. Münck, H. Rhodes, W. H. Orme-Johnson, L. C. Davis, W. J. Brill, V. K. Shah, *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *400*, 32–53.
- [25] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [26] Y. Hu, M. W. Ribbe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8216–8226, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8356–8367.
- [27] P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10485–10495.
- [28] L. Rao, X. Xu, C. Adamo, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1567–1577.
- [29] S. J. George, B. M. Barney, D. Mitra, R. Y. Igarashi, Y. Guo, D. R. Dean, S. P. Cramer, L. C. Seefeldt, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *112*, 85–92.
- [30] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.
- [31] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [32] J. Rittle, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 15898–15903.
- [33] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Ed.: T. G. Spiro), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1985**.
- [34] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609–619.
- [35] R. Y. Igarashi, M. Laryukhin, P. C. Dos Santos, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6231–6241.
- [36] D. Lukoyanov, N. Khadka, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10674–10683.
- [37] D. Sippel, M. Rohde, J. Netzer, C. Trncik, J. Gies, K. Grunau, I. Djurdjevic, L. Decamps, S. L. A. Andrade, O. Einsle, *Science* **2018**, *359*, 1484–1489.
- [38] P. E. Doan, J. Telser, B. M. Barney, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17329–17340.
- [39] F. B. Simpson, R. H. Burris, *Science* **1984**, *224*, 1095–1097.
- [40] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 587–595.
- [41] I. Djurdjevic, O. Einsle, L. Decamps, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1447–1455.
- [42] D. Lukoyanov, S. A. Dikanov, Z.-Y. Yang, B. M. Barney, R. I. Samoilova, K. V. Narasimhulu, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11655–11664.
- [43] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2014**, *345*, 1620–1623.
- [44] T. Spatzal, K. A. Perez, J. B. Howard, D. C. Rees, *Elife* **2015**, *4*, e11620.
- [45] D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, N. Khadka, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3610–3615.
- [46] M. J. Dilworth, R. R. Eady, *Biochem. J.* **1991**, *277*, 465–468.
- [47] B. M. Barney, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, H.-I. Lee, P. C. Dos Santos, T.-C. Yang, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2005**, *44*, 8030–8037.
- [48] M. Appl, *Ammonia-Principles and Industrial Practice*. 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [49] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 14576–14594.
- [50] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723–12726, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12955–12959.
- [51] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 1482–1494.
- [52] F. Vitse, M. Cooper, G. G. Botte, *J. Power Sources* **2005**, *142*, 18–26.

- 
- [53] C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sørensen, J. K. Nørskov, *Catal. Today* **2006**, *111*, 140–144.
- [54] F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341–378.
- [55] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1908**, *14*, 181–196.
- [56] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1913**, *19*, 53–108.
- [57] F. Haber, *The synthesis of ammonia from its elements*, Nobelpreisrede, **1920**.
- [58] C. Bosch, *The development of the chemical high pressure method during the establishment of the new ammonia industry*, Nobelpreisrede, **1932**.
- [59] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, *2*, 81–104.
- [60] H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci.* **1884**, *99*, 786–789.
- [61] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas, G. Ertl, *Nature* **1985**, *315*, 311–313.
- [62] A. Barański, A. Kotarba, J. M. Łagan, A. Pattek-Janczyk, E. Pyrczak, A. Reizer, *Appl. Catal., A* **1994**, *112*, 13–36.
- [63] G. P. Connor, P. L. Holland, *Catal. Today* **2016**, *286*, 21–40.
- [64] H. D. Vandervell, K. C. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 462–468.
- [65] M. Bowker, *ACS nano* **2007**, *1*, 253–257.
- [66] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, *1*, 1247–1253.
- [67] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *102*, 1258–1266, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258–1266.
- [68] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621–622.
- [69] L. H. Gade, *Koordinationschemie*. 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [70] R. J. Burford, M. D. Fryzuk, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 26.
- [71] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115–1133.
- [72] G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–181.
- [73] S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Sönksen, F. Tuzcek, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2012**, *108*, 17–48.
- [74] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625.
- [75] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, R. L. Richards, *Chem Commun.* **1970**, 955–956.
- [76] D. F. Harrison, E. Weissenberger, H. Taube, *Science* **1968**, *159*, 320–322.
- [77] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2782–2792.
- [78] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
- [79] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- [80] P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16–25.
- [81] E. A. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2006**, *25*, 1530–1543.
- [82] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877–6879.
- [83] D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 532–533.
- [84] M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127–133.
- [85] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024–11025.
- [86] L. J. Murray, W. W. Weare, J. Shearer, A. D. Mitchell, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13502–13505.

- [87] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6047–6054.
- [88] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291.
- [89] K. Arashiba, K. Sasaki, S. Kuriyama, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 2035–2041.
- [90] N. Hazari, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044–4056.
- [91] H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2007–2012.
- [92] L. Söncksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576–6589.
- [93] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 99–108.
- [94] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39–40.
- [95] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652–653.
- [96] C. J. Pickett, K. S. Ryder, J. Talarmin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1453–1457.
- [97] J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074–2082.
- [98] G. C. Stephan, *Dissertation*, **2007**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [99] L. A. Wickramasinghe, T. Ogawa, R. R. Schrock, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9132–9135.
- [100] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.
- [101] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103–1117.
- [102] R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5594–5605.
- [103] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634–3650.
- [104] S. Schenk, B. Kirchner, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5073–5082.
- [105] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639–5642, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783–5787.
- [106] W. Thimm, C. Gradert, H. Broda, F. Wennmohs, F. Neese, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9248–9255.
- [107] G. N. Simm, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 2762–2773.
- [108] A. Magistrato, A. Robertazzi, P. Carloni, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1708–1720.
- [109] J. M. Chin, R. R. Schrock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7904–7916.
- [110] V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150–6163.
- [111] W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9185–9196.
- [112] M. R. Reithofer, R. R. Schrock, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8349–8358.
- [113] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8437–8443.
- [114] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–9731.
- [115] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [116] Y. Ohki, H. Seino, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 874–880.
- [117] K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666–5669.
- [118] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
- [119] K. Arashiba, A. Eizawa, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111–1118.

- 
- [120] Y.-H. Tian, A. W. Pierpont, E. R. Batista, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4177–4183.
- [121] N. Stucke, B. M. Flöser, T. Weyrich, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1337–1355.
- [122] Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234–9247.
- [123] K. Arashiba, S. Kuriyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11215–11217.
- [124] J. Kästner, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2998–3006.
- [125] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3920–3927.
- [126] J. L. Crossland, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1883–1894.
- [127] J. C. Peters, M. P. Mehn in *Activation of small molecules* (Ed.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, New York, **2006**.
- [128] I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1076–1088.
- [129] C. T. Saouma, C. C. Lu, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10043–10054.
- [130] C. T. Saouma, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11285–11287.
- [131] C. T. Saouma, R. A. Kinney, B. M. Hoffman, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3446–3449, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3508–3511.
- [132] C. T. Saouma, P. Müller, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10358–10359.
- [133] M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118–18121.
- [134] J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 534–537.
- [135] M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1254.
- [136] Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558–565.
- [137] G. J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5863–5864.
- [138] T. A. George, D. J. Rose, Y. Chang, Q. Chen, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1295–1298.
- [139] Y. G. Borodko, M. O. Broitman, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, L. Y. Ukhin, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1185–1186.
- [140] J. D. Gilbertson, N. K. Szymczak, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10184–10185.
- [141] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780–783.
- [142] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 532–535, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 542–545.
- [143] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5341–5350.
- [144] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921–6926, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7025–7030.
- [145] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. P. Roddy, J. C. Peters, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 217–223.
- [146] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6122–6129.
- [147] J. S. Anderson, G. E. Cutsail, J. Rittle, B. A. Connor, W. A. Gunderson, L. Zhang, B. M. Hoffman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7803–7809.
- [148] J. Rittle, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243–4248.
- [149] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181.
- [150] Y. Sekiguchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12040–12043.
- [151] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291–14295, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 14503–14507.

- [152] D. J. Lowe, R. N. F. Thorneley, *Biochem. J.* **1984**, *224*, 877–886.
- [153] J. Fajardo, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16105–16108.
- [154] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.* **1967**, 79–80.
- [155] A. Yamamoto, Y. Miura, T. Ito, H.-L. Chen, K. Iri, F. Ozawa, *Organometallics* **1983**, *2*, 1429–1436.
- [156] R. B. Siedschlag, V. Bernales, K. D. Vogiatzis, N. Planas, L. J. Clouston, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4638–4641.
- [157] R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8905–8909.
- [158] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, D. L. M. Suess, G. Ung, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9256–9262.
- [159] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9202–9206.
- [160] K. Klatt, G. Stephan, G. Peters, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541–6550.
- [161] S. Dommaschk, *Dissertation*, **2016**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [162] T. A. George, R. C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157–5159.
- [163] G. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, F. Tuczek, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385–402.
- [164] N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek, *Top. Organomet. Chem.* **2017**, *60*, 113–152.
- [165] A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 83–90.
- [166] S. Hinrichsen, A.-C. Schnoor, K. Grund, B. Flöser, A. Schlimm, C. Näther, J. Krahmer, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14801–14813.
- [167] C. Gradert, *Dissertation*, **2014**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [168] C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1130–1137.
- [169] T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.
- [170] A.-C. Schnoor, *Dissertation*, **2015**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [171] J. Krahmer, *Dissertation*, **2011**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [172] J. Krahmer, H. Broda, C. Näther, G. Peters, W. Thimm, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4377–4386.
- [173] L. Sönksen, *Dissertation*, **2013**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [174] H. Broda, *Dissertation*, **2013**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [175] H. Broda, J. Krahmer, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3564–3571.
- [176] S. Hinrichsen, A. Kindjajev, S. Adomeit, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8712–8722.
- [177] A. Müller, *Nature* **1991**, *352*, 115.
- [178] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [179] S. Camazine, J.-L. Beneubourg, N. R. Franks, J. Sneyd, G. Theraulaz, E. Bonabeau, *Self-Organization in Biological Systems*. 2. Aufl., Princeton University Press, Princeton, **2001**.
- [180] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513–538.
- [181] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. Tai Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- [182] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- [183] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.



- 
- [184] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- [185] H. Jacob, K. Kathirvel, F. Petersen, T. Strunskus, A. Bannwarth, S. Meyer, F. Tuczek, *Langmuir* **2013**, *29*, 8534–8543.
- [186] J. Liu, M. Kind, B. Schüpbach, D. Käfer, S. Winkler, W. Zhang, A. Terfort, C. Wöll, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 892–905.
- [187] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, *18*, 3980–3992.
- [188] T. Tellkamp, *Dissertation*, **2014**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [189] J. Kubitschke, *Dissertation*, **2010**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [190] A. Schlimm, N. Stucke, B. M. Flöser, T. Rusch, J. Krahmer, T. Strunskus, C. Näther, O. Magnussen, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10732–10744.
- [191] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180.
- [192] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 606–614, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 622–631.
- [193] U. Jung, *Dissertation*, **2008**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [194] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [195] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236–244.
- [196] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 306–308.
- [197] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*. 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Heidelberg, **2003**.
- [198] F. Reinert, S. Hüfner, *New J. Phys.* **2005**, *7*, 97.
- [199] H. Hertz, *Ann. Phys. Chem.* **1887**, *31*, 983–1000.
- [200] W. Hallwachs, *Ann. Phys. Chem.* **1888**, *33*, 301–312.
- [201] A. Einstein, *Ann. Phys. Chem.* **1905**, *17*, 132–148.
- [202] H. P. Bonzel, C. Kleint, *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *49*, 107–153.
- [203] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, H. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, J. Lindgren, B. Lindberg, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*. 1. Aufl., Almquist and Wiksells, Uppsala, **1967**.
- [204] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U.I. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*. 1. Aufl., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1969**.
- [205] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*. 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [206] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*. 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Heidelberg, **1992**.
- [207] S. Hüfner, S. Schmidt, F. Reinert, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2005**, *547*, 8–23.
- [208] J. J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 2–155.
- [209] L. Yin, I. Adler, T. Tsang, L. J. Matienzo, S. O. Grim, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 81–84.
- [210] M. A. Brisk, A. D. Baker, *J. Electron Spec. Rel. Pheno.* **1975**, *7*, 197–213.
- [211] J. Stöhr, K. Baberschke, R. Jaeger, R. Treichler, S. Brennan, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 381–384.
- [212] A. Nefedov, C. Wöll in *Surface Science Techniques* (Eds.: G. Bracco, B. Holst), Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.

- [213] M. B. Casu, T. Chassé in *Handbook of Spectroscopy* (Ed.: G. Gaultz, D. S. Moore), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [214] W. Eberhardt, J. Stöhr, J. Feldhaus, E. W. Plummer, F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2370–2373.
- [215] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 307–327.
- [216] J. Haase, *Chem. unserer Zeit* **1992**, *26*, 219–231.
- [217] B.-K. Teo, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 412–419.
- [218] S. A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, *49*, 131–138.
- [219] R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Adv. Catal.* **1958**, *10*, 1–56.
- [220] H. L. Pickering, H. C. Eckstrom, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 512–517.
- [221] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107–192.
- [222] P. Hollins, J. Pritchard, *Surf. Sci.* **1979**, *89*, 486–495.
- [223] P. Hollins, J. Pritchard, *Prog. Surf. Sci.* **1985**, *19*, 275–350.
- [224] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.
- [225] R. G. Greenler, *J. Vac. Sci. Technol.* **1975**, *12*, 1410–1417.
- [226] M. L. Kottke, R. G. Greenler, H. G. Tompkins, *Surf. Sci.* **1972**, *32*, 231–243.
- [227] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1963–1968.
- [228] J. Pritchard, M. L. Sims, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 427–433.
- [229] H. A. Pearce, N. Sheppard, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 205–217.
- [230] M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408–4416.
- [231] P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 394001.
- [232] T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez, J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 1646–1650.
- [233] P. Hollins in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Ed.: R. A. Meyer), John Wiley & Sons, Inc., Chichester, **2000**.
- [234] T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 380–388.
- [235] W. G. Golden, D. S. Dunn, J. Overend, *J. Catal.* **1981**, *71*, 395–404.
- [236] A. Dicko, H. Bourque, M. Pézolet, *Chem. Phys. Lipids* **1998**, *96*, 125–139.
- [237] R. Mendelsohn, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 305–334.
- [238] D. Blaudez, J. M. Turlet, J. Dufourcq, D. Bard, T. Buffeteau, B. Desbat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 525–530.
- [239] V. Zamlynny, I. Zawisza, J. Lipkowski, *Langmuir* **2003**, *19*, 132–145.
- [240] 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.
- [241] L. A. Labios, C. J. Weiss, J. D. Egbert, S. Lense, R. M. Bullock, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, M. T. Mock, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 105–117.
- [242] L. A. Labios, Z. M. Heiden, M. T. Mock, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4409–4422.
- [243] Y. Roux, C. Duboc, M. Gennari, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2606–2617.
- [244] M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3117–3127.
- [245] G. W. Margulieux, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14211–14215, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14435–14439.
- [246] K. C. MacLeod, S. F. McWilliams, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5736–5746.

- 
- [247] I. Čorić, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7200–7211.
- [248] S. F. McWilliams, P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2059–2065.
- [249] L. D. Field, N. Hazari, H. L. Li, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4768–4776.
- [250] R. Imayoshi, K. Nakajima, J. Takaya, N. Iwasawa, Y. Nishibayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3769–3778.
- [251] N. B. Thompson, M. T. Green, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15312–15315.
- [252] P. J. Hill, L. R. Doyle, A. D. Crawford, W. K. Myers, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13521–13524.
- [253] T. Suzuki, Y. Wasada-Tsutsui, T. Ogawa, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Sakai, M. D. Fryzuk, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9271–9281.
- [254] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [255] D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338–346.
- [256] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [257] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [258] J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375.
- [259] M. A. W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* **2018**, *143*, 11–27.
- [260] G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741–765.
- [261] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [262] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [263] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681–1694.
- [264] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898.
- [265] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 1900–1913.
- [266] S. R. M. M. de Aguiar, B. Stöger, E. Pittenauer, M. Puchberger, G. Allmaier, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 74–83.
- [267] B. M. Lindley, R. S. van Alten, M. Finger, F. Schendzielorz, C. Würtele, A. J. M. Miller, I. Siewert, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7922–7935.
- [268] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [269] H. Li, B. Zheng, K.-W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 116–138.
- [270] E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4631–4634, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4555–4558.
- [271] H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu, M.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6822–6829.
- [272] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2006**, *25*, 5927–5936.
- [273] B. K. Shaw, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2012**, *31*, 783–786.
- [274] A. Plikhta, A. Pöthig, E. Herdtweck, B. Rieger, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9517–9528.
- [275] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203.
- [276] M. Hasegawa, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956–6960, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7062–7066.
- [277] Y. Masuda, M. Hasegawa, M. Yamashita, K. Nozaki, N. Ishida, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142–7145.

- [278] L. S. H. Dixon, A. F. Hill, A. Sinha, J. S. Ward, *Organometallics* **2014**, *33*, 653–658.
- [279] M. T. Whited, A. M. Deetz, J. W. Boerma, D. E. DeRosha, D. E. Janzen, *Organometallics* **2014**, *33*, 5070–5073.
- [280] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.
- [281] D. Benito-Garagorri, V. Bocokić, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 3817–3823.
- [282] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745–747.
- [283] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7252–7260.
- [284] R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120–2124, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2168–2172.
- [285] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794–13807.
- [286] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.
- [287] E. E. van Tamelen, D. A. Seeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5194.
- [288] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145.
- [289] A. V. Gorodyskii, V. V. Danilin, O. N. Efimov, N. E. Nechaeva, V. N. Tsarev, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, *111*, 337–342.
- [290] A. F. Zueva, O. N. Efimov, A. D. Styrkas, A. E. Shilov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1972**, *46*, 760.
- [291] F. Zhou, L. M. Azofra, M. Ali, M. Kar, A. N. Simonov, C. McDonnell-Worth, C. Sun, X. Zhang, D. R. MacFarlane, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2516–2520.
- [292] G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1797–1800.
- [293] D. A. Offord, S. B. Sachs, M. S. Ennis, T. A. Eberspacher, J. H. Griffin, C. E. D. Chidsey, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4478–4487.
- [294] D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2047–2052.
- [295] R. D. Milton, R. Cai, S. Abdellaoui, D. Leech, A. L. de Lacey, M. Pita, S. D. Minter, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2680–2683, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2724–2727.
- [296] D. E. DeRosha, P. L. Holland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 5054–5056.
- [297] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768–5771, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5870–5873.
- [298] H.-I. Lee, B. J. Hales, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11395–11400.
- [299] S. J. Yoo, H. C. Angove, V. Papaefthymiou, B. K. Burgess, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4926–4936.
- [300] T. V. Harris, R. K. Szilagyi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4811–4824.
- [301] D. Bogdal, K. Jaskot, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 3341–3352.
- [302] H. Brandenburg, *Masterarbeit*, **2012**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [303] F. Klinckhamer, *Dissertation*, **2013**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [304] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2005**, 784–786.
- [305] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2111–2115.
- [306] K. C. MacLeod, D. J. Vinyard, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10226–10229.
- [307] S. F. McWilliams, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, B. Q. Mercado, K. Grubel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2960–2968.

- 
- [308] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.
- [309] H. Z. Kaplan, B. Li, J. A. Byers, *Organometallics* **2012**, *31*, 7343–7350.
- [310] L. Xiang, J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2011**, *30*, 2018–2025.
- [311] D. T. Weiss, M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Organometallics* **2015**, *34*, 5155–5166.
- [312] Z. Lu, S. A. Cramer, D. M. Jenkins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3081–3087.
- [313] A. Cingolani, C. Cesari, S. Zacchini, V. Zanotti, M. C. Cassani, R. Mazzoni, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19063–19067.
- [314] D. T. Weiss, P. J. Altmann, S. Haslinger, C. Jandl, A. Pöthig, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18287–18678.
- [315] J. M. Smith, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11223–11230.
- [316] S. C. Davies, D. L. Hughes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. S. de Souza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1981–1988.
- [317] N. Stucke, C. Näther, F. Tuczek, *Acta Cryst.* **2018**, *E74*, 1686–1690.
- [318] K. B. Renkema, M. Ogasawara, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *317*, 226–230.
- [319] J.-H. Han, W.-W. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 910–912.
- [320] Z. Li, L. Liu, H.-M. Sun, Q. Shen, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17739–17747.
- [321] J. D. Walker, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1793–1801.
- [322] X. Feng, S. J. Hwang, J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16474–16477.
- [323] A. R. Hermes, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1775–1781.
- [324] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 193–202.
- [325] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782–10783.
- [326] M. T. Whited, N. P. Mankad, Y. Lee, P. F. Oblad, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2507–2517.
- [327] C. M. Thomas, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956–4957.
- [328] C. Fliedel, V. Rosa, A. Falceto, P. Rosa, S. Alvarez, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6547–6559.
- [329] A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, *30*, 6514–6517.
- [330] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [331] R. A. Heintz, J. A. Smith, P. S. Szalay, A. Weisberger, K. R. Dunbar, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 75–83.
- [332] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 293–301.
- [333] S. Haslinger, A. C. Lindhorst, J. W. Kück, M. Cokoja, A. Pöthig, F. E. Kühn, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 85486–85493.
- [334] C. Gradert, J. Krahmer, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3943–3955.
- [335] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432–4438.
- [336] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501–506.
- [337] W. Schirmer, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *545*, 83–97.
- [338] O. Öztöpcü, C. Holzhaacker, M. Puchberger, M. Weil, K. Mereiter, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2013**, *32*, 3042–3052.
- [339] D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201–213.
- [340] N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 10.1002/ejic.201801194.

- [341] I. Reuther, *Bachelorarbeit*, **2017**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [342] M. Mastalir, E. E. Rosenberg, K. Kirchner, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 8104–8110.
- [343] M. Mastalir, S. R. M. M. de Aguiar, M. Glatz, B. Stöger, K. Kirchner, *Organometallics* **2016**, *35*, 229–232.
- [344] M. Yuki, T. Midorikawa, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, *28*, 4741–4746.
- [345] R.-H. Römer, *Dissertation*, **2011**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [346] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, A. Misono, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1969**, 1392.
- [347] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 110–114.
- [348] R. Bosque, J. Sales, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 225–232.
- [349] S. N. Anderson, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1591–1594.
- [350] G. J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio, *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 118–120.
- [351] Y. Ohki, K. Aoyagi, H. Seino, *Organometallics* **2015**, *34*, 3414–3420.
- [352] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1960–1964.
- [353] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–703.
- [354] X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612–614.
- [355] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [356] N. J. Lawrence, J. Liddle, D. Jackson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2260–2267.
- [357] R. S. Marmor, D. Seyferth, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 748–749.
- [358] T. Coumbe, N. J. Lawrence, F. Muhammad, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 625–628.
- [359] M. Berthod, A. Favre-Reguillon, J. Mohamad, G. Mignani, G. Docherty, M. Lemaire, *Synlett* **2007**, *10*, 1545–1548.
- [360] S. C. Berk, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3751–3753.
- [361] C. Petit, E. Poli, A. Favre-Réguillon, L. Khrouz, S. Denis-Quanquin, L. Bonneviot, G. Mignani, M. Lemaire, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1431–1438.
- [362] C. Petit, A. Favre-Reguillon, B. Albela, L. Bonneviot, G. Mignani, M. Lemaire, *Organometallics* **2009**, *28*, 6379–6382.
- [363] D. Héroult, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.
- [364] S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4481–4482.
- [365] S. R. Gilbertson, G. W. Starkey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2922–2923.
- [366] L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583–1588.
- [367] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.
- [368] H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2204–2205.
- [369] L. P. Spencer, S. Winston, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, *23*, 3372–3374.
- [370] M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6924–6925.
- [371] E. K. Bullough, M. A. Little, C. E. Willans, *Organometallics* **2013**, *32*, 570–577.
- [372] D. Hollmann, A. R. Kennedy, M. D. Spicer, T. Ramnial, J. A.C. Clyburne, C. D. Abernethy, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5346–5352.
- [373] C. Gradert, J. Krahmer, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *770*, 61–68.
- [374] A. L. Chaney, E. P. Marbach, *Clin. Chem.* **1962**, *8*, 130–132.
- [375] M. W. Weatherburn, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 971–974.

- 
- [376] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3940–3951.
- [377] I. A. Amar, R. Lan, C. T. G. Petit, S. Tao, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1845–1860.
- [378] V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros, M. Stoukides, *Catal. Today* **2017**, *286*, 2–13.
- [379] N. Furuya, H. Yoshida, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *263*, 171–174.
- [380] V. Kordali, G. Kyriacou, C. Lambrou, *Chem. Commun.* **2000**, 1673–1674.
- [381] S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, C. Mebrahtu, D. Su, G. Centi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2699–2703, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2743–2746.
- [382] D. Bao, Q. Zhang, F.-L. Meng, H.-X. Zhong, M.-M. Shi, Y. Zhang, J.-M. Yan, Q. Jiang, X.-B. Zhang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604799.
- [383] J. E. Harwood, D. J. Huyser, *Water Res.* **1970**, *4*, 501–515.
- [384] M. Berthelot, *Répert. Chim. Appl.* **1859**, *1*, 284.
- [385] A. M. Thomas, B.-L. Lin, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18912–18919.
- [386] Mitarbeiterin aus dem Arbeitskreis Nishibayashi, *Aktuelle Arbeiten*, **2018**, ICCS 2018, Japan.
- [387] D. M. Tellers, C. M. Yung, B. A. Arndtsen, D. R. Adamson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1400–1410.
- [388] B. D. Matson, J. C. Peters, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1448–1455.
- [389] W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3717–3797.
- [390] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1061–1076.
- [391] S. Rohlf, M. Gruber, B. M. Flöser, J. Grunwald, S. Jarausch, F. Diekmann, M. Kalläne, T. Jasper-Toennies, A. Buchholz, W. Plass, R. Berndt, F. Tuczek, K. Roßnagel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1491–1496.
- [392] T. Jasper-Toennies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek, R. Berndt, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6613–6619.
- [393] L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll, F. Radu, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2984.
- [394] J. M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259–379.
- [395] E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Roßnagel, L. Kipp, F. Tuczek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3019–3023, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3063–3067.
- [396] H. Naggert, J. Rudnik, L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, L. M. Arruda, W. Kuch, C. Näther, F. Tuczek, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
- [397] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15702–15709.
- [398] K. Flechtner, A. Kretschmann, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12110–12111.
- [399] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6206–6222.
- [400] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaupaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [401] A. Bashir, D. Käfer, J. Müller, C. Wöll, A. Terfort, G. Witte, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 5250–5252, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5328–5331.

- [402] K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, B. Schüpbach, A. Terfort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4400–4406.
- [403] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262–8270.
- [404] B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U. Simon, *Langmuir* **2006**, *22*, 3021–3027.
- [405] U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2010**, *26*, 13913–13923.
- [406] J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, *20*, 1051–1053.
- [407] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442–443.
- [408] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5899–5908.
- [409] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481–4487.
- [410] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511–2515.
- [411] T. Weidner, M. Zharnikov, J. Hoßbach, D. G. Castner, U. Siemeling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14975–14982.
- [412] U. Glebe, J. E. Baio, L. Árnadóttir, U. Siemeling, T. Weidner, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1155–1160.
- [413] K.-Y. Chen, O. Ivashenko, G. T. Carroll, J. Robertus, J. C. M. Kistemaker, G. London, W. R. Browne, P. Rudolf, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3219–3224.
- [414] M. Valášek, M. Lindner, M. Mayor, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 374–405.
- [415] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1773–1783.
- [416] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5041–5055.
- [417] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekieh, U. Jung, O. M. Magnussen, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11248–11251.
- [418] S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 71–76.
- [419] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tuczek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22643–22650.
- [420] M. Nettekoven, C. Jenny, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 38–43.
- [421] H. Takalo, J. Kankare, H. Lund, L. Makmur, R. Norrestam, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *41b*, 219–221.
- [422] P. A. S. Smith, *Org. React.* **1946**, *3*, 337–349.
- [423] T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1894**, *50*, 275–294.
- [424] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 287–368.
- [425] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470.
- [426] P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, S. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094–3096.
- [427] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*. 3. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1991**.
- [428] R. Kaul, Y. Brouillette, Z. Sajjadi, K. A. Hansford, W. D. Lubell, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6131–6133.



- 
- [429] Y.-q. Wu, D. C. Limburg, D. E. Wilkinson, M. J. Vaal, G. S. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2847–2849.
- [430] S. C. Nigama, A. Mann, M. Taddei, C.-G. Wermutha, *Synth. Commun.* **1989**, 19, 3139–3142.
- [431] AC Immune S.A., *2,6-Diaminopyridine Compounds Suitable for Treating Diseases Associated with Amyloid or Amyloid-Like Proteins or for Treating or Preventing Diseases or Conditions Associated with a Pathological Abnormality/Change in the Tissue of the Visual System*, US2011/92537, **2011**.
- [432] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 4834–4843.
- [433] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 5518–5522, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5609–5613.
- [434] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [435] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [436] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [437] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [438] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [439] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*. 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Heidelberg, **1979**.
- [440] S. F. A. Kettle, I. Paul in *Advances in Organometallic Chemistry* (Ed.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1972**.
- [441] M. B. R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.* **1966**, 5, 93–96.
- [442] B. M. Flöser, *Aktuelle Arbeiten*, **2018**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [443] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, 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. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [444] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [445] F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 293–294.
- [446] W. H. Hersh, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1485–1488.
- [447] S. Sörensen, H. J. Jakobsen, *Org. Magn. Reson.* **1977**, 9, 101–104.
- [448] R. J. Abraham, *Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1971**.
- [449] J. I. Musher, E. J. Corey, *Tetrahedron* **1962**, 18, 791–809.
- [450] H. Vu, M. R. Atwood, B. Vodar, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2671–2677.
- [451] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461.

- [452] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 250–254.
- [453] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5644–5645.
- [454] F. Buchner, K. Flechtner, Y. Bai, E. Zillner, I. Kellner, H.-P. Steinrück, H. Marbach, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15458–15465.
- [455] M. Chen, X. Feng, L. Zhang, H. Ju, Q. Xu, J. Zhu, J. M. Gottfried, K. Ibrahim, H. Qian, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9908–9916.
- [456] A. Kretschmann, M.-M. Walz, K. Flechtner, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2007**, 568–570.
- [457] C. Haensch, M. Chiper, C. Ulbricht, A. Winter, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Langmuir* **2008**, *24*, 12981–12985.
- [458] E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, J. Poppenberg, S. Richter, J. Kühn, C. A. Schalley, W. E. S. Unger, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185*, 85–89.
- [459] F. Petersen, *Aktuelle Arbeiten*, **2016**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [460] K. U. Clausen, *Bachelorarbeit*, **2016**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [461] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [462] L. Hallmann, A. Bashir, T. Strunskus, R. Adelung, V. Staemmler, C. Wöll, F. Tuzek, *Langmuir* **2008**, *24*, 5726–5733.
- [463] M. K. Rajumon, M. S. Hegde, C. N. R. Rao, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 351–360.
- [464] M. Bressan, C. Furlani, G. Polzonetti, *Polyhedron* **1983**, *2*, 523–528.
- [465] A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **1999**, *181*, 37–48.
- [466] R. D. Feltham, P. Brant, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 641–645.
- [467] S. O. Grim, L. J. Matienzo, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1014–1018.
- [468] C. Battocchio, I. Fratoddi, M. V. Russo, V. Carravetta, S. Monti, G. Iucci, F. Borgatti, G. Polzonetti, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3943–3947.
- [469] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, *Langmuir* **2009**, *25*, 959–967.
- [470] S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schütt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig, L. Kipp, F. Faupel, O. Mag-nussen, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17053–17062.
- [471] I. G. Hill, A. J. Mäkinen, Z. H. Kafafi, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 889–895.
- [472] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [473] R. S. Herrick, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4550–4553.
- [474] R. Motterlini, *Circ. Res.* **2002**, *90*, e17–e24.
- [475] R. Motterlini, B. Mann, T. Johnson, J. Clark, R. Foresti, C. Green, *Curr. Pharm. Des.* **2003**, *9*, 2525–2539.
- [476] R. Alberto, R. Motterlini, *Dalton Trans.* **2007**, 1651–1660.
- [477] W.-Q. Zhang, A. J. Atkin, I. J. S. Fairlamb, A. C. Whitwood, J. M. Lynam, *Organometallics* **2011**, *30*, 4643–4654.
- [478] S. S. Rozenel, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9730–9739.

- 
- [479] M. H. G. Precht, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Görls, R. J. Mynott, N. Theyssen, D. Milstein, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1539–1546.
- [480] G. B. Deacon, J. M. Patrick, B. W. Skelton, N. C. Thomas, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 929–945.
- [481] D. Winkelhaus, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9143–9150.
- [482] H. Y. Liu, B. Scharbert, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9529–9539.
- [483] F. Stoffelbach, D. Saurens, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2600–2703.
- [484] D. Dallinger, *Chem. unserer Zeit* **2013**, *47*, 356–366.
- [485] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215–1249.
- [486] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [487] W. Schöninger, *Mikrochim. Acta* **1955**, *43*, 123–129.
- [488] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [489] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [490] *X-Area, Version 1.44. Program Package for Single Crystal Measurements*, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, **2008**.
- [491] C. Y. Legault, *CYLVview, 1.0b*, Université de Sherbrooke, **2009**, <http://www.cylvview.org>.
- [492] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [493] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [494] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [495] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [496] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [497] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.
- [498] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
- [499] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989–2009.



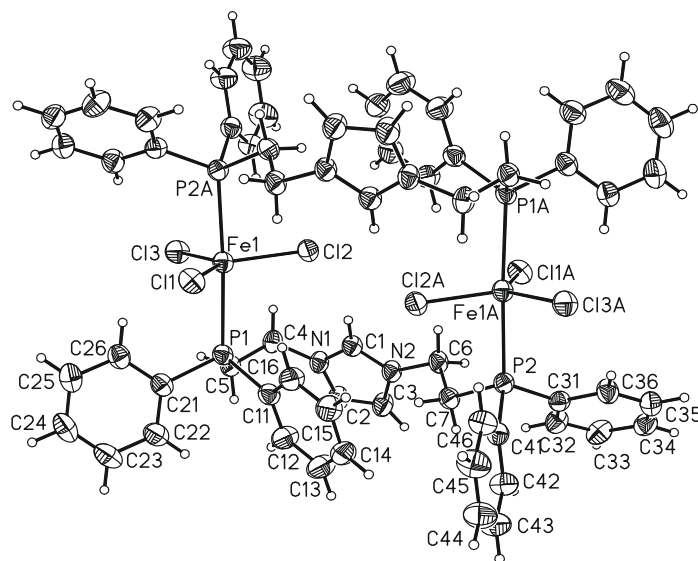
# ANHANG

## I. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

### I.1. $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-Im-PC}^{\text{H}}\text{P}^{\text{Ph}})_2]$ (13)

**Tabelle I.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{FeN}_2\text{P}_2$
Molgewicht	$655.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
a	13.5685(3) Å
b	11.02270(10) Å
c	24.1575(5) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	100.142(2)°
$\gamma$	90°
Volumen der Einheitszelle	$3556.58(11) \text{ Å}^3$
Z	4
berechnete Dichte	$1.225 \text{ mg}/\text{m}^3$
$\mu$	$0.760 \text{ mm}^{-1}$
$\theta$ -Winkel für Datensammlung	1.713° bis 27.948°
gesammelte Reflektionen	54486
unabhängige Reflektionen	8468 [ $R_{\text{int}} = 0.0363$ ]
Goodness-on-fit von $F^2$	1.056
R1 [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0364
wR2	0.0895
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	$0.363/-0.331 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$



**Abbildung I.1:** Molekülstruktur von  $[\{\text{FeCl}_3\}_2(\mu\text{-lm-PC}^{\text{HPh}})_2]$  (**13**) (ORTEP plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.2:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °. Symmetrietransformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu generieren: A:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Fe(1)-Cl(1)	2.3194(5)	P(2A)-Fe(1)-P(1)	175.403(17)
Fe(1)-Cl(2)	2.3285(5)	C(31)-P(2)-Fe(1A)	115.55(6)
Fe(1)-Cl(3)	2.3500(5)	C(41)-P(2)-Fe(1A)	119.16(6)
Fe(1A)-P(2)	2.6013(5)	C(7)-P(2)-Fe(1A)	112.91(6)
Fe(1)-P(1)	2.6332(5)	N(2)-C(1)-N(1)	108.50(15)
P(2)-Fe(1A)	2.6012(5)	C(1)-N(1)-C(2)	108.58(14)
C(1)-N(2)	1.327(2)	C(1)-N(1)-C(4)	125.52(15)
C(1)-N(1)	1.331(2)	C(2)-N(1)-C(4)	125.71(14)
N(1)-C(2)	1.376(2)	C(3)-C(2)-N(1)	107.22(16)
N(1)-C(4)	1.475(2)	C(2)-C(3)-N(2)	106.83(16)
C(2)-C(3)	1.351(2)	Cl(3)-Fe(1)-P(1)	88.328(16)
C(3)-N(2)	1.378(2)	C(1)-N(2)-C(3)	108.86(14)
N(2)-C(6)	1.474(2)	C(1)-N(2)-C(6)	123.92(14)
C(4)-C(5)	1.522(2)	C(3)-N(2)-C(6)	127.14(15)
C(5)-P(1)	1.8493(17)	N(1)-C(4)-C(5)	113.81(14)
C(6)-C(7)	1.517(2)	C(4)-C(5)-P(1)	114.40(11)
C(7)-P(2)	1.8447(16)	N(2)-C(6)-C(7)	110.92(14)
P(1)-C(11)	1.8333(18)	C(6)-C(7)-P(2)	114.22(12)
P(1)-C(21)	1.8386(18)	C(11)-P(1)-C(21)	104.65(8)
C(11)-C(12)	1.391(3)	C(11)-P(1)-C(5)	104.58(8)
C(11)-C(16)	1.393(2)	C(21)-P(1)-C(5)	99.32(8)
C(12)-C(13)	1.386(3)	C(12)-C(11)-C(16)	118.25(16)
C(13)-C(14)	1.381(3)	C(12)-C(11)-P(1)	124.40(14)
C(14)-C(15)	1.373(3)	C(16)-C(11)-P(1)	117.32(14)
C(15)-C(16)	1.387(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.69(18)
C(21)-C(22)	1.390(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(2)
C(21)-C(26)	1.390(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.59(18)
C(22)-C(23)	1.392(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.47(18)
C(23)-C(24)	1.380(4)	C(15)-C(16)-C(11)	120.63(18)

C(24)-C(25)	1.385(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118.78(17)
C(25)-C(26)	1.388(3)	C(22)-C(21)-P(1)	122.50(15)
P(2)-C(31)	1.8240(18)	C(26)-C(21)-P(1)	118.59(14)
P(2)-C(41)	1.8320(18)	C(21)-C(22)-C(23)	120.5(2)
C(31)-C(32)	1.387(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(2)
C(31)-C(36)	1.395(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.93(19)
C(32)-C(33)	1.390(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(2)
C(33)-C(34)	1.377(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.80(19)
C(34)-C(35)	1.383(3)	C(31)-P(2)-C(41)	102.90(8)
C(35)-C(36)	1.384(3)	C(31)-P(2)-C(7)	106.12(8)
C(41)-C(46)	1.387(3)	C(41)-P(2)-C(7)	98.06(8)
C(41)-C(42)	1.396(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.63(17)
C(42)-C(43)	1.386(3)	C(32)-C(31)-P(2)	124.72(13)
C(43)-C(44)	1.373(3)	C(36)-C(31)-P(2)	116.62(13)
C(44)-C(45)	1.377(3)	C(31)-C(32)-C(33)	120.24(17)
C(45)-C(46)	1.388(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.73(18)
		C(33)-C(34)-C(35)	119.47(18)
Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	119.70(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.16(18)
Cl(1)-Fe(1)-Cl(3)	127.44(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.74(17)
Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	112.83(2)	C(46)-C(41)-C(42)	119.15(17)
Cl(1)-Fe(1)-P(2A)	88.192(17)	C(46)-C(41)-P(2)	118.92(14)
Cl(2)-Fe(1)-P(2A)	86.938(16)	C(42)-C(41)-P(2)	121.81(14)
C(11)-P(1)-Fe(1)	118.42(6)	C(43)-C(42)-C(41)	120.3(2)
C(21)-P(1)-Fe(1)	114.13(6)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(2)
C(5)-P(1)-Fe(1)	113.55(6)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(2)
Cl(3)-Fe(1)-P(2A)	92.918(16)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(2)
Cl(1)-Fe(1)-P(1)	87.538(17)	C(41)-C(46)-C(45)	119.90(19)
Cl(2)-Fe(1)-P(1)	96.662(17)		

**Tabelle I.3:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	6391(1)	2870(1)	6081(1)	32(1)
Cl(1)	5117(1)	1441(1)	5940(1)	41(1)
Cl(2)	6328(1)	4522(1)	5474(1)	48(1)
Cl(3)	7846(1)	2848(1)	6772(1)	43(1)
C(1)	5580(1)	6948(2)	6107(1)	34(1)
N(1)	5977(1)	6924(1)	6651(1)	34(1)
C(2)	5677(2)	7950(2)	6901(1)	45(1)
C(3)	5099(2)	8601(2)	6495(1)	45(1)
N(2)	5050(1)	7960(1)	6001(1)	35(1)
C(4)	6687(1)	6006(2)	6929(1)	37(1)
C(5)	6211(1)	5062(2)	7259(1)	35(1)
C(6)	4550(1)	8333(2)	5435(1)	36(1)
C(7)	3426(1)	8169(2)	5367(1)	36(1)
P(1)	5449(1)	3912(1)	6818(1)	32(1)
C(11)	4256(1)	4675(2)	6561(1)	36(1)
C(12)	3853(2)	5591(2)	6849(1)	48(1)
C(13)	2943(2)	6119(2)	6625(1)	55(1)
C(14)	2424(1)	5745(2)	6109(1)	47(1)

	x	y	z	U(eq)
C(15)	2828(1)	4868(2)	5813(1)	47(1)
C(16)	3738(1)	4335(2)	6034(1)	42(1)
C(21)	5182(1)	2889(2)	7375(1)	37(1)
C(22)	4582(2)	3229(2)	7759(1)	47(1)
C(23)	4465(2)	2461(2)	8200(1)	55(1)
C(24)	4940(2)	1349(2)	8257(1)	55(1)
C(25)	5531(2)	995(2)	7873(1)	51(1)
C(26)	5651(1)	1764(2)	7435(1)	41(1)
P(2)	2755(1)	8319(1)	4636(1)	31(1)
C(31)	2597(1)	9943(2)	4505(1)	33(1)
C(32)	2926(1)	10843(2)	4896(1)	41(1)
C(33)	2787(2)	12059(2)	4750(1)	47(1)
C(34)	2308(1)	12388(2)	4220(1)	44(1)
C(35)	1984(2)	11498(2)	3827(1)	45(1)
C(36)	2137(2)	10286(2)	3965(1)	42(1)
C(41)	1514(1)	7845(2)	4752(1)	36(1)
C(42)	971(2)	8522(2)	5084(1)	47(1)
C(43)	64(2)	8096(2)	5194(1)	56(1)
C(44)	-306(2)	7004(2)	4975(1)	59(1)
C(45)	222(2)	6331(2)	4646(1)	57(1)
C(46)	1131(2)	6746(2)	4532(1)	44(1)

**Tabelle I.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11}+...+2hka^*b^*U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Fe(1)	32(1)	35(1)	27(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Cl(1)	43(1)	44(1)	35(1)	-4(1)	3(1)	-10(1)
Cl(2)	72(1)	38(1)	38(1)	7(1)	19(1)	13(1)
Cl(3)	37(1)	58(1)	30(1)	-3(1)	-4(1)	2(1)
C(1)	35(1)	36(1)	28(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
N(1)	37(1)	34(1)	30(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(2)	59(1)	40(1)	29(1)	-5(1)	-6(1)	7(1)
C(3)	60(1)	39(1)	31(1)	-4(1)	-3(1)	11(1)
N(2)	39(1)	38(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(4)	32(1)	38(1)	37(1)	4(1)	-4(1)	1(1)
C(5)	36(1)	40(1)	27(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(6)	38(1)	42(1)	25(1)	2(1)	-4(1)	3(1)
C(7)	39(1)	41(1)	26(1)	0(1)	1(1)	2(1)
P(1)	32(1)	37(1)	26(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(11)	34(1)	42(1)	31(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(12)	44(1)	58(1)	39(1)	-9(1)	1(1)	10(1)
C(13)	48(1)	64(1)	52(1)	-8(1)	5(1)	17(1)
C(14)	34(1)	60(1)	46(1)	5(1)	5(1)	9(1)
C(15)	38(1)	60(1)	38(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(16)	38(1)	49(1)	36(1)	-4(1)	2(1)	4(1)
C(21)	34(1)	43(1)	30(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
C(22)	44(1)	56(1)	42(1)	3(1)	12(1)	-2(1)
C(23)	51(1)	73(2)	44(1)	5(1)	18(1)	-11(1)
C(24)	54(1)	65(1)	45(1)	17(1)	8(1)	-15(1)



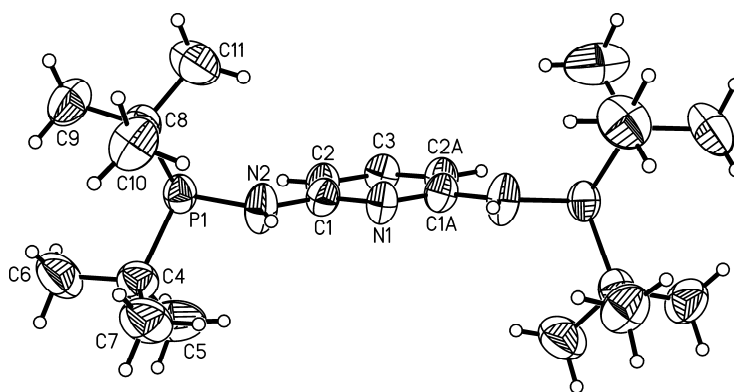
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(25)	52(1)	50(1)	49(1)	13(1)	2(1)	-6(1)
C(26)	41(1)	46(1)	36(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
P(2)	31(1)	35(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(31)	31(1)	36(1)	32(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(32)	38(1)	43(1)	38(1)	-5(1)	-4(1)	2(1)
C(33)	42(1)	39(1)	56(1)	-10(1)	1(1)	1(1)
C(34)	41(1)	35(1)	56(1)	4(1)	13(1)	2(1)
C(35)	51(1)	45(1)	40(1)	7(1)	6(1)	6(1)
C(36)	53(1)	40(1)	32(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(41)	35(1)	39(1)	33(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C(42)	44(1)	48(1)	51(1)	-5(1)	16(1)	0(1)
C(43)	47(1)	63(1)	62(1)	-4(1)	22(1)	4(1)
C(44)	43(1)	68(2)	68(2)	0(1)	19(1)	-8(1)
C(45)	53(1)	57(1)	63(1)	-9(1)	17(1)	-16(1)
C(46)	43(1)	48(1)	44(1)	-6(1)	10(1)	-6(1)

**Tabelle I.5:** Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5663	6342	5839	41
H(2)	5845	8160	7288	53
H(3)	4786	9356	6540	54
H(4A)	7229	6423	7188	44
H(4B)	6996	5588	6639	44
H(5A)	5782	5483	7489	42
H(5B)	6749	4642	7519	42
H(6A)	4810	7842	5149	43
H(6B)	4704	9195	5373	43
H(7A)	3158	8778	5603	43
H(7B)	3286	7355	5509	43
H(12)	4205	5858	7203	58
H(13)	2674	6741	6827	66
H(14)	1793	6093	5961	56
H(15)	2481	4624	5454	56
H(16)	4012	3733	5824	50
H(22)	4249	3990	7720	56
H(23)	4057	2702	8463	66
H(24)	4861	827	8559	66
H(25)	5854	227	7910	61
H(26)	6058	1518	7173	50
H(32)	3248	10628	5264	49
H(33)	3026	12669	5018	56
H(34)	2200	13221	4127	52
H(35)	1656	11720	3460	55
H(36)	1926	9681	3690	51
H(42)	1225	9278	5235	56
H(43)	-302	8559	5420	67
H(44)	-927	6713	5051	70
H(45)	-39	5577	4496	68
H(46)	1490	6277	4304	53

I.2. H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**)**Tabelle I.6:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Molgewicht	397.51 g·mol <sup>-1</sup>
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a	15.0555(6) Å
b	6.2845(3) Å
c	26.2537(8) Å
α	90°
β	96.279(3)°
γ	90°
Volumen der Einheitszelle	2469.13(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
berechnete Dichte	1.069 mg/m <sup>3</sup>
μ	0.186 mm <sup>-1</sup>
F(000)	872
Kristallgröße	0.3 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>
θ-Winkel für Datensammlung	1.561 bis 26.003°
gesammelte Reflektionen	10156
unabhängige Reflektionen	2405 [R <sub>int</sub> = 0.0489]
Goodness-on-fit von F <sup>2</sup>	1.081
beobachtete Reflektionen [I > 2σ(I)]	2144
R1 [I > 2σ(I)]	0.0561
wR2	0.1633
Δρ <sub>max/min</sub>	0.794/-0.291 e·Å <sup>-3</sup>

**Abbildung I.2:** Molekülstruktur von H-PN<sup>3</sup>P<sup>tBu</sup> (**31**) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.7:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °. Symmetrietransformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu generieren: A: -x+1,y,-z+3/2.

N(1)-C(1)	1.342(3)	C(2)-C(1)-N(2)	122.3(2)
N(1)-C(1A)	1.342(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.5(2)
C(1)-C(2)	1.387(3)	C(2)-C(3)-C(2A)	120.8(3)
C(1)-N(2)	1.395(3)	C(1)-N(2)-P(1)	125.67(16)
C(2)-C(3)	1.378(3)	N(2)-P(1)-C(4)	100.75(12)
C(3)-C(2A)	1.378(3)	N(2)-P(1)-C(8)	100.67(12)
N(2)-P(1)	1.699(2)	C(4)-P(1)-C(8)	111.56(12)
P(1)-C(4)	1.871(3)	C(5)-C(4)-C(6)	109.5(3)
P(1)-C(8)	1.874(3)	C(5)-C(4)-C(7)	108.1(3)
C(4)-C(5)	1.524(4)	C(6)-C(4)-C(7)	109.3(3)
C(4)-C(6)	1.530(4)	C(5)-C(4)-P(1)	102.8(2)
C(4)-C(7)	1.532(4)	C(6)-C(4)-P(1)	109.80(19)
C(8)-C(10)	1.521(4)	C(7)-C(4)-P(1)	117.1(2)
C(8)-C(9)	1.525(3)	C(10)-C(8)-C(9)	109.4(2)
C(8)-C(11)	1.539(4)	C(10)-C(8)-C(11)	108.4(3)
		C(9)-C(8)-C(11)	108.4(2)
C(1)-N(1)-C(1A)	117.4(3)	C(10)-C(8)-P(1)	117.85(19)
N(1)-C(1)-C(2)	123.4(2)	C(9)-C(8)-P(1)	108.25(18)
N(1)-C(1)-N(2)	114.3(2)	C(11)-C(8)-P(1)	104.0(2)

**Tabelle I.8:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5000	4793(4)	7500	51(1)
C(1)	4460(2)	3684(4)	7156(1)	50(1)
C(2)	4432(2)	1479(4)	7143(1)	53(1)
C(3)	5000	397(5)	7500	53(1)
N(2)	3919(2)	4940(3)	6811(1)	63(1)
P(1)	3277(1)	4045(1)	6282(1)	50(1)
C(4)	2159(2)	5131(4)	6399(1)	62(1)
C(5)	1884(3)	3680(6)	6820(2)	108(1)
C(6)	1500(2)	4872(6)	5917(1)	91(1)
C(7)	2131(2)	7433(5)	6588(1)	84(1)
C(8)	3771(2)	5565(4)	5768(1)	57(1)
C(9)	3309(2)	4848(6)	5250(1)	80(1)
C(10)	3761(2)	7982(5)	5796(1)	76(1)
C(11)	4749(2)	4815(6)	5811(2)	89(1)

**Tabelle I.9:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	62(2)	43(1)	44(1)	0	-11(1)	0
C(1)	59(1)	44(1)	45(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
C(2)	60(1)	45(1)	52(1)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
C(3)	63(2)	41(1)	54(2)	0	2(1)	0
N(2)	84(2)	42(1)	56(1)	-4(1)	-22(1)	7(1)
P(1)	54(1)	45(1)	50(1)	-5(1)	-5(1)	3(1)
C(4)	62(1)	57(1)	67(2)	-6(1)	8(1)	4(1)
C(5)	123(3)	87(2)	124(3)	15(2)	65(3)	14(2)
C(6)	52(2)	105(3)	111(3)	-27(2)	-7(2)	6(2)
C(7)	80(2)	67(2)	106(2)	-18(2)	13(2)	16(2)
C(8)	55(1)	59(1)	55(1)	-6(1)	-1(1)	1(1)
C(9)	94(2)	92(2)	52(2)	-8(1)	4(1)	-16(2)
C(10)	101(2)	59(2)	69(2)	3(1)	8(2)	-8(2)
C(11)	60(2)	100(3)	107(3)	5(2)	15(2)	8(2)

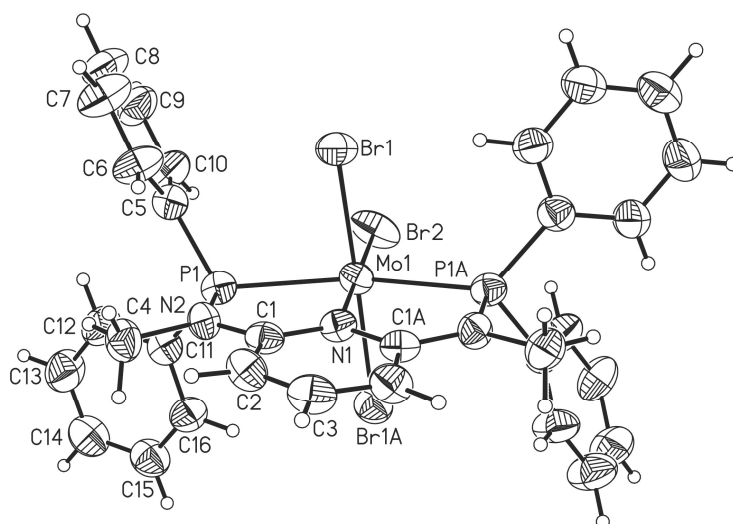
**Tabelle I.10:** Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4035	743	6897	63
H(3)	5000	-1115	7500	63
H(2A)	4010(20)	6340(60)	6897(13)	100(11)
H(5A)	1307	4148	6920	162
H(5B)	2337	3746	7118	162
H(5C)	1833	2214	6693	162
H(6A)	892	5141	6001	136
H(6B)	1539	3420	5785	136
H(6C)	1648	5889	5656	136
H(7A)	2288	8398	6319	126
H(7B)	2558	7609	6895	126
H(7C)	1527	7765	6672	126
H(9A)	3604	5506	4975	119
H(9B)	2680	5283	5219	119
H(9C)	3346	3296	5224	119
H(10A)	4022	8441	6137	115
H(10B)	3144	8494	5734	115
H(10C)	4111	8570	5536	115
H(11A)	4767	3264	5775	133
H(11B)	5052	5226	6146	133
H(11C)	5052	5479	5540	133

### I.3. $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$ (39-Br)

**Tabelle I.11:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{Br}_3\text{MoN}_3\text{P}_2$
Molgewicht	$841.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$\text{P4}_12_12$
a	$15.1061(4) \text{ \AA}$
b	$15.1061(4) \text{ \AA}$
c	$13.8956(4) \text{ \AA}$
$\alpha$	$90^\circ$
$\beta$	$90^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$
Volumen der Einheitszelle	$3170.90(19) \text{ \AA}^3$
Z	4
berechnete Dichte	$1.762 \text{ mg}/\text{m}^3$
$\mu$	$4.321 \text{ mm}^{-1}$
$\theta$ -Winkel für Datensammlung	1.907 bis $27.008^\circ$
gesammelte Reflektionen	11616
unabhängige Reflektionen	3467 [ $R_{\text{int}} = 0.0418$ ]
beobachtete Reflektionen [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3192
Goodness-on-fit von $F^2$	1.055
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0367
wR2	0.0930
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	$0.638/-0.542 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$



**Abbildung I.3:** Molekülstruktur von  $[\text{MoBr}_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (39-Br) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.12:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °. Symmetrietransformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu generieren: A: y,x,-z+1.

Mo(1)-N(1)	2.185(6)	Mo(1)-Br(1)	2.5434(6)
Mo(1)-P(1A)	2.5170(15)	Mo(1)-Br(1A)	2.5434(6)
Mo(1)-P(1)	2.5170(15)	Mo(1)-Br(2)	2.5471(10)
N(1)-Mo(1)-P(1A)	78.27(3)	P(1)-Mo(1)-Br(1A)	93.94(4)
N(1)-Mo(1)-P(1)	78.27(3)	Br(1)-Mo(1)-Br(1A)	174.49(4)
P(1A)-Mo(1)-P(1)	156.53(7)	N(1)-Mo(1)-Br(2)	180.00(3)
N(1)-Mo(1)-Br(1)	87.245(19)	P(1A)-Mo(1)-Br(2)	101.73(3)
P(1A)-Mo(1)-Br(1)	93.94(4)	P(1)-Mo(1)-Br(2)	101.73(3)
P(1)-Mo(1)-Br(1)	84.94(4)	Br(1)-Mo(1)-Br(2)	92.755(19)
N(1)-Mo(1)-Br(1A)	87.246(19)	Br(1A)-Mo(1)-Br(2)	92.754(19)
P(1A)-Mo(1)-Br(1A)	84.93(4)		
N(1)-C(1A)	1.358(6)	C(5)-C(10)	1.392(9)
N(1)-C(1)	1.358(6)	C(6)-C(7)	1.389(10)
C(1)-N(2)	1.390(7)	C(7)-C(8)	1.368(12)
C(1)-C(2)	1.402(7)	C(8)-C(9)	1.384(12)
C(2)-C(3)	1.371(7)	C(9)-C(10)	1.379(9)
C(3)-C(2A)	1.371(7)	C(11)-C(16)	1.382(8)
N(2)-C(4)	1.478(7)	C(11)-C(12)	1.390(9)
N(2)-P(1)	1.687(5)	C(12)-C(13)	1.376(10)
P(1)-C(5)	1.806(6)	C(13)-C(14)	1.381(11)
P(1)-C(11)	1.834(6)	C(14)-C(15)	1.364(10)
C(5)-C(6)	1.375(9)	C(15)-C(16)	1.379(9)
C(1A)-N(1)-C(1)	118.0(6)	C(10)-C(5)-P(1)	117.7(5)
N(1)-C(1)-N(2)	119.1(5)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(6)
N(1)-C(1)-C(2)	122.1(5)	C(8)-C(7)-C(6)	121.1(7)
N(2)-C(1)-C(2)	118.7(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119.4(7)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(7)
C(2)-C(3)-C(2A)	120.9(7)	C(9)-C(10)-C(5)	120.1(7)
C(1)-N(2)-C(4)	117.5(5)	C(16)-C(11)-C(12)	117.7(6)
C(1)-N(2)-P(1)	123.0(4)	C(16)-C(11)-P(1)	119.4(5)
C(4)-N(2)-P(1)	119.3(4)	C(12)-C(11)-P(1)	122.8(5)
N(2)-P(1)-C(5)	105.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(7)
N(2)-P(1)-C(11)	104.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6(7)
C(5)-P(1)-C(11)	103.0(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.4(7)
C(6)-C(5)-C(10)	119.6(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(7)
C(6)-C(5)-P(1)	122.5(5)	C(15)-C(16)-C(11)	121.6(7)

**Tabelle I.13:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6602(1)	6602(1)	5000	37(1)
Br(1)	5471(1)	7847(1)	5089(1)	50(1)
Br(2)	5409(1)	5409(1)	5000	63(1)
N(1)	7624(3)	7624(3)	5000	35(1)
C(1)	7905(4)	7999(3)	5835(4)	37(1)
C(2)	8540(4)	8676(4)	5852(4)	45(1)
C(3)	8925(3)	8925(3)	5000	48(2)
N(2)	7561(3)	7696(3)	6702(3)	39(1)
C(4)	7932(4)	8073(4)	7598(5)	50(1)
P(1)	6804(1)	6878(1)	6773(1)	39(1)
C(5)	5863(4)	7356(4)	7382(5)	45(1)
C(6)	5796(4)	8248(4)	7566(6)	59(2)
C(7)	5031(6)	8579(5)	7987(7)	72(2)
C(8)	4339(5)	8034(6)	8215(6)	69(2)
C(9)	4406(5)	7136(6)	8029(6)	63(2)
C(10)	5155(4)	6800(4)	7595(5)	56(2)
C(11)	7256(4)	6114(4)	7673(4)	43(1)
C(12)	6939(5)	6068(5)	8610(5)	57(2)
C(13)	7317(6)	5500(6)	9267(6)	67(2)
C(14)	8029(5)	4977(5)	9011(5)	60(2)
C(15)	8343(5)	5011(5)	8091(5)	56(2)
C(16)	7961(4)	5575(4)	7430(5)	49(1)

**Tabelle I.14:** Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8700	8955	6440	54
H(3)	9369	9369	5000	58
H(4A)	8564	7929	7640	75
H(4B)	7622	7822	8154	75
H(4C)	7857	8717	7594	75
H(6)	6270	8634	7406	70
H(7)	4987	9195	8120	86
H(8)	3817	8269	8497	83
H(9)	3935	6751	8202	75
H(10)	5188	6188	7442	67
H(12)	6456	6432	8800	68
H(13)	7085	5467	9901	80
H(14)	8297	4598	9471	72
H(15)	8826	4646	7906	68
H(16)	8188	5593	6793	59

**Tabelle I.15:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11}+...+2hka^*b^*U^{12}]$ .

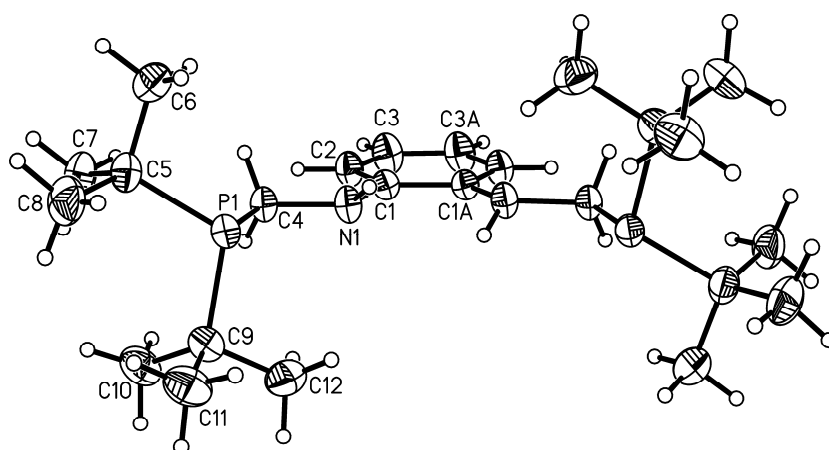
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	35(1)	35(1)	41(1)	2(1)	-2(1)	-4(1)
Br(1)	40(1)	52(1)	56(1)	7(1)	3(1)	7(1)
Br(2)	47(1)	47(1)	94(1)	21(1)	-21(1)	-14(1)
N(1)	31(2)	31(2)	44(3)	-2(2)	2(2)	-4(2)
C(1)	32(3)	31(3)	48(3)	-1(2)	-3(2)	1(2)
C(2)	46(3)	38(3)	50(3)	0(2)	-9(3)	-10(2)
C(3)	39(2)	39(2)	67(6)	2(3)	-2(3)	-8(3)
N(2)	42(3)	38(3)	36(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)
C(4)	57(3)	46(3)	47(3)	-9(3)	-6(3)	-4(2)
P(1)	38(1)	35(1)	45(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	43(3)	49(3)	45(3)	0(3)	-1(3)	2(2)
C(6)	54(3)	41(3)	81(5)	4(4)	21(4)	7(3)
C(7)	70(5)	52(4)	94(6)	-2(4)	29(4)	10(4)
C(8)	57(4)	74(5)	76(5)	-9(4)	20(4)	19(4)
C(9)	46(3)	77(5)	65(4)	-21(4)	14(3)	-4(3)
C(10)	51(3)	53(3)	63(4)	-13(3)	11(3)	-5(3)
C(11)	47(3)	37(3)	47(3)	0(2)	-1(3)	-4(2)
C(12)	68(4)	55(4)	48(3)	8(3)	13(3)	11(3)
C(13)	81(5)	71(5)	49(4)	15(3)	10(4)	14(4)
C(14)	67(4)	49(4)	63(4)	13(3)	-9(3)	-2(3)
C(15)	60(4)	46(3)	63(4)	1(3)	-9(3)	5(3)
C(16)	50(3)	44(3)	53(3)	0(3)	5(3)	4(2)



## I.4. *N,N'*-Bis((di-*tert*-butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol (**60**)

**Tabelle I.16:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molgewicht	424.57 g·mol <sup>-1</sup>
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
a	19.3704(8) Å
b	13.2866(4) Å
c	13.9172(6) Å
α	90°
β	132.130(2)°
γ	90°
Volumen der Einheitszelle	2656.37(19) Å <sup>3</sup>
Z	4
berechnete Dichte	1.062 mg/m <sup>3</sup>
μ	0.175 mm <sup>-1</sup>
θ-Winkel für Datensammlung	2.088 bis 27.008°
gesammelte Reflektionen	14628
unabhängige Reflektionen	2893 [R <sub>int</sub> = 0.0393]
Goodness-on-fit von F <sup>2</sup>	1.079
R1 [I > 2σ(I)]	0.0342
wR2	0.0923
Δρ <sub>max/min</sub>	0.222/-0.266 e·Å <sup>-3</sup>



**Abbildung I.4:** Molekülstruktur von *N,N'*-Bis((di-*tert*-butylphosphino)methylen)-1,2-diaminobenzol (**60**) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.17:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °. Symmetrietransformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu generieren: A:  $-x+1, y, -z+3/2$ .

C(1)-C(2)	1.3846(17)	C(1)-C(2)-C(3)	120.83(11)
C(1)-N(1)	1.3953(15)	C(3A)-C(3)-C(2)	120.03(7)
C(1)-C(1A)	1.421(2)	C(1)-N(1)-C(4)	120.44(10)
C(2)-C(3)	1.3935(18)	N(1)-C(4)-P(1)	109.18(8)
C(3)-C(3A)	1.375(3)	C(4)-P(1)-C(9)	102.62(6)
N(1)-C(4)	1.4551(14)	C(4)-P(1)-C(5)	100.29(6)
C(4)-P(1)	1.8605(12)	C(9)-P(1)-C(5)	110.97(6)
P(1)-C(9)	1.8829(13)	C(7)-C(5)-C(6)	108.98(12)
P(1)-C(5)	1.8855(13)	C(7)-C(5)-C(8)	109.36(12)
C(5)-C(7)	1.5293(19)	C(6)-C(5)-C(8)	107.71(12)
C(5)-C(6)	1.531(2)	C(7)-C(5)-P(1)	117.26(9)
C(5)-C(8)	1.5348(19)	C(6)-C(5)-P(1)	103.68(8)
C(9)-C(10)	1.5284(19)	C(8)-C(5)-P(1)	109.37(10)
C(9)-C(11)	1.531(2)	C(10)-C(9)-C(11)	109.53(12)
C(9)-C(12)	1.532(2)	C(10)-C(9)-C(12)	108.56(12)
		C(11)-C(9)-C(12)	107.74(12)
C(2)-C(1)-N(1)	123.47(10)	C(10)-C(9)-P(1)	116.71(10)
C(2)-C(1)-C(1A)	119.13(7)	C(11)-C(9)-P(1)	108.33(9)
N(1)-C(1)-C(1A)	117.36(6)	C(12)-C(9)-P(1)	105.60(9)

**Tabelle I.18:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4550(1)	3821(1)	7292(1)	28(1)
C(2)	4126(1)	2911(1)	7104(1)	34(1)
C(3)	4568(1)	2003(1)	7308(2)	42(1)
N(1)	4155(1)	4753(1)	7139(1)	31(1)
C(4)	3228(1)	4813(1)	6693(1)	31(1)
P(1)	2900(1)	6158(1)	6534(1)	28(1)
C(5)	1598(1)	6069(1)	5166(1)	36(1)
C(6)	1469(1)	5979(1)	3957(1)	45(1)
C(7)	1104(1)	5187(1)	5194(2)	47(1)
C(8)	1147(1)	7060(1)	5066(2)	52(1)
C(9)	3215(1)	6415(1)	8118(1)	36(1)
C(10)	2644(1)	5869(1)	8351(2)	49(1)
C(11)	3163(1)	7553(1)	8240(2)	51(1)
C(12)	4236(1)	6097(1)	9173(1)	49(1)

**Tabelle I.19:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ .

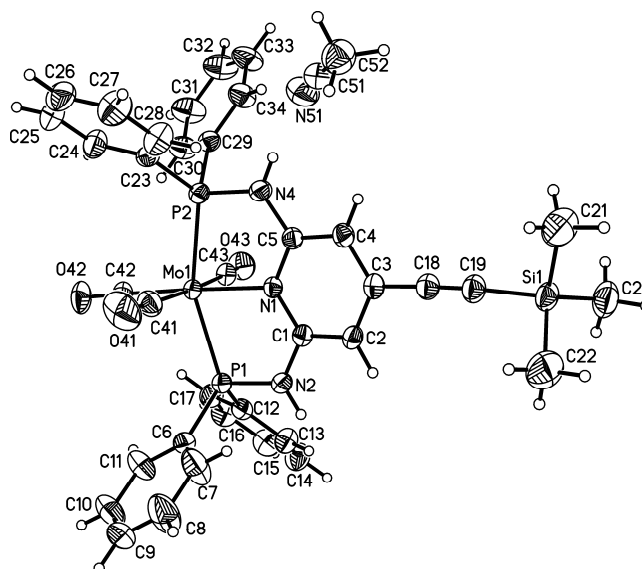
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	27(1)	28(1)	30(1)	0(1)	20(1)	1(1)
C(2)	32(1)	31(1)	45(1)	-2(1)	28(1)	-2(1)
C(3)	46(1)	27(1)	66(1)	-2(1)	42(1)	-4(1)
N(1)	29(1)	27(1)	44(1)	3(1)	27(1)	1(1)
C(4)	26(1)	30(1)	38(1)	1(1)	23(1)	0(1)
P(1)	27(1)	27(1)	33(1)	2(1)	21(1)	1(1)
C(5)	28(1)	38(1)	39(1)	4(1)	22(1)	4(1)
C(6)	36(1)	54(1)	36(1)	2(1)	20(1)	2(1)
C(7)	31(1)	53(1)	54(1)	-1(1)	27(1)	-5(1)
C(8)	40(1)	51(1)	57(1)	6(1)	29(1)	16(1)
C(9)	40(1)	36(1)	37(1)	0(1)	28(1)	1(1)
C(10)	60(1)	56(1)	52(1)	0(1)	46(1)	-3(1)
C(11)	68(1)	40(1)	56(1)	-9(1)	46(1)	-2(1)
C(12)	43(1)	58(1)	34(1)	-2(1)	22(1)	1(1)

**Tabelle I.20:** Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4257(10)	5206(12)	6817(15)	40(4)
H(2)	3526	2905	6832	41
H(3)	4271	1384	7182	51
H(4A)	3222	4472	7320	37
H(4B)	2774	4471	5845	37
H(6A)	1775	5366	4012	68
H(6B)	1746	6566	3899	68
H(6C)	804	5949	3184	68
H(7A)	1169	5249	5953	70
H(7B)	1385	4553	5243	70
H(7C)	443	5195	4405	70
H(8A)	495	7073	4251	78
H(8B)	1480	7627	5087	78
H(8C)	1178	7113	5797	78
H(10A)	2650	5144	8227	73
H(10B)	2001	6116	7737	73
H(10C)	2914	5997	9238	73
H(11A)	3371	7705	9088	76
H(11B)	2519	7781	7555	76
H(11C)	3565	7899	8153	76
H(12A)	4600	6386	8985	73
H(12B)	4279	5362	9193	73
H(12C)	4481	6341	10017	73

I.5.  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (**78**)**Tabelle I.21:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{MoN}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}$
Molgewicht	$863.79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
a	$10.8071(2) \text{ \AA}$
b	$16.2965(2) \text{ \AA}$
c	$22.2833(4) \text{ \AA}$
$\alpha$	$90^\circ$
$\beta$	$94.044(2)^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$
Volumen der Einheitszelle	$3914.72(11) \text{ \AA}^3$
Z	4
berechnete Dichte	$1.348 \text{ mg}/\text{m}^3$
$\mu$	$0.488 \text{ mm}^{-1}$
$\theta$ -Winkel für Datensammlung	$1.549^\circ$ bis $27.700^\circ$
gesammelte Reflektionen	60078
unabhängige Reflektionen	9158 [ $R_{\text{int}} = 0.0286$ ]
Goodness-on-fit von $F^2$	1.044
$R_1$ [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0295
wR2	0.0767
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	$0.476/-0.623 \text{ e \AA}^{-3}$

**Abbildung I.5:** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P-TMS})]\cdot\text{MeCN}$  (**78**·MeCN) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.22:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °.

Mo(1)-C(42)	1.9469(17)	C(42)-Mo(1)-P(2)	103.18(6)
Mo(1)-C(41)	2.0143(19)	C(41)-Mo(1)-P(2)	88.74(6)
Mo(1)-C(43)	2.0259(18)	C(43)-Mo(1)-P(2)	90.67(5)
Mo(1)-N(1)	2.2424(13)	N(1)-Mo(1)-P(2)	77.87(4)
Mo(1)-P(1)	2.3948(4)	P(1)-Mo(1)-P(2)	155.669(15)
Mo(1)-P(2)	2.3960(4)	C(1)-N(1)-C(5)	118.20(13)
C(41)-O(41)	1.133(3)	N(1)-C(1)-N(2)	117.12(14)
C(43)-O(43)	1.143(2)	N(1)-C(1)-C(2)	122.71(15)
C(42)-O(42)	1.167(2)	N(2)-C(1)-C(2)	120.16(15)
N(1)-C(1)	1.355(2)	C(1)-C(2)-C(3)	118.49(15)
N(1)-C(5)	1.359(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.52(15)
C(1)-N(2)	1.375(2)	C(4)-C(3)-C(18)	121.02(16)
C(1)-C(2)	1.391(2)	C(2)-C(3)-C(18)	119.44(16)
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.87(16)
C(3)-C(4)	1.391(2)	N(1)-C(5)-N(4)	117.12(14)
C(3)-C(18)	1.433(2)	N(1)-C(5)-C(4)	122.15(15)
C(4)-C(5)	1.393(2)	N(4)-C(5)-C(4)	120.73(15)
C(5)-N(4)	1.371(2)	C(1)-N(2)-P(1)	122.31(12)
N(2)-P(1)	1.7050(14)	N(2)-P(1)-C(12)	104.11(8)
P(1)-C(12)	1.8259(18)	N(2)-P(1)-C(6)	101.83(8)
P(1)-C(6)	1.8312(19)	C(12)-P(1)-C(6)	101.43(8)
C(6)-C(11)	1.379(3)	C(11)-C(6)-C(7)	117.73(19)
C(6)-C(7)	1.380(3)	C(11)-C(6)-P(1)	119.83(15)
C(7)-C(8)	1.383(3)	C(7)-C(6)-P(1)	122.39(16)
C(8)-C(9)	1.367(4)	C(6)-C(7)-C(8)	120.7(2)
C(9)-C(10)	1.355(4)	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(3)
C(10)-C(11)	1.387(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.4(2)
C(12)-C(17)	1.392(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(2)
C(12)-C(13)	1.392(3)	C(6)-C(11)-C(10)	121.1(2)
C(13)-C(14)	1.386(3)	C(17)-C(12)-C(13)	118.61(17)
C(14)-C(15)	1.376(3)	C(17)-C(12)-P(1)	117.83(14)
N(51)-C(51)	1.133(3)	C(13)-C(12)-P(1)	123.56(14)
C(15)-C(16)	1.377(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.50(19)
C(16)-C(17)	1.390(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.3(2)
C(18)-C(19)	1.204(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.07(19)
C(19)-Si(1)	1.8389(19)	N(51)-C(51)-C(52)	178.5(2)
Si(1)-C(22)	1.850(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.07(19)
Si(1)-C(20)	1.850(3)	C(16)-C(17)-C(12)	120.49(19)
Si(1)-C(21)	1.856(2)	C(19)-C(18)-C(3)	177.6(2)
N(4)-P(2)	1.7068(15)	C(18)-C(19)-Si(1)	177.00(18)
P(2)-C(23)	1.8237(17)	C(19)-Si(1)-C(22)	107.40(12)
P(2)-C(29)	1.8239(18)	C(19)-Si(1)-C(20)	107.35(11)
C(23)-C(28)	1.381(3)	C(22)-Si(1)-C(20)	111.55(14)
C(23)-C(24)	1.390(3)	C(19)-Si(1)-C(21)	109.10(11)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(22)-Si(1)-C(21)	111.09(15)
C(25)-C(26)	1.372(3)	C(20)-Si(1)-C(21)	110.22(14)
C(26)-C(27)	1.368(4)	C(5)-N(4)-P(2)	122.55(12)
C(27)-C(28)	1.386(3)	N(4)-P(2)-C(23)	103.33(8)
C(29)-C(30)	1.385(3)	N(4)-P(2)-C(29)	103.16(8)
C(29)-C(34)	1.389(3)	C(23)-P(2)-C(29)	99.73(8)

C(30)-C(31)	1.388(3)	C(28)-C(23)-C(24)	118.51(17)
C(31)-C(32)	1.380(3)	C(28)-C(23)-P(2)	123.23(14)
C(32)-C(33)	1.370(3)	C(24)-C(23)-P(2)	118.26(14)
C(33)-C(34)	1.384(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.55(19)
C(51)-C(52)	1.447(3)	C(26)-C(25)-C(24)	120.2(2)
		C(27)-C(26)-C(25)	119.6(2)
C(42)-Mo(1)-C(41)	86.93(8)	C(26)-C(27)-C(28)	120.7(2)
C(42)-Mo(1)-C(43)	88.33(7)	C(23)-C(28)-C(27)	120.4(2)
C(41)-Mo(1)-C(43)	174.95(7)	C(30)-C(29)-C(34)	119.10(17)
C(42)-Mo(1)-N(1)	175.83(6)	C(30)-C(29)-P(2)	118.70(14)
C(41)-Mo(1)-N(1)	89.06(7)	C(34)-C(29)-P(2)	122.19(14)
C(43)-Mo(1)-N(1)	95.71(6)	C(29)-C(30)-C(31)	120.23(19)
C(42)-Mo(1)-P(1)	101.13(6)	C(32)-C(31)-C(30)	120.1(2)
C(41)-Mo(1)-P(1)	91.44(6)	C(33)-C(32)-C(31)	119.9(2)
C(43)-Mo(1)-P(1)	91.17(5)	C(32)-C(33)-C(34)	120.4(2)
N(1)-Mo(1)-P(1)	77.80(4)	C(33)-C(34)-C(29)	120.20(19)

**Tabelle I.23:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3420(1)	1140(1)	2765(1)	24(1)
N(1)	2943(1)	2239(1)	3309(1)	25(1)
C(1)	3533(2)	2964(1)	3246(1)	26(1)
C(2)	3344(2)	3640(1)	3609(1)	28(1)
C(3)	2497(2)	3571(1)	4049(1)	29(1)
C(4)	1874(2)	2834(1)	4116(1)	30(1)
C(5)	2136(2)	2175(1)	3747(1)	27(1)
N(2)	4352(1)	3011(1)	2802(1)	30(1)
P(1)	4683(1)	2189(1)	2368(1)	27(1)
C(6)	6381(2)	2186(1)	2435(1)	32(1)
C(7)	7059(2)	2580(2)	2897(1)	64(1)
C(8)	8341(2)	2546(2)	2940(2)	81(1)
C(9)	8963(2)	2120(2)	2527(1)	58(1)
C(10)	8310(2)	1720(2)	2075(1)	58(1)
C(11)	7025(2)	1751(2)	2027(1)	47(1)
C(12)	4364(2)	2554(1)	1598(1)	31(1)
C(13)	4375(2)	3379(1)	1437(1)	39(1)
C(14)	4113(2)	3614(1)	844(1)	47(1)
C(15)	3843(2)	3032(2)	407(1)	47(1)
C(16)	3834(2)	2212(1)	557(1)	45(1)
C(17)	4085(2)	1972(1)	1152(1)	38(1)
C(18)	2301(2)	4256(1)	4434(1)	33(1)
C(19)	2182(2)	4835(1)	4761(1)	37(1)
Si(1)	2059(1)	5749(1)	5237(1)	37(1)
C(20)	1012(3)	6481(1)	4818(1)	60(1)
C(21)	1399(3)	5446(2)	5951(1)	69(1)
C(22)	3638(3)	6176(2)	5378(2)	71(1)
N(4)	1591(1)	1425(1)	3820(1)	31(1)
P(2)	1926(1)	588(1)	3400(1)	26(1)
C(23)	2321(2)	-196(1)	3965(1)	30(1)

	x	y	z	U(eq)
C(24)	2476(2)	-999(1)	3772(1)	42(1)
C(25)	2780(2)	-1617(1)	4182(1)	51(1)
C(26)	2928(2)	-1444(2)	4786(1)	50(1)
C(27)	2766(3)	-658(2)	4980(1)	56(1)
C(28)	2473(2)	-32(1)	4574(1)	46(1)
C(29)	399(2)	222(1)	3120(1)	30(1)
C(30)	292(2)	-206(1)	2581(1)	41(1)
C(31)	-850(2)	-514(2)	2363(1)	54(1)
C(32)	-1891(2)	-376(2)	2674(1)	55(1)
C(33)	-1791(2)	49(2)	3205(1)	52(1)
C(34)	-652(2)	343(1)	3434(1)	42(1)
C(41)	4763(2)	855(1)	3404(1)	38(1)
O(41)	5512(2)	661(2)	3757(1)	74(1)
C(42)	3949(2)	182(1)	2328(1)	33(1)
O(42)	4308(2)	-389(1)	2077(1)	52(1)
C(43)	2079(2)	1323(1)	2097(1)	31(1)
O(43)	1337(1)	1387(1)	1708(1)	47(1)
N(51)	366(2)	1424(1)	4992(1)	57(1)
C(51)	484(2)	1590(1)	5486(1)	44(1)
C(52)	644(3)	1823(2)	6113(1)	57(1)

**Tabelle I.24:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Mo(1)	25(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
N(1)	26(1)	22(1)	28(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
C(1)	27(1)	24(1)	27(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(2)	31(1)	22(1)	31(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
C(3)	32(1)	26(1)	27(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(4)	33(1)	28(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
C(5)	26(1)	26(1)	28(1)	0(1)	2(1)	1(1)
N(2)	32(1)	23(1)	35(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
P(1)	27(1)	24(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(6)	30(1)	30(1)	38(1)	6(1)	6(1)	1(1)
C(7)	36(1)	71(2)	85(2)	-41(1)	-6(1)	9(1)
C(8)	39(1)	82(2)	120(3)	-46(2)	-16(1)	7(1)
C(9)	30(1)	56(1)	89(2)	8(1)	6(1)	4(1)
C(10)	42(1)	79(2)	53(1)	11(1)	16(1)	20(1)
C(11)	35(1)	67(1)	40(1)	-3(1)	7(1)	12(1)
C(12)	28(1)	32(1)	32(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(13)	46(1)	33(1)	37(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(14)	57(1)	42(1)	43(1)	10(1)	2(1)	5(1)
C(15)	48(1)	60(1)	33(1)	8(1)	-1(1)	5(1)
C(16)	49(1)	52(1)	35(1)	-6(1)	0(1)	-2(1)
C(17)	44(1)	35(1)	35(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(18)	36(1)	30(1)	33(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(19)	44(1)	30(1)	37(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
Si(1)	51(1)	26(1)	35(1)	-6(1)	8(1)	0(1)
C(20)	75(2)	36(1)	69(2)	2(1)	9(1)	12(1)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(21)	115(2)	53(1)	42(1)	-6(1)	25(1)	-9(2)
C(22)	66(2)	60(2)	86(2)	-18(1)	-4(2)	-14(1)
N(4)	35(1)	26(1)	33(1)	-3(1)	10(1)	-4(1)
P(2)	28(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	27(1)	29(1)	33(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(24)	55(1)	31(1)	40(1)	1(1)	6(1)	5(1)
C(25)	60(1)	32(1)	62(1)	8(1)	6(1)	5(1)
C(26)	48(1)	48(1)	54(1)	22(1)	-1(1)	2(1)
C(27)	68(2)	58(1)	38(1)	8(1)	-8(1)	0(1)
C(28)	60(1)	39(1)	38(1)	-1(1)	-7(1)	-2(1)
C(29)	28(1)	29(1)	32(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
C(30)	39(1)	49(1)	36(1)	-7(1)	6(1)	-10(1)
C(31)	47(1)	73(2)	42(1)	-14(1)	1(1)	-22(1)
C(32)	38(1)	75(2)	51(1)	-4(1)	-4(1)	-21(1)
C(33)	31(1)	68(2)	59(1)	-8(1)	8(1)	-9(1)
C(34)	34(1)	48(1)	44(1)	-7(1)	7(1)	-6(1)
C(41)	32(1)	43(1)	39(1)	3(1)	3(1)	5(1)
O(41)	49(1)	109(2)	62(1)	20(1)	-13(1)	18(1)
C(42)	37(1)	27(1)	34(1)	0(1)	3(1)	5(1)
O(42)	66(1)	34(1)	55(1)	-10(1)	10(1)	17(1)
C(43)	32(1)	27(1)	35(1)	0(1)	4(1)	3(1)
O(43)	41(1)	54(1)	45(1)	5(1)	-7(1)	3(1)
N(51)	59(1)	62(1)	54(1)	-3(1)	23(1)	-2(1)
C(51)	42(1)	38(1)	55(1)	3(1)	17(1)	-1(1)
C(52)	63(2)	53(1)	55(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)

Tabelle I.25: Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3783	4137	3559	34
H(4)	1279	2780	4408	36
H(2A)	4719	3483	2740	36
H(7)	6641	2877	3189	77
H(8)	8795	2822	3261	97
H(9)	9844	2105	2556	70
H(10)	8736	1417	1789	69
H(11)	6580	1467	1708	57
H(13)	4564	3785	1736	46
H(14)	4119	4179	739	57
H(15)	3664	3196	1	57
H(16)	3655	1811	254	54
H(17)	4066	1407	1254	45
H(20A)	1336	6602	4428	90
H(20B)	962	6989	5050	90
H(20C)	183	6238	4755	90
H(21A)	634	5133	5862	104
H(21B)	1214	5939	6180	104
H(21C)	2000	5106	6189	104
H(22A)	4187	5756	5567	107
H(22B)	3610	6651	5646	107

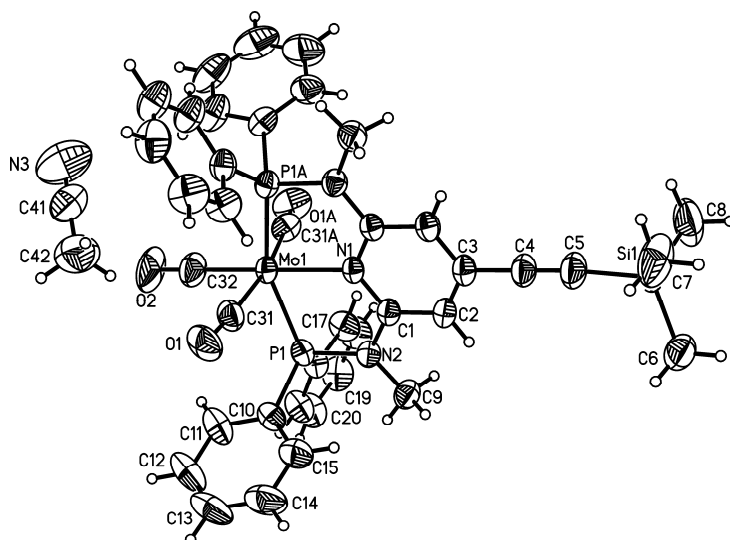


---

	x	y	z	U(eq)
H(22C)	3955	6346	4996	107
H(4A)	1047	1373	4093	37
H(24)	2372	-1124	3355	50
H(25)	2887	-2163	4046	61
H(26)	3141	-1868	5067	60
H(27)	2856	-539	5399	67
H(28)	2376	513	4715	55
H(30)	1002	-290	2361	50
H(31)	-916	-820	2000	65
H(32)	-2676	-576	2519	66
H(33)	-2509	144	3418	63
H(34)	-588	628	3806	50
H(52A)	1514	1970	6214	85
H(52B)	414	1363	6365	85
H(52C)	114	2296	6185	85

I.6.  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]$  (36)**Tabelle I.26:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{MoN}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}$
Molgewicht	$863.79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	170(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{C2}/c$
a	$17.7618(5) \text{ \AA}$
b	$16.3782(4) \text{ \AA}$
c	$15.7982(4) \text{ \AA}$
$\alpha$	$90^\circ$
$\beta$	$107.689(2)^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$
Volumen der Einheitszelle	$4378.5(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
berechnete Dichte	$1.310 \text{ mg}/\text{m}^3$
$\mu$	$0.443 \text{ mm}^{-1}$
$\theta$ -Winkel für Datensammlung	$1.513^\circ$ bis $27.001^\circ$
gesammelte Reflektionen	18063
unabhängige Reflektionen	4735 [ $R_{\text{int}} = 0.0350$ ]
Goodness-on-fit von $F^2$	1.057
$R_1$ [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	0.0330
wR2	0.0931
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$	$0.432/-0.562 \text{ e \AA}^{-3}$

**Abbildung I.6:** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TMS}})]\cdot 2 \text{ MeCN}$  (**36**·2 MeCN) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

**Tabelle I.27:** Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in °. Symmetrietransformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu generieren: A: #1  $-x+1$ , y,  $-z+3/2$ .

Mo(1)-C(32)	1.968(3)	N(2)-P(1)-C(16)	99.75(8)
Mo(1)-C(31)	2.023(2)	C(10)-P(1)-C(16)	103.72(9)
Mo(1)-C(31A)	2.023(2)	C(1A)-N(1)-C(1)	119.1(2)
Mo(1)-N(1)	2.2400(19)	C(1)-N(2)-C(9)	118.37(15)
Mo(1)-P(1A)	2.3750(5)	C(1)-N(2)-P(1)	120.64(12)
Mo(1)-P(1)	2.3750(5)	C(9)-N(2)-P(1)	120.55(13)
Mo(1)-N(1)	2.2400(19)	N(1)-C(1)-N(2)	118.05(15)
Mo(1)-P(1A)	2.3750(5)	N(1)-C(1)-C(2)	121.55(16)
Mo(1)-P(1)	2.3750(5)	N(2)-C(1)-C(2)	120.40(15)
Mo(1)-N(1)	2.2400(19)	C(3)-C(2)-C(1)	118.74(17)
Mo(1)-P(1A)	2.3750(5)	C(2)-C(3)-C(2A)	120.3(2)
Mo(1)-P(1)	2.3750(5)	C(2)-C(3)-C(4)	119.87(12)
Mo(1)-N(1)	2.2400(19)	C(2A)-C(3)-C(4)	119.88(12)
Mo(1)-P(1A)	2.3750(5)	C(5)-C(4)-C(3)	180.0
C(1)-C(2)	1.398(3)	C(4)-C(5)-Si(1)	171.40(5)
C(2)-C(3)	1.385(2)	C(8)-Si(1)-C(6)	111.3(4)
C(3)-C(2A)	1.385(2)	C(8)-Si(1)-C(7)	112.3(5)
C(3)-C(4)	1.443(4)	C(6)-Si(1)-C(7)	110.2(3)
C(4)-C(5)	1.183(5)	C(8)-Si(1)-C(5)	101.4(2)
C(5)-Si(1)	1.874(3)	C(31A)-Mo(1)-P(1A)	88.52(6)
Si(1)-C(8)	1.836(6)	N(1)-Mo(1)-P(1A)	78.191(12)
O(2)-C(32)	1.144(4)	C(32)-Mo(1)-P(1)	101.809(12)
Si(1)-C(6)	1.836(6)	C(31)-Mo(1)-P(1)	88.52(6)
Si(1)-C(7)	1.840(7)	C(31A)-Mo(1)-P(1)	93.71(6)
C(10)-C(15)	1.371(3)	N(1)-Mo(1)-P(1)	78.191(12)
C(10)-C(11)	1.393(3)	P(1A)-Mo(1)-P(1)	156.38(2)
C(11)-C(12)	1.385(3)	C(10)-P(1)-Mo(1)	116.19(7)
C(12)-C(13)	1.375(5)	C(16)-P(1)-Mo(1)	126.26(7)
C(13)-C(14)	1.361(5)	C(1)-N(1)-Mo(1)	120.47(10)
C(14)-C(15)	1.390(3)	O(2)-C(32)-Mo(1)	180.0
C(16)-C(21)	1.380(3)	C(6)-Si(1)-C(5)	110.4(2)
C(16)-C(17)	1.385(3)	C(7)-Si(1)-C(5)	110.9(2)
C(17)-C(18)	1.388(3)	N(3)-C(41)-C(42)	177.3(4)
C(18)-C(19)	1.370(4)	C(15)-C(10)-P(1)	122.77(16)
C(19)-C(20)	1.370(4)	C(15)-C(10)-C(11)	119.1(2)
C(20)-C(21)	1.397(3)	C(11)-C(10)-P(1)	117.51(18)
		C(12)-C(11)-C(10)	120.3(3)
C(32)-Mo(1)-C(31)	84.56(6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)
C(32)-Mo(1)-C(31A)	84.56(6)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(2)
C(31)-Mo(1)-C(31A)	169.11(12)	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(3)
C(32)-Mo(1)-N(1)	180.0	C(10)-C(15)-C(14)	120.1(3)
C(31)-Mo(1)-N(1)	95.44(6)	C(21)-C(16)-C(17)	119.12(19)
C(31A)-Mo(1)-N(1)	95.44(6)	C(21)-C(16)-P(1)	124.07(15)
C(32)-Mo(1)-P(1A)	101.809(12)	C(17)-C(16)-P(1)	116.80(16)
C(31)-Mo(1)-P(1A)	93.71(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
N(2)-P(1)-Mo(1)	102.62(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(2)
O(1)-C(31)-Mo(1)	173.8(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120.2(2)
C(1A)-N(1)-Mo(1)	120.47(10)	C(19)-C(20)-C(21)	119.9(2)
N(2)-P(1)-C(10)	105.20(9)	C(16)-C(21)-C(20)	120.3(2)

**Tabelle I.28:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5000	3897(1)	7500	36(1)
P(1)	6244(1)	4194(1)	7300(1)	37(1)
N(1)	5000	5265(1)	7500	33(1)
N(2)	6251(1)	5247(1)	7283(1)	39(1)
C(1)	5620(1)	5687(1)	7379(1)	35(1)
C(2)	5626(1)	6540(1)	7355(1)	41(1)
C(3)	5000	6961(2)	7500	43(1)
C(4)	5000	7842(2)	7500	51(1)
C(5)	5000	8564(2)	7500	64(1)
Si(1)	5079(2)	9696(1)	7683(1)	50(1)
C(6)	6091(3)	10043(3)	7812(4)	68(1)
C(7)	4785(5)	9984(4)	8663(6)	103(3)
C(8)	4384(6)	10075(4)	6644(6)	137(4)
C(9)	6882(1)	5691(1)	7056(2)	50(1)
C(10)	7113(1)	3906(1)	8209(1)	45(1)
C(11)	7256(2)	3076(2)	8371(2)	64(1)
C(12)	7844(2)	2816(2)	9120(2)	79(1)
C(13)	8276(2)	3381(2)	9716(2)	87(1)
C(14)	8138(2)	4193(2)	9559(2)	85(1)
C(15)	7556(1)	4461(2)	8804(2)	61(1)
C(16)	6532(1)	3984(1)	6304(1)	44(1)
C(17)	6021(1)	4248(2)	5502(1)	57(1)
C(18)	6201(2)	4116(2)	4717(2)	69(1)
C(19)	6883(2)	3719(2)	4731(2)	67(1)
C(20)	7399(2)	3461(2)	5519(2)	67(1)
C(21)	7224(1)	3596(2)	6313(1)	56(1)
O(1)	5872(1)	3639(1)	9550(1)	71(1)
C(31)	5555(1)	3780(1)	8818(1)	49(1)
O(2)	5000	1997(2)	7500	110(1)
C(32)	5000	2696(2)	7500	65(1)
N(3)	3390(2)	1543(3)	8776(3)	128(1)
C(41)	3937(2)	1770(2)	9291(2)	79(1)
C(42)	4610(2)	2095(2)	9941(3)	107(1)

**Tabelle I.29:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Mo(1)	45(1)	28(1)	36(1)	0	12(1)	0
P(1)	44(1)	34(1)	33(1)	1(1)	12(1)	5(1)
N(1)	43(1)	27(1)	28(1)	0	9(1)	0
N(2)	43(1)	36(1)	42(1)	1(1)	16(1)	0(1)
C(1)	42(1)	33(1)	29(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(2)	50(1)	32(1)	41(1)	1(1)	14(1)	-3(1)
C(3)	56(2)	30(1)	41(1)	0	13(1)	0
C(4)	60(2)	33(1)	65(2)	0	25(1)	0
C(5)	72(2)	35(2)	95(3)	0	38(2)	0
Si(1)	46(1)	29(1)	70(2)	1(1)	10(1)	2(1)
C(6)	66(3)	55(3)	89(4)	1(2)	33(3)	-10(2)
C(7)	132(6)	50(3)	168(7)	-27(4)	104(6)	-11(3)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(8)	139(7)	51(3)	145(7)	18(4)	-70(6)	-7(4)
C(9)	51(1)	43(1)	62(1)	0(1)	26(1)	-4(1)
C(10)	48(1)	53(1)	38(1)	5(1)	16(1)	12(1)
C(11)	84(2)	59(1)	48(1)	12(1)	21(1)	26(1)
C(12)	91(2)	91(2)	58(1)	29(1)	28(1)	49(2)
C(13)	65(2)	131(3)	58(2)	31(2)	9(1)	37(2)
C(14)	62(2)	115(3)	62(2)	5(2)	-7(1)	3(2)
C(15)	52(1)	72(2)	52(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(16)	55(1)	41(1)	38(1)	-1(1)	17(1)	2(1)
C(17)	60(1)	72(2)	39(1)	4(1)	15(1)	7(1)
C(18)	77(2)	94(2)	36(1)	3(1)	18(1)	4(1)
C(19)	89(2)	74(2)	46(1)	-5(1)	34(1)	1(1)
C(20)	83(2)	69(2)	58(1)	-1(1)	37(1)	19(1)
C(21)	69(1)	58(1)	45(1)	2(1)	23(1)	17(1)
O(1)	72(1)	93(1)	45(1)	27(1)	13(1)	16(1)
C(31)	52(1)	49(1)	47(1)	12(1)	18(1)	7(1)
O(2)	126(3)	27(1)	202(4)	0	88(3)	0
C(32)	72(2)	39(2)	93(2)	0	38(2)	0
N(3)	102(2)	158(4)	126(3)	-48(3)	37(2)	-41(2)
C(41)	76(2)	75(2)	95(2)	-7(2)	38(2)	-15(1)
C(42)	79(2)	97(3)	135(3)	-8(2)	17(2)	-9(2)

**Tabelle I.30:** Wasserstoffkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6050	6825	7241	49
H(6A)	6123	10623	7904	102
H(6B)	6446	9774	8316	102
H(6C)	6232	9912	7288	102
H(7A)	4829	10564	8746	155
H(7B)	4250	9818	8590	155
H(7C)	5133	9716	9173	155
H(8A)	4371	10661	6657	205
H(8B)	4546	9898	6146	205
H(8C)	3867	9864	6589	205
H(9A)	6661	5968	6484	75
H(9B)	7291	5305	7013	75
H(9C)	7115	6096	7518	75
H(11)	6950	2685	7967	76
H(12)	7949	2250	9221	95
H(13)	8671	3204	10237	104
H(14)	8442	4580	9969	102
H(15)	7466	5029	8700	74
H(17)	5545	4519	5489	68
H(18)	5850	4302	4170	83
H(19)	6999	3622	4191	80
H(20)	7874	3191	5527	80
H(21)	7583	3420	6860	68
H(42A)	4935	2398	9645	161
H(42B)	4921	1648	10290	161
H(42C)	4438	2464	10335	161



## II. ATOMKOORDINATEN OPTIMierter STRUKTUREN

**Tabelle II.1:** Kartesische Koordinaten der geometrieoptimierten Struktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}_{\text{TATA}})]$ . Die Octylketten wurden durch Propylketten ersetzt.

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	2.2512	-0.0651	0.0076	H	5.7686	6.5385	-2.1684
C	3.4661	-0.052	0.0063	H	4.9508	-4.2752	-1.8369
C	4.9439	-0.0114	0.0003	H	4.9041	-3.2924	-3.2852
C	5.4794	-1.2806	0.6184	H	4.6147	4.4561	-1.1909
C	5.4146	0.11	-1.4298	H	4.6326	3.6954	-2.7676
C	5,3967	1,1875	0,7994	H	5.8147	2.4518	-3.8874
C	5,6548	-2,4147	-0,19	H	5.9749	-1.812	-4.2001
C	5,5916	-1,0542	-2,1935	H	6.0636	0.4132	-5.2243
N	5,5136	-2,3004	-1,5727	H	5.7715	4.5716	0.496
C	5,5542	1,0641	2,1885	H	5.8989	2.1693	4.0344
C	5,6356	-1,3504	2,0117	H	5.9857	4.355	2.9289
N	5,4777	-0,1967	2,7787	H	6.1016	-4.5471	-0.1735
C	5,5013	1,3832	-2,0144	H	6.0664	-2.6857	3.6788
C	5,4822	2,4374	0,1664	H	6.3045	-4.6747	2.2662
N	5,3364	2.5161	-1.2181	H	7.1511	3.8515	-2.816
C	5.5048	-3.4983	-2.386	H	7.1336	4.6134	-1.2361
C	5.2240	3.8155	-1.8469	H	7.3029	6.3488	-3.0421
C	5.7358	1.4842	-3.3967	H	5.7896	5.7689	-3.7677
C	5.8263	-0.9347	-3.5745	C	5.4454	-0.3034	4.2225
C	5.8812	0.3274	-4.1505	C	6.8111	-0.3078	4.9049
C	5.6940	3.5858	0.9492	C	6.6927	-0.4236	6.415
C	5.7670	2.2229	2.9561	H	6.1158	0.4144	6.8389
C	5.8201	3.4589	2.3262	H	4.8910	-1.2185	4.481
C	5.9524	-3.6466	0.4183	H	4.8331	0.5257	4.6092
C	5.9330	-2.5907	2.6034	H	7.4147	-1.1374	4.5032
C	6.0726	-3.7142	1.7999	H	7.3558	0.6109	4.6335
C	6.5492	4.5044	-2.1638	H	6.1809	-1.3545	6.709
C	6.3435	5.8595	-2.8192	H	7.6808	-0.4227	6.8979
C	6.8817	-4.0233	-2.786	C	-3.9301	4.1967	3.6818
C	6.7875	-5.2816	-3.632	C	-5.2922	4.466	3.7875
H	7.4258	-3.2356	-3.3314	C	-3.6868	-3.9201	3.7434
H	7.4744	-4.216	-1.8773	C	-4.3128	-5.161	3.6144
H	6.2754	-6.0937	-3.0906	O	-4.5217	0.1719	3.1566
H	6.2225	-5.1008	-4.5609	C	-3.4207	3.5893	2.5343
H	7.7834	-5.651	-3.9171	C	-6.1517	4.1085	2.7475
H	-3.2554	4.453	4.5022	C	-3.5485	-3.091	2.6354
H	-5.6896	4.9395	4.6883	H	-2.3562	3.3561	2.4723
H	-3.3121	-3.5916	4.7156	H	-3.0658	-2.1168	2.7431
H	-4.4302	-5.809	4.4863	H	-7.2249	4.2936	2.8339

**Tabelle II.2:** Kartesische Koordinaten der geometrieoptimierten Struktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Me-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**35**).

Atom	x	y	z
C	1.146650508	0.352485119	-3.133536135
C	1.623934075	-0.579685900	-2.233696817
C	0.072070168	1.144409401	-2.780510655
C	1.005800038	-0.701988472	-0.986176915
C	-0.506309981	0.985784271	-1.518075354
H	-0.302644140	1.878065717	-3.477936912
N	-0.046983948	0.072235775	-0.629824025
N	-1.566116241	1.783777551	-1.137158746
N	1.453082977	-1.643431871	-0.081554927
P	-2.432792766	1.505955062	0.375145636
P	0.814918093	-1.719311035	1.562191705
C	-4.134103095	1.295220342	-0.294001534
C	-5.174632381	2.203876043	-0.095024518
C	-4.385970092	0.142840451	-1.044826991
C	-6.432562886	1.962431508	-0.627663082
H	-5.006434638	3.108930537	0.477026019
C	-5.640513538	-0.094370404	-1.580784991
H	-3.588479060	-0.573817826	-1.213678653
C	-6.669475083	0.814344410	-1.369835398
H	-7.230668570	2.677444285	-0.461577040
H	-5.817664887	-0.992745745	-2.161011693
H	-7.653962097	0.627505058	-1.783232941
C	-2.460384619	3.180576402	1.109562580
C	-3.251567059	3.370246313	2.248442707
C	-1.622223707	4.216720138	0.696659659
C	-3.239166962	4.579380413	2.924669365
H	-3.869710373	2.556276452	2.614578155
C	-1.611279256	5.426251060	1.375133360
H	-0.962257939	4.074961029	-0.151069820
C	-2.424020050	5.613640466	2.484009575
H	-3.860434450	4.712280899	3.803000517
H	-0.957713325	6.223606036	1.039361547
H	-2.411758862	6.559496602	3.013535626
C	0.405244761	-3.493752749	1.728381438
C	0.036933702	-3.953600197	2.997970671
C	0.279709775	-4.358652864	0.640780876
C	-0.398252898	-5.256388772	3.179303418
H	0.076568796	-3.277744896	3.846700328
C	-0.156510127	-5.662196422	0.824482977
H	0.508545911	-4.009249212	-0.359067092
C	-0.488512537	-6.116471913	2.092824665
H	-0.676840521	-5.598796432	4.169385407
H	-0.245226225	-6.323313253	-0.030310305
H	-0.831826437	-7.135153062	2.232893608
C	2.390248075	-1.541220342	2.496311232
C	2.962343647	-2.550159657	3.272361240
C	3.041103515	-0.305959086	2.417498847
C	4.149901805	-2.326816169	3.95392640
H	2.483059483	-3.519499379	3.346398789



Atom	x	y	z
C	4.229859931	-0.086382802	3.092918246
H	2.612282576	0.490040797	1.816848010
C	4.786006525	-1.096728065	3.866954700
H	4.579873206	-3.120399025	4.554859315
H	4.722077454	0.876741368	3.019099185
H	5.713429473	-0.924913370	4.401390968
Mo	-0.992204259	-0.148143326	1.358322749
C	-2.161233904	2.675164638	-2.138433497
H	-2.993653416	3.205067673	-1.678071075
H	-1.428535995	3.407894825	-2.479910893
H	-2.535009820	2.101235781	-2.989687417
C	2.676392909	-2.387929860	-0.398852019
H	3.518742726	-1.704569353	-0.529914593
H	2.894705021	-3.061831944	0.428012581
H	2.537648984	-2.981106050	-1.303908662
C	-1.828755165	-0.345081162	3.114546654
C	-2.071759686	-1.652447759	0.673636757
C	0.095050639	1.353731206	2.036416232
O	-2.688938870	-2.550928530	0.309463867
O	0.698705174	2.240865654	2.447481182
O	-2.323299477	-0.461946496	4.151373337
H	2.460910635	-1.204685134	-2.505604647
H	1.610666779	0.461388180	-4.106869039

**Tabelle II.3:** Kartesische Koordinaten der geometrieoptimierten Struktur von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{Ph}})]$  (**32**).

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo	0.48868	-0.11707	0.02685	C	-0.73061	2.71999	5.30552
C	-0.01942	1.85491	-0.12426	C	0.16506	3.73379	4.94466
O	-0.25633	2.98084	-0.21980	C	0.98010	3.57701	3.82132
P	0.10531	-0.36844	-2.32614	C	0.89417	2.41380	3.05005
N	-1.72751	-0.66873	-0.01648	C	0.56408	-1.39325	3.54265
P	-0.04475	-0.11924	2.36562	C	1.49357	-1.07995	4.54591
N	-1.74642	-0.52879	2.31333	C	2.02606	-2.08956	5.35255
C	-0.00046	1.39476	3.40527	C	1.63416	-3.41815	5.16703
N	-1.59743	-0.77109	-2.34528	C	0.70945	-3.73672	4.16645
C	-2.42890	-0.75312	1.13973	C	0.18224	-2.73171	3.35442
C	-2.35451	-0.87575	-1.19946	C	0.24096	1.05679	-3.47584
C	-3.72210	-1.19850	-1.26303	C	1.26674	1.98398	-3.23837
C	-4.43321	-1.29589	-0.06989	C	1.44029	3.07697	-4.09174
C	-3.79922	-1.07178	1.14897	C	0.58102	3.26046	-5.17827
H	-2.27711	-0.67513	3.16561	C	-0.44971	2.34406	-5.41535
H	-2.06096	-1.04586	-3.20499	C	-0.61466	1.24385	-4.57158
C	-0.80700	1.55344	4.54355	C	0.76835	-1.74529	-3.34880
C	1.69266	-1.52648	-4.38108	H	2.96694	-2.42675	-5.87294
C	2.24730	-2.60879	-5.07048	H	2.31587	-4.76060	-5.27989
C	1.88187	-3.91598	-4.73888	H	0.67606	-5.16072	-3.44073
C	0.96121	-4.14031	-3.70908	H	-0.29441	-3.24345	-2.20061
C	0.41198	-3.06249	-3.01414	H	1.92470	1.84654	-2.37741
H	-1.49465	0.75992	4.84885	H	2.24301	3.79273	-3.89789

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H	-1.36659	2.83900	6.18657	H	0.70994	4.12097	-5.83977
H	0.22583	4.64645	5.54298	H	-1.12611	2.48769	-6.26198
H	1.68157	4.36482	3.53621	H	-1.41928	0.53202	-4.77236
H	1.52306	2.28870	2.16641	H	-4.20352	-1.35821	-2.22858
H	1.80260	-0.04372	4.69852	C	1.12833	-2.05196	0.15532
H	2.74979	-1.83466	6.13112	O	1.52700	-3.13359	0.22233
H	2.05095	-4.20598	5.79941	C	2.37969	0.45774	0.05439
H	0.40366	-4.77469	4.01284	O	3.47895	0.83933	0.06259
H	-0.52681	-2.98645	2.56329	H	-5.49750	-1.54306	-0.09079
H	1.98033	-0.50782	-4.64893	H	-4.34104	-1.13304	2.09363

# III. PUBLIKATIONEN, TAGUNGSBEITRÄGE UND LEBENS LAUF

## III.1. Publikationen

1. C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek  
*„Molybdenum Complexes Supported by Mixed NHC/Phosphine Ligands: Activation of N<sub>2</sub> and Reaction With P(OMe)<sub>3</sub> to the First Meta-Phosphite Complex“*  
*Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1130-1137.
2. N. Stucke, F. Tuczek  
*„Rechts vor Links: Magnetische Zirkulardichroismus Spektroskopie“*  
*GIT Labor Fachzeitschrift* **2015**, 59, 28-31.
3. N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek  
*„Synthetic Nitrogen Fixation with Mononuclear Molybdenum(0) Phosphine Complexes: Occupying the trans-Position of Coordinated N<sub>2</sub>“*  
*Top. Organomet. Chem.* **2017**, 60, 113-152.
4. N. Stucke, B. M. Flöser, T. Weyrich, F. Tuczek  
*„Catalytic Ammonia Synthesis with Transition Metal Complexes: Recent Developments“*  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1337-1355.
5. A. Schlimm<sup>#</sup>, N. Stucke<sup>#</sup>, B. M. Flöser, T. Rusch, J. Krahmer, C. Näther, T. Strunskus, O. Magnussen, F. Tuczek (<sup>#</sup> geteilte Erstautorenschaft)  
*„Influence of a Metallic Substrate on the Small Molecule Activation Mediated by a Surface Adsorbed Complex“*  
*Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 10732-10744.
6. N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek  
*„Molybdenum Complexes Supported by PN<sup>3</sup>P Pincer Ligands: Synthesis, Characterization and Application to Synthetic Nitrogen Fixation“*  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 10.1002/ejic.201801194.
7. N. Stucke, C. Näther, F. Tuczek  
*„Crystal structure of [{FeCl<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-PC<sup>H</sup>P)<sub>2</sub>] (PC<sup>H</sup>P = 1,3-bis(2-diphenylphosphanylethyl)-3H-imidazol-1-ium) with an unknown solvent“*  
*Acta. Cryst.* **2018**, E74, 1686-1690.

## III.2. Tagungsbeiträge

1. **GDCh-Weihnachtskolloquium, Vortrag** (in Vertretung für Dr. C. Gradert):  
*„N-Heterocyclische Carbene in der molybdänbasierten synthetischen Stickstofffixierung: Synthetische, spektroskopische und theoretische Untersuchungen“*  
Kiel, 2014.
2. **11. Koordinationschemie-Tagung, Poster**  
*„Magnetic Circular Dichroism Spectra of Molybdenum(V) Complexes: Electronic Structure and Spectroscopic Properties of  $[Mo(O)Cl_3(dppe)]$  and  $[Mo(O)I_3(dppe)]$ “*  
Paderborn, 2015.
3. **Abschluss Symposium des Internationalen Graduiertenkolleg 1422, Poster**  
*„Magnetic Circular Dichroism Spectra of Molybdenum(V) Complexes: Electronic Structure and Spectroscopic Properties of  $[Mo(O)Cl_3(dppe)]$  and  $[Mo(O)I_3(dppe)]$ “*  
Göttingen, 2015.
4. **13. Koordinationschemie-Tagung, Poster**  
*„Molybdenum Dinitrogen Complexes Coordinated by Multidentate Phosphine and Mixed Phosphine/NHC Ligands: Synthetic and Spectroscopic Studies“*  
Potsdam, 2017.
5. **14. Koordinationschemie-Tagung, Vortrag**  
*„Ein Molybdän(0)-Tricarbonylkomplex auf Au(111): Der Einfluss eines metallischen Substrats auf die Aktivierung kleiner Moleküle“*  
Heidelberg, 2018.
6. **AC-Kolloquium des Anorganischen Instituts der CAU Kiel, Vortrag**  
*„Modellsysteme für die Stickstofffixierung basierend auf Pincerliganden: Spektroskopische Untersuchungen in Lösung und auf Oberflächen“*  
Kiel, 2018.
7. **International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018), Poster**  
*„Molybdenum(0) Complexes Coordinated by  $PN^3P$  Pincer Ligands: Small Molecule Activation in Solution and on Surface“*  
Sendai, Japan, 2018.

## III.3. Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

Name: Nadja Stucke

Geburtsdatum: 16.05.1990

Staatsangehörigkeit: deutsch

### SCHULAUSBILDUNG

1996-2000 Brüder-Grimm-Schule, Rellingen

2000-2009 Johannes-Brahms-Schule, Pinneberg

### HOCHSCHULSTUDIUM

10/2009-10/2012 Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel zum Thema:  
*Synthese und Charakterisierung eines Phospholan-Tripodliganden für die synthetische Stickstofffixierung*

10/2012-7/2014 Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel zum Thema:  
*Elektronische Struktur und spektroskopische Eigenschaften von Molybdän(V)-Komplexen*

### PROMOTION

9/2014-11/2018 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel zum Thema:  
*Modellsysteme für die Stickstofffixierung basierend auf Pincerliganden: Spektroskopische Untersuchungen in Lösung und auf Oberflächen*



## IV. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, Nadja Stucke, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Modellsysteme für die Stickstofffixierung basierend auf Pincerliganden: Spektroskopische Untersuchungen in Lösung und auf Oberflächen“ ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten, Konzepte und Aussagen sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen, und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. veröffentlicht. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den

M. Sc. Nadja Stucke





# DANKSAGUNG

Zu allererst bedanke ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit, an diesen spannenden, herausfordernden und interessanten Themen zu forschen. Vielen Dank für die vielen fachlichen Diskussionen, das Interesse an meiner Forschung, die wertvollen Anregungen und für das in mich gesetzte Vertrauen. Ich habe viel gelernt in den letzten Jahren und es hat mir sehr viel Spaß gemacht, im Rahmen der Stickstofffixierung zu forschen!

Herrn Prof. Dr. Christian Näther danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das Lösen der Kristallstrukturen sowie für die Hilfe bei der Erstellung und sehr schnellen Fertigstellung der *Acta Cryst. E*-Publikation.

Für die Messungen der zahlreichen NMR-Spektren verschiedener diamagnetischer, paramagnetischer, stabiler und instabiler Substanzen danke ich Dr. Jan Krahmer und Helga Ofterdinger. Dr. Jan Krahmer danke ich außerdem für die Hilfe bei den elektrochemischen Experimenten.

Ein großes Dankeschön geht auch an Frau Stephanie Pehlke und Frau Jaqueline Pick für die Aufnahme der (F)IR- und Raman-Spektren und für die Messungen der zahlreichen Elementar- und Halogenidanalysen. Frau Jeß danke ich sehr für die Messungen der Einkristallstrukturen.

Bei Alexander Schlimm bedanke ich mich für die Aufnahme und Auswertung der XPS- und NEXAFS-Daten im Rahmen der „Möwe“. Wir haben die Möwe in kürzester Zeit zum Fliegen gebracht und es hat sehr viel Spaß gemacht, gemeinsam an diesem Projekt zu arbeiten. *Apropos Möwe... Mö wie noch een?* Auch die gemeinsame Planung des Koordinationschemie-Treffens 2016 in Kiel zusammen mit euch, Alexander Schlimm und Jessica Hamann, mit all den dazugehörigen Erlebnissen bleibt unvergessen!

Bedanken möchte ich mich auch bei Benedikt M. Flöser, der mit theoretischen Berechnungen zum Erfolg der „Möwe“ beigetragen hat. Ein Dank geht auch an Talina Rusch für die tollen STM-Aufnahmen und für die Auswertung derselbigen.

Dem gesamten Arbeitskreis, insbesondere der Stickstofffixierung, danke ich für die gemeinsame Zeit. Ich hatte das Glück, in einem tollen Arbeitskreis zu arbeiten, in dem fachliche Diskussionen, lustige Mittagspausen, super Tagungsreisen und das alljährliche, legendäre Sehlendorf-Werwolfspiel nicht fehlen durften. Besonders die Teilnahme an diversen Koordinationschemie-Treffen mit Michaela Klaß, Jessica Hamann bzw. Ramona Jurgeleit und Alexander Schlimm und die unglaubliche Reise nach Japan zur ICC2018 mit Benjamin Herzigkeit bleiben in Erinnerung.



Ich bedanke mich ganz herzlich bei meinen Korrekturlesern: Sven Olaf Schmidt, Mathias Theede, Alexander Schlimm, Ramona Jurgeleit, Benedikt M. Flöser, Dr. Tobias Engesser, Dr. Jan Krahmer und Renate Schmidt. Vielen Dank für eure Zeit, die ihr für mich geopfert habt.

Meiner Laborpartnerin, vor allem aber Freundin, Mareike Pfeil danke ich für die letzten Jahre im Labor und außerhalb der Uni. Wir hatten eine tolle Zeit mit Höhen und Tiefen, vielen Gesprächen und ganz viel Spaß. Ich freue mich auf viele weitere Jahre!

Extreme Situationen schweißen zusammen und so haben sich im Laufe der letzten vier Jahre Freundschaften entwickelt, die hoffentlich auch in Zukunft Bestand haben werden. Ich danke euch, Mareike Pfeil, Jessica Hamann, Michaela Klaß und Ramona Jurgeleit für die tolle gemeinsame Zeit und dass neben dem Laboralltag Zeit für schöne und lustige Unternehmungen blieb.

Ein großer Dank geht auch an meine beste Freundin Katharina Kolbe, die mich durch die lange Unizeit stets begleitet und alles miterlebt hat. Vielen Dank für die Auszeiten und die Erlebnisse, die wir bis jetzt miteinander teilen durften. So soll es bleiben!

Mathias Theede danke ich ebenfalls für seine Freundschaft, sein offenes Ohr, die vielen Gespräche und die Zeit, die wir als Freundschaftsfreunde mit Sven verbringen. #krasserKorrekturleser

Ich kann nicht in Worte fassen, wie viel ich meiner Familie zu verdanken habe. Ich danke euch, Mama, Papa, Mirjam und Familie, Hannelore und Hermann Oppenheim für einfach alles! Ihr wart immer für mich da und habt meinen Weg bis hierhin begleitet. Ihr seid unglaublich und ich habe großes Glück, dass ich so eine Familie habe.

Das Beste kommt zum Schluss... So möchte ich mich bei meinem Freund, Verlobten und Fast-Ehemann Sven Olaf Schmidt bedanken! Du hast mich während der Zeit meiner Doktorarbeit immer begleitet und unterstützt, hast Misserfolge und Erfolge im Labor mit mir durchlebt und immer an mich geglaubt. Ich freue mich auf unsere Zukunft, **du bist der Beste!** Danke für alles. Pödel<sup>2</sup>.