

**Synthese von Mo(0)-Komplexen mit  
pentadentaten tetrapodalen  
Phosphinliganden  
für die Stickstofffixierung**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der  
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
vorgelegt von  
Svea Dommaschk geb. Hinrichsen

Kiel 2016



---

Referent: Prof. Dr. F. Tuzek  
Coreferent: Prof. Dr. W. Bensch  
Tag der mündlichen Prüfung: 05.10.2016  
Zum Druck genehmigt:

---

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin



---

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

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



---

*„Wer sich Steine zurechtlegen kann,  
über die er stolpert, hat Erfolg in  
den Naturwissenschaften.“*

Erwin Chargaff (1905-2002)

östr.-amerik. Biochemiker u. Schriftsteller



---

# Kurzdarstellung

Das Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung, welches die Bindung, Aktivierung und Umwandlung des chemisch inerten Distickstoff-Moleküls an Übergangsmetallkomplexen beschreibt, fasziniert und beschäftigt Chemiker aller Welt seit vielen Jahrzehnten. Gerade in den letzten Jahren wurden auf diesem Forschungsgebiet enorme Fortschritte bezüglich der katalytischen Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak erzielt. Jedoch war eine vollständige Aufklärung des mechanistischen Szenarios bisher nicht möglich. Gerade in Hinblick auf diesen Aspekt ist die Synthese eines *single-site* Katalysators von größtem Interesse, da hierbei Reaktionen nur an einer einzigen Koordinationsstelle auftreten können, was die Charakterisierung gebildeter Zwischenstufen erleichtert. Das erste Modellsystem für die synthetische Stickstofffixierung stellt der Chatt-Zyklus dar. Dieser wird allerdings durch unerwünschte Nebenreaktionen in seiner katalytischen Fähigkeit limitiert. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Chatt-ähnliches System entwickelt werden, welches diese Reaktionen effektiv unterdrückt und zu einer erhöhten Stabilität des Katalysators führt. Hierfür wurde eine Syntheseroute für einen pentadentaten tetrapodalen (pentaPod) Phosphinliganden entwickelt, welcher formal als eine Fusion aus einem Trident- und einem Tripod-Liganden angesehen werden kann. In diesem Zusammenhang beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit mit der Synthese tridentater Liganden, welche anschließend an Molybdän koordiniert und zu Distickstoffkomplexen umgesetzt werden. Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Koordination von Tripodliganden, welche auf den sterisch wenig anspruchsvollen Phosphindonoren Diethyl- und Dimethylphosphin basieren. Hierbei stand im Vordergrund, geeignete Reaktionsbedingungen zur Einführung dieser Gruppen in ein tripodales Grundgerüst zu finden und den Einfluss auf die Aktivierung des Distickstoffliganden zu untersuchen. Im dritten Teil wird dann schließlich die Synthese und Koordination von pentaPod-Liganden vorgestellt, deren Architektur in dieser Form bisher nicht bekannt war. Hierbei konnte der erste Mono-Distickstoffkomplex mit einem pentaPod-Liganden erhalten werden, der zudem die stärkste Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden zeigt, die bisher für Mo-Komplexe mit einer Pentaphosphinumgebung gefunden wurde. Erste Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> mit diesem Komplex werden in Teil 4 vorgestellt.



---

# Abstract

The area of synthetic nitrogen fixation which involves the bonding, activation and conversion of the chemical inert  $N_2$  molecule has fascinated chemists all over the world for the last decades. Especially in the last years enormous successes regarding the catalytic conversion of dinitrogen to ammonia have been achieved. However, not all mechanistic details are known today. With respect to this, single site catalysts are of high interest because the activation is provided by only one binding site of the metal complex. The first mechanistic scenario of synthetic nitrogen fixation is represented by the Chatt cycle. Regretfully, its catalytic activity is limited due to side reactions. The scope of this work is the synthesis of a Chatt-like system preventing these reactions and providing enhanced stability. Therefore, a pentadentate tetrapodal (pentaPod) phosphine ligand has been synthesized which can be formally assigned as a fusion of a tridentate and a tripodal ligand. In this context, the first part of this thesis involves the synthesis of tridentate ligands which can be further functionalized due to a secondary phosphine group. Coordination to molybdenum has been explored. The second part of the thesis describes the synthesis and coordination of tripod ligands which are terminated by diethyl- and dimethylphosphine groups. Finding the right reaction conditions to introduce these groups into a tripod backbone as well as the influence on the activation of dinitrogen are in the focus of these investigations. Finally, in the third part pentaPod ligands are presented possessing a completely novel ligand architecture. Herein, the first monodinitrogen complex with such a ligand is shown. This Mo(0)-complex exhibits the lowest NN-stretch ever found for comparable systems. First reactivity studies and catalytic runs regarding the conversion of  $N_2$  to  $NH_3$  are presented in part 4.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Biologische Stickstofffixierung . . . . .	3
2.1.1. Die Nitrogenase . . . . .	3
2.1.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor . . . . .	4
2.1.3. Der Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung . . . . .	5
2.2. Industrielle Stickstofffixierung . . . . .	9
2.3. Synthetische Stickstofffixierung . . . . .	11
2.3.1. Auf Eisen basierende Systeme . . . . .	13
2.3.2. Der Schrock-Zyklus . . . . .	14
2.3.3. Das Nishibayashi System . . . . .	16
2.3.4. Der Chatt-Zyklus . . . . .	17
<b>3. Aufgabenstellung</b>	<b>21</b>
<b>I. Synthese und Koordination von prPPHP</b>	<b>23</b>
<b>4. Der lineare tridentate prPPHP-Ligand</b>	<b>25</b>
4.1. Literaturbekannte lineare P <sub>3</sub> -Liganden und ihre Mo-N <sub>2</sub> -Komplexe . . . . .	26
4.2. Synthese von prPPHP . . . . .	28
4.3. Koordination an [MoX <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ] . . . . .	29
4.4. Monodistickstoffkomplexe mit dem prPPHP-Liganden . . . . .	32
4.4.1. [MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dmpm)] . . . . .	33
4.4.2. [MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dppm)] . . . . .	38
4.5. Vergleich mittels DFT optimierter Strukturen . . . . .	42
4.6. Umsetzung zu weiteren tridentaten Liganden . . . . .	43
4.7. Zusammenfassung Teil I . . . . .	46

<b>II. Synthese und Koordination von Tripod-Liganden</b>	<b>49</b>
<b>5. Tripodale Liganden mit Alkylphosphinen</b>	<b>51</b>
5.1. Ligandensynthese . . . . .	53
5.2. Koordination und Umsetzung zum Distickstoffkomplex . . . . .	55
5.3. DFT-Rechnungen . . . . .	62
5.4. Zusammenfassung Teil II . . . . .	63
<b>III. Synthese und Koordination von pentaPod-Liganden</b>	<b>65</b>
<b>6. Pentadentate tetrapodale Ligandensysteme</b>	<b>67</b>
6.1. Literaturbekannte pentadentate tetrapodale Ligandensysteme . . . . .	68
6.2. $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$ . . . . .	70
6.2.1. DFT-Rechnung . . . . .	71
6.2.2. Synthese . . . . .	73
6.2.3. Koordination und Umsetzung zum Distickstoffkomplex . . . . .	74
6.3. Der siliziumzentrierte pentaPod Ligand $SiP_2^{Me}PP_2^{Ph}$ . . . . .	81
6.3.1. Synthese . . . . .	82
6.3.2. Komplexierung und Umsetzung zum Distickstoffkomplex . . . . .	84
6.3.3. Reaktivität gegenüber Säuren . . . . .	87
6.4. $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$ . . . . .	89
6.4.1. Ligandensynthese . . . . .	89
6.4.2. Koordination an $[MoCl_3(thf)_3]$ . . . . .	98
6.4.3. Umsetzung zum Distickstoffkomplex . . . . .	99
6.4.4. Einkristallstruktur . . . . .	102
6.4.5. DFT-Rechnungen . . . . .	106
6.4.6. Synthese unter $^{15}N_2$ . . . . .	107
6.4.7. Reaktivität gegenüber Säuren . . . . .	109
6.4.8. Reaktion mit etherischer HCl . . . . .	116
6.4.9. Reaktion mit Trifluoressigsäure . . . . .	117
6.4.10. Reaktion mit $HAr^F$ . . . . .	117
6.5. Vergleich von $SiP_2^{Me}PP_2^{Ph}$ und $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$ . . . . .	122
6.5.1. DFT-Rechnungen . . . . .	122
6.5.2. ESR-Spektroskopie . . . . .	123
6.5.3. NMR-Spektroskopie . . . . .	125

6.5.4. Schwingungsspektroskopie . . . . .	127
6.6. Zusammenfassung Teil III . . . . .	128
<b>IV. Untersuchung der katalytischen Aktivität</b>	<b>131</b>
<b>7. Ammoniak- und Hydrazinentwicklung</b>	<b>133</b>
7.1. Methoden zur katalytischen Erzeugung von Ammoniak . . . . .	133
7.1.1. Ammoniakentwicklung nach Schrock . . . . .	134
7.1.2. Ammoniakentwicklung nach Peters . . . . .	134
7.1.3. Ammoniakentwicklung nach Nishibayashi . . . . .	135
7.2. Hydrazinnachweis . . . . .	135
7.3. Ammoniaknachweis . . . . .	137
7.4. Ergebnisse der katalytischen Testläufe . . . . .	140
7.4.1. Bestimmung der Hydrazin-Konzentration . . . . .	140
7.4.2. Bestimmung der Ammoniak-Konzentration . . . . .	141
7.5. Diskussion . . . . .	144
<b>8. Fazit und Ausblick</b>	<b>147</b>
8.1. Fazit . . . . .	147
8.2. Ausblick . . . . .	151
<b>9. Methoden</b>	<b>157</b>
9.1. Spektroskopische Methoden . . . . .	157
9.1.1. NMR-Spektroskopie . . . . .	157
9.1.2. Schwingungsspektroskopie . . . . .	157
9.2. Elementaranalysen . . . . .	158
9.3. Kristallstrukturbestimmung . . . . .	158
9.4. DFT-Rechnungen . . . . .	158
<b>10. Experimenteller Teil</b>	<b>159</b>
10.1. Verwendete Lösungsmittel . . . . .	159
10.2. Allgemeines . . . . .	159
10.3. Ligandensynthesen . . . . .	160
10.3.1. Diallylphosphinsäure ( <b>8</b> ) . . . . .	160
10.3.2. Ethyldiallylphosphinat ( <b>9</b> ) . . . . .	161
10.3.3. Ethyl-bis-(3-(diphenylphosphino)-propyl)phosphinat ( <b>10</b> ) . . . . .	162

10.3.4. prPPHP ( <b>11</b> ) . . . . .	163
10.3.5. prP <sup>i</sup> prPP ( <b>18</b> ) . . . . .	164
10.3.6. Tris(diethylphosphinomethyl)ethan (tdepme, <b>25</b> ) . . . . .	165
10.3.7. Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme, <b>26</b> ) . . . . .	165
10.3.8. 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)-2-nitropropan ( <b>35</b> ) . . . . .	166
10.3.9. 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)propan ( <b>36</b> ) . . . . .	167
10.3.10. 2-(Chloromethyl)propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin) ( <b>38</b> ) . . . . .	167
10.3.11. HP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> ( <b>40</b> ) . . . . .	168
10.3.12. MeP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> ( <b>39</b> ) . . . . .	170
10.3.13. SiP <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> ( <b>46</b> ) . . . . .	171
10.3.14. Me(PEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl ( <b>54</b> ) . . . . .	172
10.3.15. Me(PMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl ( <b>55</b> ) . . . . .	173
10.3.16. (Hydroxy(hydroxymethyl)propansäuremethylester ( <b>61</b> ) . . . . .	174
10.3.17. OTfOTfOMe ( <b>62</b> ) . . . . .	174
10.3.18. Bis(fluoromethyl)propansäuremethylester ( <b>63</b> ) . . . . .	175
10.3.19. (3-Methyloxetan)methylmethansulfonat ( <b>65</b> ) . . . . .	176
10.3.20. Bis(diethylphosphinomethyl)(hydroxymethyl)ethan ( <b>66</b> ) . . . . .	176
10.3.21. 2-(Chloromethyl)-2-methylpropan-1,3-diol ( <b>67</b> ) . . . . .	177
10.3.22. 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan-1-ol ( <b>69</b> ) . . . . .	177
10.3.23. ClClIMs ( <b>70</b> ) . . . . .	178
10.3.24. MeClClOTf ( <b>71</b> ) . . . . .	179
10.3.25. MeClClprPPP ( <b>73</b> ) . . . . .	180
10.3.26. P <sup>Me</sup> <sub>2</sub> PP <sup>Ph</sup> <sub>2</sub> ( <b>74</b> ) . . . . .	181
10.3.27. 1,1,1-Tris(methyltriflato)ethan ( <b>81</b> ) . . . . .	183
10.4. Komplexsynthesen . . . . .	184
10.4.1. [MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> ] . . . . .	184
10.4.2. [MoCl <sub>3</sub> (prPPHP)] ( <b>12</b> ) . . . . .	185
10.4.3. [MoI <sub>3</sub> (prPPHP)] ( <b>13</b> ) . . . . .	185
10.4.4. [MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dmpm)] ( <b>17</b> ) . . . . .	186
10.4.5. [MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dppm)] ( <b>16</b> ) . . . . .	186
10.4.6. [MoCl <sub>3</sub> (prP <sup>ipr</sup> P)] ( <b>19</b> ) . . . . .	187
10.4.7. [MoN <sub>2</sub> (prP <sup>ipr</sup> P)(dppm)] ( <b>20</b> ) . . . . .	188
10.4.8. [MoI <sub>3</sub> (tdepme)] ( <b>27</b> ) . . . . .	189
10.4.9. [MoN <sub>2</sub> (tdepme)(dppm)] ( <b>31</b> ) . . . . .	189
10.4.10. [MoI <sub>3</sub> (tdmpme)] ( <b>29</b> ) . . . . .	190

10.4.11.[MoN <sub>2</sub> (tdmpme)(dppm)] ( <b>32</b> ) . . . . .	191
10.4.12.[MoCl <sub>3</sub> (SiP <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>47</b> ) . . . . .	192
10.4.13.[MoN <sub>2</sub> (SiP <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>49</b> ) . . . . .	192
10.4.14.[MoCl <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>41</b> ) . . . . .	193
10.4.15.[MoN <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>42</b> ) . . . . .	194
10.4.16.[MoCl <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>75</b> ) . . . . .	195
10.4.17.[MoN <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <b>76</b> ) . . . . .	195
10.4.18.[Mo <sup>15</sup> N <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] ( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> - <b>76</b> ) . . . . .	196
10.4.19.[Mo <sup>15</sup> NNH <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )]X <sub>2</sub> (X= BAr <sup>F</sup> , OTf) ( <b>79</b> ) . . . . .	197
<b>11. Anhang</b>	<b>199</b>
11.1. Publikationen und Tagungsbeiträge . . . . .	199
11.1.1. Publikationen . . . . .	199
11.1.2. Tagungsbeiträge . . . . .	200
11.2. Kristalldaten . . . . .	201
11.2.1. [MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dmpm)] . . . . .	201
11.2.2. [MoN <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )] . . . . .	207
11.3. Lebenslauf . . . . .	215
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>217</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>218</b>



# 1. Einleitung

Stickstoff ist ein Element, welches auf unserem Planeten allgegenwärtig ist. Neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff stellt es eines der wichtigsten Elemente in allem Organischen dar.<sup>[1]</sup> Allein unsere Atmosphäre besteht zu etwa 78 Vol.-% aus molekularem Stickstoff.<sup>[2]</sup> In dieser Form ist er allerdings nicht bioverfügbar und muss erst in eine verwertbare Spezies überführt werden.<sup>[3]</sup> Dieses ist ein hochenergetischer Prozess, da es sich bei Distickstoff aufgrund seiner Dreifachbindung und der damit verbundenen sehr hohen Bindungsdissoziationsenergie von 945 kJ/mol um ein inertes Molekül handelt.<sup>[2]</sup>

Nichtsdestotrotz kommt dem Stickstoff eine essentielle Bedeutung für das Leben zu, ist er doch Bestandteil sämtlicher Aminosäuren (und damit auch aller Proteine), der Nucleobasen, aus denen die DNA und RNA aufgebaut sind, des Chlorophylls und vieler weiterer Substanzklassen.<sup>[1, 4]</sup> Lebewesen können ihn in Form von Nitraten, Ammoniumverbindungen oder anderer reduzierter Stickstoffspezies aufnehmen. Fehlen diese im Boden, so können Pflanzen nicht wachsen und gehen ein. Deswegen sind Stickstoffverbindungen nicht nur biologisch von großer Bedeutung, sondern auch für die Industrie immens wichtig. Besonders in der Düngemittelproduktion spielen sie eine große Rolle. Um das große Stickstoffvorkommen in der Luft nutzen zu können, muss der Stickstoff *fixiert* werden. Hierfür gibt es grundlegend vier Möglichkeiten: die biologische,<sup>[5, 6]</sup> die industrielle,<sup>[7]</sup> die abiotische<sup>[8]</sup> und die synthetische Stickstofffixierung.<sup>[3, 9]</sup> Hierbei fallen die beiden erstgenannten mit jeweils schätzungsweise  $10^8$  Tonnen produziertem Ammoniak pro Jahr ins Gewicht.<sup>[2, 10]</sup> Die abiotische Stickstofffixierung beschreibt die Umwandlung von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft zu Stickoxiden. Dieser Vorgang findet bei Gewittern durch Blitze und durch Verbrennungsprozesse (z.B. in Vulkanen oder durch industrielle Verbrennung) statt, spielt jedoch nur eine untergeordnete Rolle und wird daher im Folgenden nicht diskutiert.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Biologische Stickstofffixierung

Es gibt nur wenige Lebewesen, die in der Lage sind, Stickstoff zu fixieren. Hierzu gehören frei lebende Bakterien wie *Azotobacter* oder Cyanobakterien und mit Pflanzen symbiotisch lebende Mikroorganismen, wie z.B. Knöllchenbakterien (Rhizobien).<sup>[11]</sup> Diese wandeln  $N_2$  in Ammoniak um, was den ersten Schritt des biologischen Stickstoffkreislaufs darstellt. Da Pflanzen als Nährstoff am besten Nitrate aufnehmen können, wird der Ammoniak von im Boden lebenden Bakterien wie z.B. *Pseudomonas* unter aeroben Bedingungen nitrifiziert. Dieses erfolgt über einen zweistufigen Prozess, bei dem als Zwischenprodukte Hydroxylamin und Nitrit gebildet werden. Das Nitrat kann dann von den Pflanzen assimiliert werden. Menschen und Tiere nehmen diese Nährstoffe über die Nahrung auf, wobei die ausgeschiedenen Stoffe von Destruenten wieder zu Ammonium umgewandelt werden. Der Kreislauf schließt sich mit dem Prozess der Denitrifikation, wobei aus Nitrat wieder  $N_2$  gebildet wird.

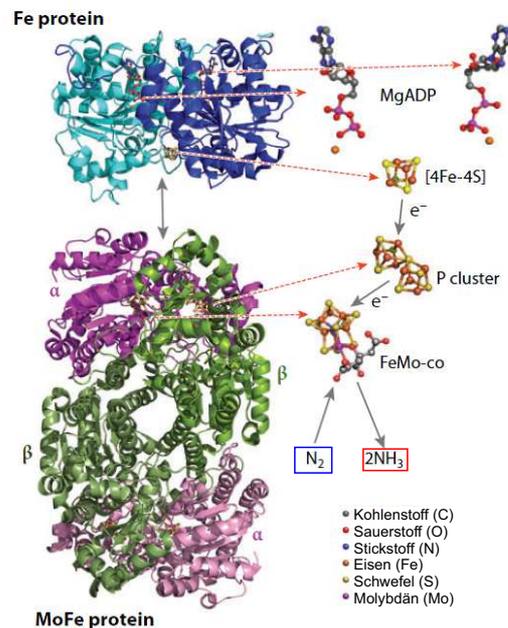
Für den essentiellen Prozess der Stickstofffixierung bedienen sich Mikroorganismen eines speziellen Enzyms - der Nitrogenase.

#### 2.1.1. Die Nitrogenase

Die Nitrogenase ist in der Lage, unter milden Bedingungen die Reduktion von  $N_2$  zu Ammoniak zu katalysieren. Dieses läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:<sup>[5, 12]</sup>



Zur Bildung von zwei Äquivalenten  $NH_3$  werden 8 Protonen und Elektronen sowie 16 Äquivalente Adenosintriphosphat (ATP) benötigt. Auch hier wird der hohe Energieaufwand der Reaktion deutlich. Betrachtet man vergleichsweise die Fixierung von  $CO_2$ , so werden lediglich drei Äquivalente ATP zur Aktivierung benötigt.<sup>[13]</sup>

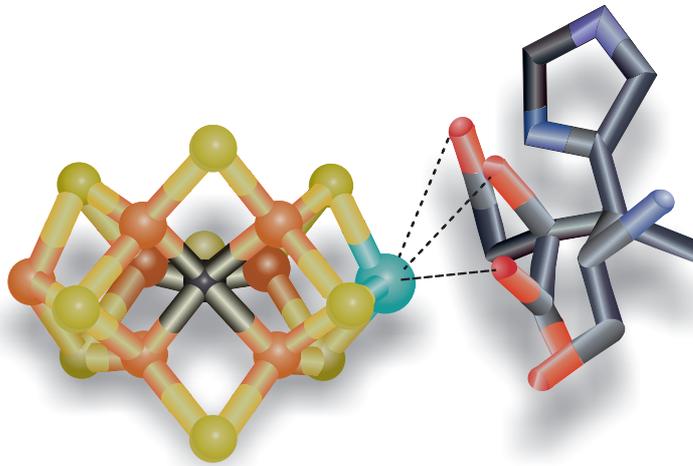


**Abbildung 2.1.** Die Nitrogenase besteht aus dem Fe-Protein (blau und türkis) und dem MoFe-Protein (lila und grün).<sup>[5]</sup>

Die Nitrogenase besteht aus zwei Metalloproteinen, dem Eisenprotein (auch Dinitrogenase-Reduktase genannt) und dem Molybdän-Eisenprotein (MoFe, auch Dinitrogenase genannt). Das Eisenprotein stellt unter Hydrolyse von MgATP Elektronen bereit. Es ist aus zwei identischen Untereinheiten aufgebaut ( $\gamma_2$ -Homodimer), die über einen Eisen-Schwefel-Cluster miteinander verbrückt sind. Das MoFe-Protein ist ein  $\alpha_2 - \beta_2$ -Heterotetramer, dessen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten jeweils über einen Fe<sub>8</sub>S<sub>7</sub>-Cluster, den sogenannten P-Cluster, miteinander verbunden sind. Dieses Protein enthält auch das aktive Zentrum der Nitrogenase, den Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco). Im Laufe der Katalyse assoziiert das Fe-Protein an das MoFe-Protein, wobei ein Elektron mithilfe der Eisen-Schwefel-Cluster auf das MoFe-Protein übertragen wird. Anschließend dissoziiert das Fe-Protein wieder und ein neues Elektron wird durch Hydrolyse von MgATP gebildet. Die Elektronen werden im MoFe-Protein auf den FeMoco übertragen und dort akkumuliert.

### 2.1.2. Der Eisen-Molybdän-Cofaktor

Der FeMoco stellt im Enzym die Stelle dar, wo das Substrat (N<sub>2</sub>) gebunden und reduziert wird. Er besteht aus einem [Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>] und einem [Fe<sub>3</sub>MoS<sub>3</sub>]-Cluster, die über ein

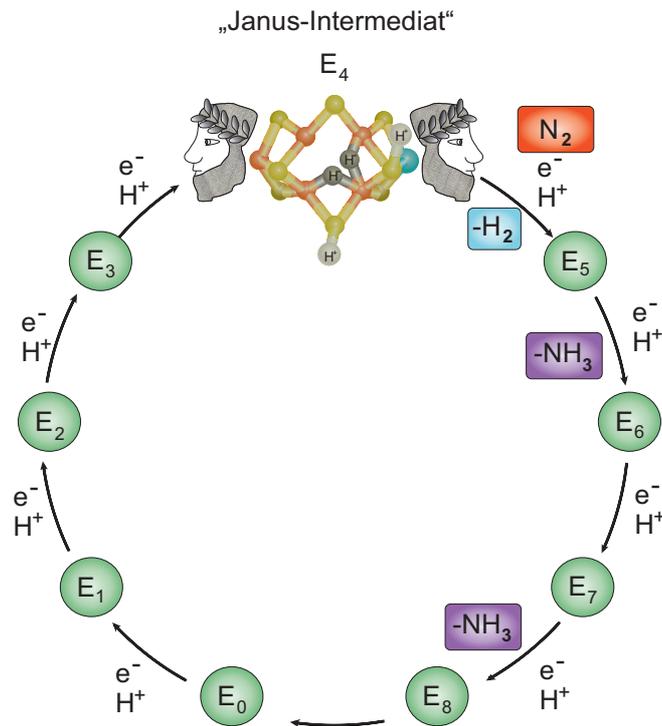


**Abbildung 2.2.** Der FeMoco ist das aktive Zentrum der Nitrogenase. Ein  $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ - und ein  $[\text{Fe}_3\text{MoS}_3]$ -Cluster sind über ein Carbid verknüpft. Weiterhin ist ein *R*-Homocitrat an das Molybdän gebunden (rechts). Eisen ist in orange, Schwefel in gelb, Kohlenstoff in schwarz, Sauerstoff in rot, Stickstoff in blau und Molybdän in türkis dargestellt.<sup>[9]</sup>

Kohlenstoffatom eckenverknüpft sind (s. Abb. 2.2). Die Verbindung erfolgt zudem über drei  $\mu$ -Sulfido-Brücken. Weiterhin ist an das Molybdän ein *R*-Homocitrat gebunden. Bei dem zentralen Atom war lange Zeit nicht klar, ob es sich um ein N-, O-, oder C-Atom handelt. Erst im Jahr 2011 konnte durch hochauflösende Kristallstrukturanalyse, ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) Spektroskopie und valence-to-core Röntgenemissionsspektroskopie die Identität eindeutig geklärt werden.<sup>[14, 15]</sup> Die Verbrückung erfolgt somit über ein Carbid ( $\text{C}^{4-}$ ), welches sehr speziell ist und nur äußerst selten in natürlichen Prozessen gefunden werden kann. Kürzlich wurde aufgeklärt, wie das Carbid in die Nitrogenase gelangt,<sup>[16]</sup> jedoch ist die Rolle desselben für die Stickstoffreduktion noch unklar.

### 2.1.3. Der Mechanismus der biologischen Stickstofffixierung

Bereits in den 1970er und 1980er Jahren führten Thorneley und Lowe intensive kinetische Studien an der Nitrogenase durch.<sup>[12, 17]</sup> Hierbei stellten sie das Lowe-Thorneley Modell auf, welches von neun Intermediaten ausgeht ( $\text{E}_n$ ). Das Kernintermediat stellt hierbei  $\text{E}_4$ , das sogenannte „Janus-Intermediat“, dar. Es ist nach dem römischen Gott Janus benannt, der zwei verschiedene Gesichter besitzt, wobei eines in die Vergangenheit und eines in die Zukunft blickt.<sup>[18]</sup> Schaut man ausgehend von dem Janus-Intermediat



**Abbildung 2.3.** Kinetische Untersuchungen der Stickstofffixierung an der Nitrogenase haben zu neun Intermediaten ( $E_0$ - $E_8$ ) geführt. Hierbei spielt das Janus-Intermediat ( $E_4$ ) eine zentrale Rolle. Zur besseren Übersicht wurde das Zentrum des Eisen-Molybdän-Cofaktors weggelassen.

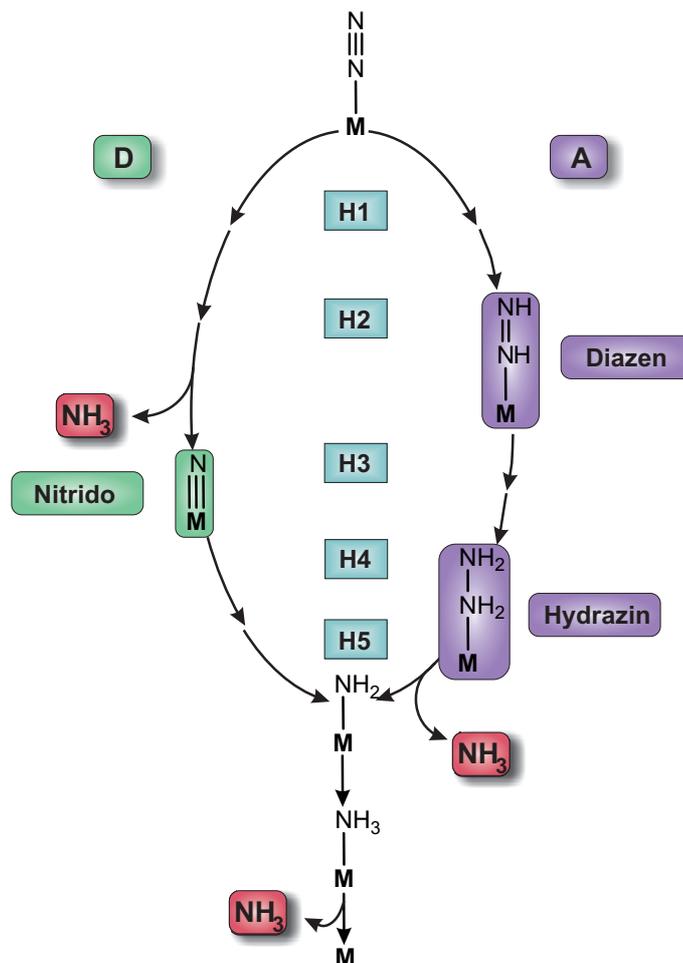
zurück, so haben sich bereits die Hälfte der zur Stickstofffixierung benötigten Elektronen und Protonen, nämlich jeweils vier, angesammelt, bevor der Distickstoff überhaupt koordiniert ist. Schaut man hingegen nach vorne, so stellt  $E_4$  das Intermediat dar, bei dem die Stickstoffumwandlung beginnt, da es hier zur Anlagerung des  $N_2$ -Substrates kommt. Mittels ENDOR- (Electron Nuclear Double Resonance) Spektroskopie konnte die Struktur von  $E_4$  geklärt werden und damit auch die zentrale Rolle, die Hydride für den Mechanismus der Stickstofffixierung spielen.<sup>[18]</sup>

Die Reduktionsäquivalente werden in Form von verbrückenden  $[\text{Fe-H-Fe}]$  Hydriden im  $\text{FeMoco}$  akkumuliert, wobei die Hydride einen gemeinsamen Eckpunkt in Form des  $\text{Fe}_6$ -Atoms haben. Verbrückende Hydride haben gegenüber terminal gebundenen den Vorteil, dass sie weniger Affinität gegenüber Protonierungen besitzen und somit die Reaktion zu Wasserstoff unterdrückt wird. Allerdings nimmt auch die Reaktivität mit dem Substrat ab.<sup>[19, 20]</sup> Dieses legt die Vermutung nahe, dass sich der  $\text{FeMoco}$  bei der Anlagerung von  $N_2$  umlagern muss, um eine Reaktion zu ermöglichen.<sup>[19]</sup> Hierbei werden die verbrückenden Hydride in terminale Hydride überführt, welche dann in einer reduktiven Elimi-

nierung Wasserstoff bilden. Dieser Ansatz stellt eine gute Erklärung dar, warum pro katalytischem Durchlauf ein Äquivalent  $\text{H}_2$  gebildet wird. Interessant ist auch, dass der FeMoco trotz seiner acht Metallzentren lediglich zwei Oxidationsstufen durchläuft.<sup>[21]</sup>

Prinzipiell sind zwei verschiedene Reaktionskaskaden für die Umwandlung von gebundenem  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  denkbar: der distale (D) oder der alternierende (A) Mechanismus (Abb. 2.4). Bei dem distalen Mechanismus wird erst sukzessive das terminale Stickstoffatom protoniert, bis es nach der Zugabe des dritten Reduktionsäquivalentes zur ersten Abspaltung eines Ammoniak-Moleküls kommt. Erst danach wird der zweite gebundene Stickstoff protoniert, bis es schließlich zur Generierung eines weiteren  $\text{NH}_3$ -Moleküls kommt. Dieser Mechanismus ist von auf Molybdän basierenden, einkernigen Übergangsmetallkomplex-Modellsystemen wie dem Chatt- (s. Abschnitt 2.3.4) oder dem Schrock-Zyklus (s. Abschnitt 2.3.2) bekannt und deutet somit darauf hin, dass die  $\text{N}_2$ -Reduktion auch im FeMoco am Molybdänzentrum abläuft.<sup>[22, 23]</sup>

Der alternierende Mechanismus geht hingegen von einer abwechselnden Protonierung der beiden Stickstoffatome aus, so dass als Zwischenstufen  $\text{HN}=\text{NH}$  (Diazen) und  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  (Hydrazin) gebildet werden. Hierbei kommt es erst nach der Zugabe von fünf Reduktionsäquivalenten zur Abspaltung des ersten Ammoniak-Moleküls. Dieser Mechanismus ist für die  $\text{N}_2$ -Bindung an einem Eisenatom begünstigt. Es war lange Zeit unklar, welcher der beiden Mechanismen für die Stickstofffixierung an der Nitrogenase abläuft, besonders, da keine eisenhaltigen Modellkomplexe bekannt waren. Erst kürzlich haben die Arbeitsgruppen um PETERS und HOLLAND auf Eisen basierende Modellkomplexe entwickelt, die in der Lage sind,  $\text{N}_2$  in  $\text{NH}_3$  umzuwandeln.<sup>[24–27]</sup> Zudem ist es durch sogenanntes „freeze-quenching“ gelungen, vier Intermediate der Nitrogenase abzufangen und zu untersuchen.<sup>[28, 29]</sup> In Kombination mit der Tatsache, dass  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{N}_2\text{H}_2$  als Substrate von der Nitrogenase zu Ammoniak reduziert werden, lassen diese auf einen alternierenden Reaktionsmechanismus schließen.<sup>[30]</sup> Zudem konnte durch Substitutionsreaktionen nachgewiesen werden, dass der Distickstoff höchstwahrscheinlich am Fe6-Atom bindet.<sup>[29, 31, 32]</sup>



**Abbildung 2.4.** Theoretisch sind zwei Mechanismen für die Umsetzung von  $N_2$  zu  $NH_3$  denkbar: der distale (D, grün) und der alternierende (A, violett). Die charakteristischen Intermediate sind dargestellt.

## 2.2. Industrielle Stickstofffixierung

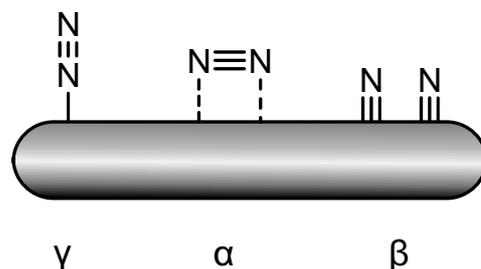
Industriell wird Stickstoff im großen Maßstab über das Haber-Bosch-Verfahren fixiert. Hierbei wird Ammoniak direkt aus den Elementen  $H_2$  und  $N_2$  nach folgender Reaktionsgleichung gebildet:



Das Verfahren verläuft unter hohen Temperaturen (400-500 °C) und hohen Drücken (200-300 bar) an einem heterogenen  $Fe_3O_4$ -Katalysator. Nach dem *Prinzip von Le Chatelier* begünstigen eine Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung des Produktes.<sup>[2]</sup> Da jedoch die Dreifachbindung des  $N_2$ -Moleküls eine extrem hohe Aktivierungsbarriere besitzt und der Katalysator erst bei 400 °C optimal arbeitet, müssen dementsprechend hohe Temperaturen verwendet werden. Die Ausbeute des Prozesses liegt bei etwa 17 %. Da nicht umgesetzte Edukte dem Kreislauf wieder zugeführt werden können, ist das Verfahren trotzdem sehr effizient.

Der gewonnene Ammoniak dient hierbei im Ostwald-Verfahren als Ausgangsstoff für Salpetersäure,<sup>[33]</sup> welche als Grundlage für die Düngemittelproduktion eingesetzt wird. Hierfür werden ca. 88 % des produzierten Ammoniaks verwendet.<sup>[34]</sup> Zudem besitzt er als Sprengstoff, meistens in Form von Salpeter ( $KNO_3$ ), militärische Bedeutung. Die Wichtigkeit dieser Reaktion schlägt sich auch in den Produktionsmengen nieder; so werden im Jahr ca. 180 Millionen Tonnen Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren gewonnen (Stand 2014: 176.300.000 t)<sup>[34]</sup>. Zudem werden rund 1.4 % des Weltenergiebedarfs aufgewendet, um den benötigten Wasserstoff aus Erdgas über Steamreforming zu gewinnen.<sup>[35]</sup> Ohne die Entwicklung dieses Verfahrens wäre es unmöglich, den Stickstoffbedarf der kultivierten Pflanzen und somit die Ernährung der Weltbevölkerung zu gewährleisten.

So ist es verständlich, dass im Zusammenhang mit dem Haber-Bosch-Prozess drei Nobelpreise vergeben wurden. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde das Verfahren von Fritz Haber entwickelt und später gemeinsam mit Carl Bosch in den industriellen Maßstab übertragen. Haber erhielt für seine Leistungen 1918 den Nobelpreis für Chemie,<sup>[36]</sup> Bosch bekam ihn 1931 gemeinsam mit Friedrich Bergius für seine „Verdienste um die Entdeckung und Entwicklung der chemischen Hochdruckverfahren“.<sup>[37]</sup> Weiterhin spielt



**Abbildung 2.5.** Distickstoff wird terminal koordiniert ( $\gamma$ -Zustand), die N-N-Streckschwingung liegt bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ ; Beide Stickstoffatome treten in Wechselwirkung mit der Oberfläche, es kommt zu einer signifikanten Abschwächung der N-N-Streckschwingung auf  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -Zustand); Vollständige Dissoziation führt zum stark gebundenen Oberflächennitrid ( $\beta$ -Zustand).<sup>[40]</sup>

der Katalysator eine extrem wichtige Rolle, da ohne ihn eine Reaktion nicht möglich wäre. Dieser wurde maßgeblich von Alwin Mittasch mitentwickelt und wird bis heute noch in nahezu unveränderter Form verwendet. Es handelt sich um einen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysator, der mit geringen Mengen  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  promotiert ist. Mit der Reaktion von Wasserstoff und Stickstoff an der Oberfläche des heterogenen Katalysators haben sich ERTL *et al.* eingehend beschäftigt.<sup>[38–40]</sup> Für seinen Beitrag zum theoretischen Verständnis der während des Haber-Bosch-Verfahrens ablaufenden Prozesse erhielt Gerhard Ertl den Nobelpreis für Chemie im Jahre 2007.<sup>[41]</sup>

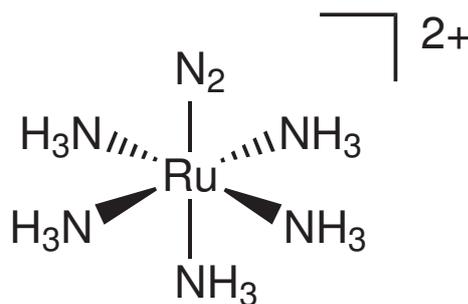
Der erste und auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die dissoziative Chemisorption von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ . Durch Adsorption an der Oberfläche wird die N-N-Streckschwingungsfrequenz erheblich reduziert (von  $2331\text{ cm}^{-1}$  in freiem  $\text{N}_2$  auf ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Frequenzerniedrigung deutet auf die Schwächung der NN-Dreifachbindung hin. Außerdem neigt sich die Molekülachse in Richtung der Oberfläche, sodass eine Wechselwirkung mit beiden N-Atomen auftritt ( $\alpha$ -Zustand) (s. Abb 2.5). Ausgehend von diesem Zustand wird nur noch sehr wenig Energie benötigt, um eine vollständige Dissoziation herbeizuführen. Der Stickstoff liegt dann als Oberflächennitrid vor ( $\beta$ -Zustand), das formal als eine Art Eisenkomplex betrachtet werden kann. Anschließend findet eine sukzessive Anlagerung von adsorbiertem Wasserstoff ( $\text{H}_{ad}$ ) an adsorbiertem Distickstoff ( $\text{N}_{ad}$ ) statt, bis schließlich im letzten Schritt  $\text{NH}_3$  desorbiert.

Die Rolle des elektronischen Promoters wurde durch Aufbringen von Submonolagen Kalium auf eine Eisenoberfläche untersucht. Dabei fand Ertl heraus, dass adsorbierte  $\text{K}^+$ -Ionen zu einer Erhöhung der Stabilität des  $\alpha$ -Zustandes durch  $\pi$ -Rückbindung führen.

Dieses hat auch eine Erhöhung des Haftkoeffizienten und der Adsorptionsenergie zur Folge.<sup>[42]</sup>

### 2.3. Synthetische Stickstofffixierung

Das Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung wurde 1965 gegründet, als es ALLEN und SENOFF gelang, den ersten Distickstoffkomplex,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  (s. Abb. 2.6), zu synthetisieren.<sup>[43]</sup> Dieser lieferte einen Anhaltspunkt dafür, dass es möglich sein könnte, Stickstoff an einem Metallzentrum unter milden Bedingungen zu fixieren. Der Distickstoffligand ist hierbei end-on terminal koordiniert.



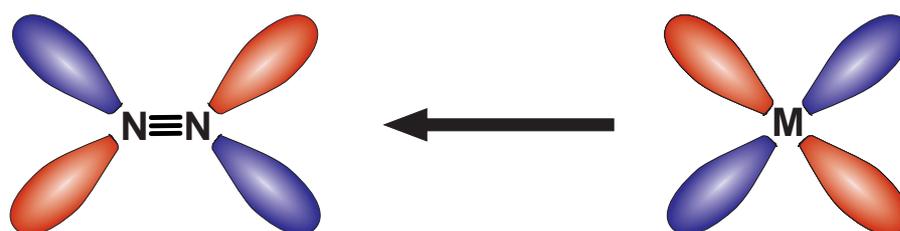
**Abbildung 2.6.** Der erste Komplex mit einem Distickstoffliganden wurde 1965 von ALLEN und SENOFF synthetisiert.<sup>[43]</sup>

Um einen N<sub>2</sub>-Liganden für Protonierungsreaktionen zugänglich zu machen, muss er *aktiviert* werden. Eine N<sub>2</sub> Aktivierung ist gleichbedeutend mit einer Schwächung der Dreifachbindung. Durch Koordination an ein Metallzentrum kommt es zu einer Änderung der Elektronenverteilung zwischen den Ligandatomen. Das Maß der Aktivierung hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab und wird stark von der Natur des zum N<sub>2</sub> *trans*-ständigen Liganden beeinflusst. Bei der Koordination an ein Metallzentrum kommt es zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Hinbindung (Ligand  $\rightarrow$  Metall) und einer  $\pi$ -Rückbindung (Metall  $\rightarrow$  Ligand) (s. Abb. 2.7). Handelt es sich bei dem Liganden um einen starken  $\pi$ -Akzeptor, so zieht er Elektronendichte vom Metallzentrum ab, was sich negativ auf die Aktivierung auswirkt, aber zu einer stärkeren Koordination führt. Ein starker  $\sigma$ -Donor verschiebt Elektronendichte zum Metallzentrum, weist aber einen sehr starken *trans*-Effekt auf. Dieser führt dazu, dass sich der Mo-N<sub>2</sub> Bindungsabstand verlängert und somit eine schlechtere Überlappung der Orbitale vorliegt, was ebenfalls eine Abschwächung der Ak-

**$\sigma$ -Hinbindung (Ligand  $\rightarrow$  Metall)**



**$\pi$ -Rückbindung (Metall  $\rightarrow$  Ligand)**



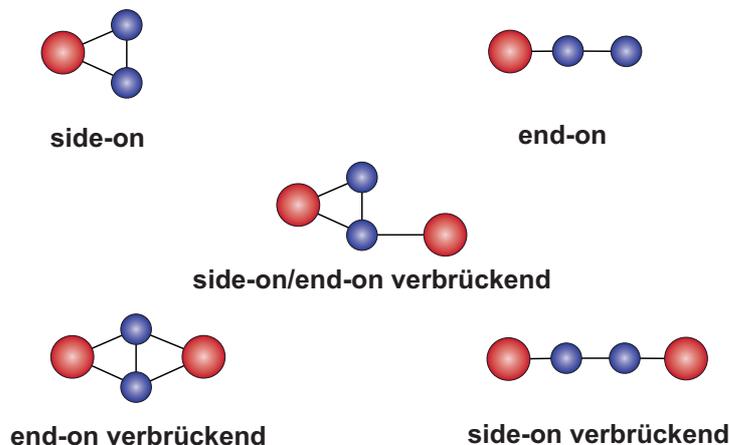
**Abbildung 2.7.** Für die Schwächung der N-N-Dreifachbindung eines Distickstoffliganden in Übergangsmetallkomplexen spielen sowohl die  $\sigma$ -Hin- (oben) als auch die  $\pi$ -Rückbindung (unten) eine Rolle.

tivierung zur Folge hat. Ein idealer *trans*-Ligand besitzt somit schwache bis mittelstarke  $\sigma$ -Donor- und schwache  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften.

Der Distickstoffligand kann nicht nur end-on terminal (wie bei  $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ , Abb. 2.6) an ein Metallzentrum koordinieren (s. Abb. 2.8). Eine weitere Möglichkeit ist der side-on terminale Koordinationsmodus, bei dem der  $\text{N}_2$ -Ligand über beide Stickstoffatome an ein Metallzentrum gebunden ist. Auch eine Verbrückung zweier Metallzentren über einen Distickstoffliganden ist möglich. Hierbei kann die Koordination ebenfalls end-on oder side-on erfolgen. Außerdem ist eine Mischform möglich, bei der ein Metallzentrum end-on und das andere side-on von dem verbrückenden Liganden koordiniert ist. Der Koordinationsmodus hat direkten Einfluss auf die Aktivierung des Distickstoffliganden. So ist der end-on terminal gebundene Stickstoff am schwächsten aktiviert, während die verbrückten Systeme die stärkste Aktivierung aufweisen.

Das Maß der Aktivierung lässt sich am einfachsten mittels der Schwingungsspektroskopie quantifizieren. Während freier Distickstoff eine Streckschwingungsfrequenz von  $2331\text{ cm}^{-1}$  besitzt,<sup>[2]</sup> beträgt diese in moderat aktivierten Übergangsmetallkomplexen zwischen ca.  $2100$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[44]</sup>

Das Konzept einen Übergangsmetallkomplex herzustellen, der in der Lage ist, als Modellsystem für die Nitrogenase zu fungieren und somit bei Raumtemperatur und Normal-



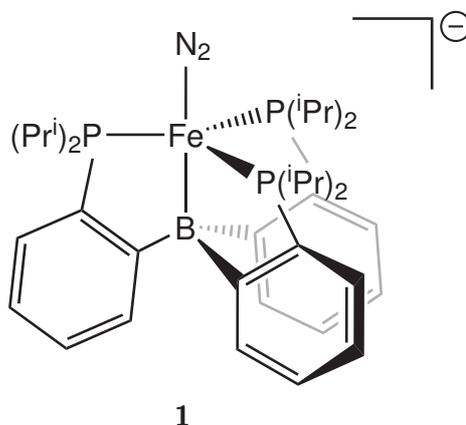
**Abbildung 2.8.** Distickstoff (blau) kann in verschiedenen Bindungsmodi an ein oder zwei Metallzentren (rot) koordinieren. So kann der  $N_2$ -Ligand side-on oder end-on gebunden werden oder zwei Metallzentren verbrücken.

druck Stickstoff zu fixieren, fasziniert Chemiker aller Welt nun seit fast fünf Jahrzehnten und stellt immernoch eines der herausforderndsten Gebiete der Komplexchemie dar. Einige der einflussreichsten Systeme, die in diesem Zusammenhang entwickelt wurden, sollen im Folgenden vorgestellt werden.

### 2.3.1. Auf Eisen basierende Systeme

In der Nitrogenase läuft die katalytische Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak vermutlich an einem der Eisenatome ab. Zudem wird ein alternierender Mechanismus postuliert. Vor diesem Hintergrund sind auf Eisen basierende Modellsysteme sehr interessant, um weitere Informationen über mögliche Intermediate zu erhalten. Bis vor Kurzem existierte noch kein Eisenkomplex, der in der Lage war, diese anspruchsvolle Reaktion zu katalysieren. Die Arbeitsgruppen um HOLLAND und PETERS beschäftigen sich schon seit einigen Jahren mit der Entwicklung eines solchen Systems.<sup>[24–27]</sup> Schließlich gelang es PETERS *et al.* kürzlich, einen Eisenkomplex zu entwickeln, der eine genauso gute Katalyseaktivität zeigt wie der Molybdän-Komplex von NISHIBAYASHI.<sup>[45]</sup>

Bei  $-78\text{ °C}$  konnten unter Verwendung von  $HAr^F$  ( $HAr^F = [H(OEt_2)_2][B((3,5-(CF_3)_2)-C_6H_3)_4]$ ) als Säure und  $KC_8$  als Elektronenquelle 64 Äquivalente Ammoniak erhalten werden. Dieses ist besonders für ein Eisen-System bemerkenswert, da diese zumeist deutlich

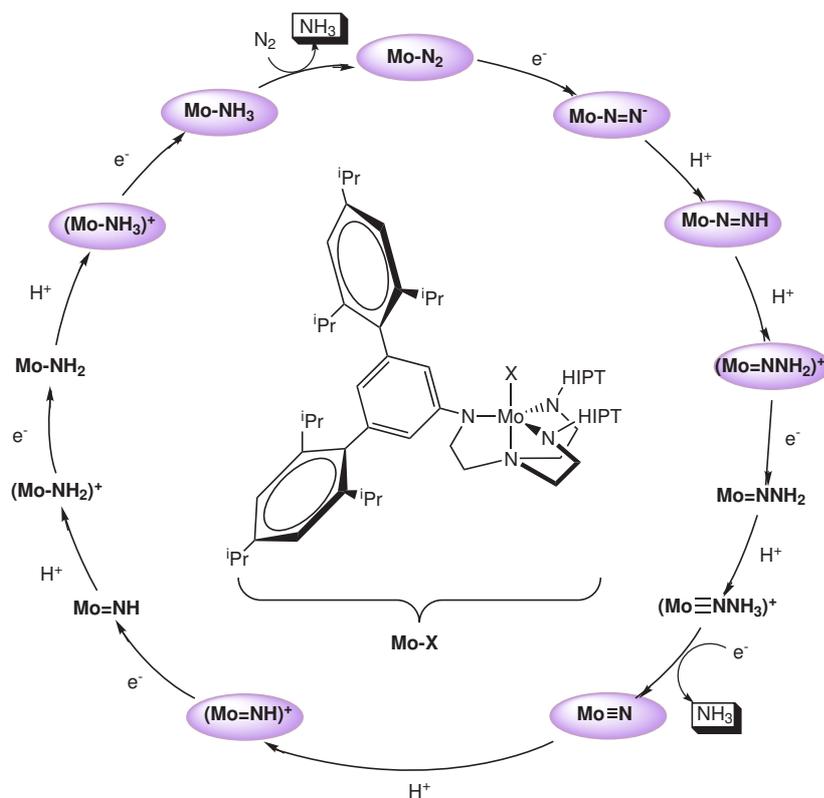


**Abbildung 2.9.** Der Komplex  $P_3B^{Fe}$  (1) von PETERS *et al.* generiert unter Zugabe von  $HAr^F$  und  $KC_8$  64 Äquivalente  $NH_3$ .<sup>[45]</sup>

schwächere Aktivierungen des Distickstoffliganden aufzeigen als vergleichbare Molybdän-Komplexe. Der  $P_3B$ -Ligand erzeugt eine trigonal-pyramidale Komplexgeometrie, welche essentiell für die katalytische Aktivität ist. Es konnten einige Intermediate charakterisiert werden, was interessante Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zulässt: hierbei handelt es sich nicht wie erwartet um einen streng alternierend verlaufenden Prozess. Vielmehr scheint es sich um einen Hybriden aus einem distalen und einem alternierenden Mechanismus zu handeln, da sowohl ein Hydrazido-Komplex, welcher ein typisches Intermediat des distalen Reaktionpfades darstellt, als auch ein Hydrazidium-Komplex, ein Intermediat des alternierenden Reaktionpfades, gefunden wurden.

### 2.3.2. Der Schrock-Zyklus

Der Schrock-Zyklus stellt das erste System dar, welches überstöchiometrisch Ammoniak aus Distickstoff generieren kann.<sup>[23]</sup> Hierfür wird ein speziell designer Komplex verwendet -  $[MoN_2(HIPTN_3N)]$  (HIPT = Hexaisopropylterphenyl). Der Komplex weist eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Durch die sterisch sehr anspruchsvollen HIPT-Gruppen wird eine Dimerisierung durch end-on verbrückenden Distickstoff effektiv verhindert. Zudem entsteht eine Art Bindungstasche, so dass das Molybdänzentrum sowie das  $N_\alpha$ -Atom abgeschirmt sind.<sup>[46]</sup> Die Isopropylgruppen erlauben jedoch durch ihre Drehbarkeit eine Anpassung der Tasche an die verschiedenen Intermediate. Hierbei werden Mo-Oxidationsstufen von +III bis +VI durchlaufen. Unter Zugabe von Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und Lutidinium- $BAr^F$  ( $Ar^F = 3,5-$

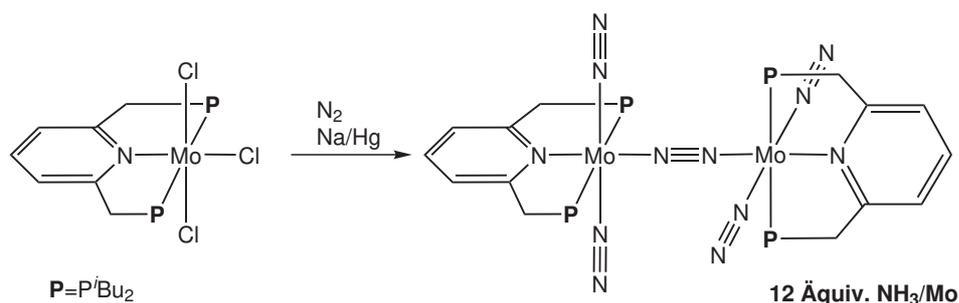


**Abbildung 2.10.** Der Komplex  $[\text{MoN}_2(\text{HIPTN}_3\text{N})]_3^-$  ist der erste Katalysator, der überstöchiometrisch Distickstoff zu Ammoniak umsetzen kann. Hierbei werden im Schrockzyklus verschiedene Intermediate durchlaufen, von denen einige bereits nachgewiesen und isoliert werden konnten (lila unterlegt).<sup>[23]</sup>

$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) als Protonenquelle konnten so in 4 theoretischen Umläufen mit einer Ausbeute von 66% (bezogen auf die Reduktionsäquivalente) 8 Äquivalente  $\text{NH}_3$  pro Molybdänzentrum erzeugt werden. Dabei konnten acht Zwischenstufen isoliert und charakterisiert werden.<sup>[47]</sup> Basierend hierauf wurde ein Katalysezyklus entwickelt, der in Abb. 2.10 gezeigt ist.<sup>[23]</sup> Es konnte nachgewiesen werden, dass das System einem distalen Katalysemechanismus folgt. Das System reagiert sehr empfindlich auf Änderungen der Ligandenumgebung, des Lösungsmittels, der Stöchiometrie der beteiligten Reaktanden und des  $\text{N}_2$ -Partialdruckes. Trotz zahlreicher Versuche war es SCHROCK *et al.* nicht möglich, eine Erhöhung der TON oder der Ammoniakausbeute zu erzielen.<sup>[46][48–50]</sup> Dieses liegt unter anderem daran, dass der Amid-Stickstoff protoniert werden kann und der Komplex dadurch zerstört wird.

### 2.3.3. Das Nishibayashi System

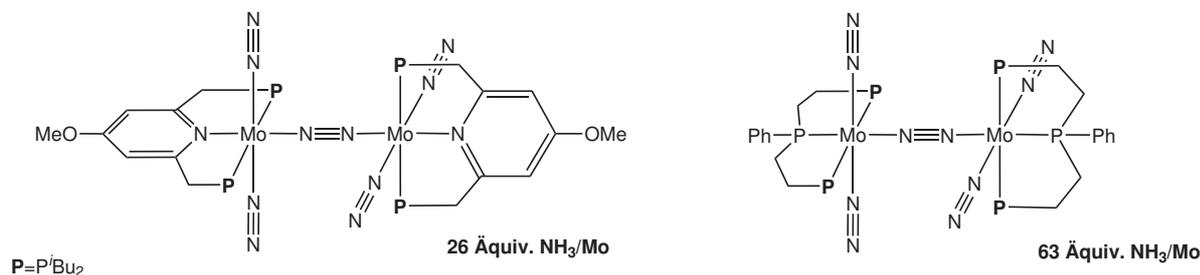
Das neueste System, welches katalytisch  $\text{NH}_3$  generiert, wurde im Jahr 2011 von NISHIBAYASHI *et al.* synthetisiert<sup>[51]</sup> und seitdem stetig modifiziert und weiterentwickelt.<sup>[52–56]</sup> Es handelt sich hierbei um einen binuklearen Molybdän-Bisdistickstoffkomplex, welcher einen Pincer-Liganden beinhaltet und zudem *end-on* über einen Distickstoffliganden verbrückt ist (s. Abb. 2.11).



**Abbildung 2.11.** Das System von NISHIBAYASHI *et al.* basiert auf einem PNP-Pincer-Liganden. Dieser kann durch eine Na/Hg-Reduktion zu einem binuklearen  $\mu\text{-N}_2$ -verbrückten Molybdän-Distickstoff-Komplex umgesetzt werden.<sup>[51]</sup>

Die Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI testete diverse Bedingungen zur katalytischen Generierung von Ammoniak. Hierbei wurden die Protonenquelle und das Reduktionsmittel variiert. Die besten Ergebnisse für das in Abb. 2.11 gezeigte Stammsystem lieferte die Kombination von Decamethylcobaltocen und Lutidiniumtriflat; hierbei konnten ca. 12 Äquivalente Ammoniak pro Molybdän-Atom detektiert werden.<sup>[51]</sup> Eine weitere Verbesserung konnte durch eine Substitution am Pyridin-Grundgerüst erzielt werden. Hier zeigte die Einführung einer Methoxygruppe in *para*-Position den stärksten positiven Effekt: die Ammoniak-Ausbeute konnte auf 26 Äquivalente  $\text{NH}_3$  pro Molybdän-Zentrum gesteigert werden.<sup>[52]</sup>

Vor Kurzem hat die Arbeitsgruppe ein ähnliches System entwickelt, welches jedoch nicht auf einem PNP-Pincer- sondern einem PPP-Liganden basiert (s. Abb. 2.12).<sup>[56]</sup> Unter Verwendung dieses Katalysators, Decamethylcobaltocen als Reduktionsmittel und Collidiniumtriflat als Protonenquelle konnten 63 Äquivalente Ammoniak pro Molybdän generiert werden. Somit stellt dieses System den bisher effizientesten Katalysator in der synthetischen Stickstofffixierung dar. Allerdings gibt es bisher wenig Einsicht in den mechanistischen Ablauf der Ammoniakentwicklung mit diesem System. Zudem handelt es sich, anders als z.B. bei dem Schrock-System, nicht um einen „single-site“-Katalysator.



**Abbildung 2.12.** 4-MeO-Substitution des Pyridin-Grundgerüsts führt zu einer Erhöhung der Ammoniakausbeute auf 26 Äquivalente pro Mo, Verwendung des PPP-Liganden sogar auf 63 Äquivalente.<sup>[52, 56]</sup>

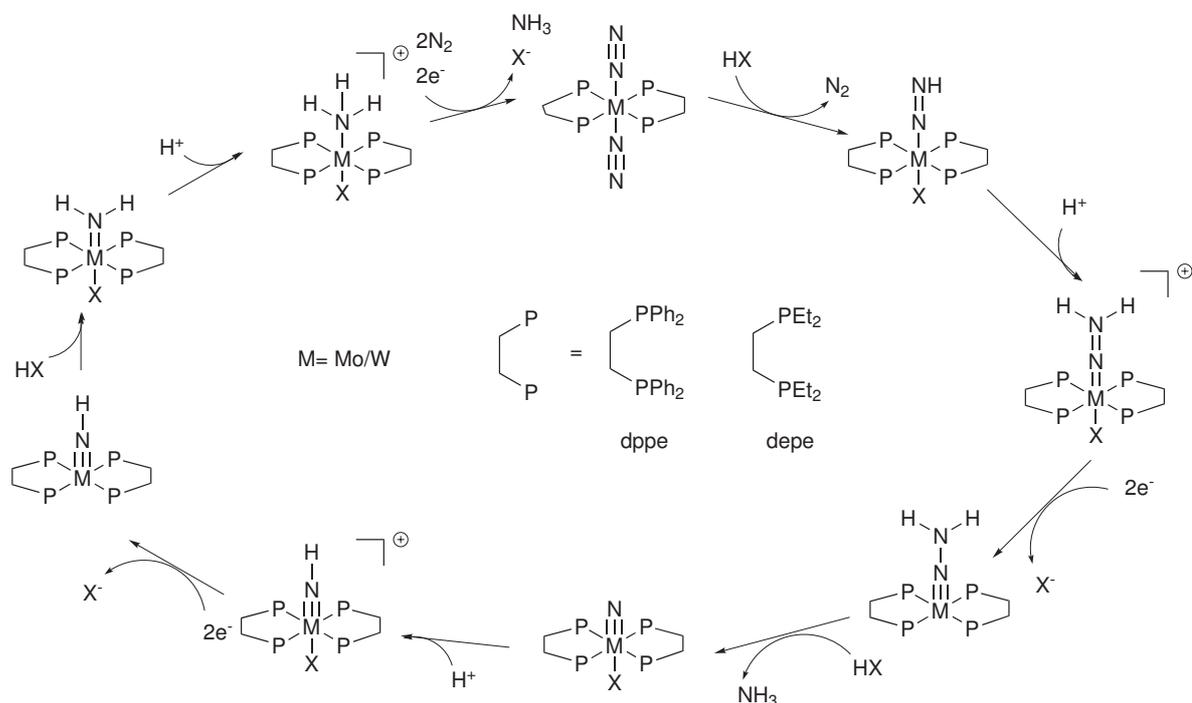
Es sind fünf Distickstoffmoleküle gebunden, an denen chemische Reaktionen ablaufen können.

### 2.3.4. Der Chatt-Zyklus

Der Chatt-Zyklus basiert auf einem Molybdän(0)- oder Wolfram(0)-*trans*-Bis(distickstoff)komplex, welcher zwei bidentate Phosphinliganden trägt (s. Abb. 2.13).<sup>[22]</sup> Hierbei werden *depe* (Bis(diethylphosphino)ethan) und *dppe* (Bis(diphenylphosphino)ethan) verwendet. Unter Zugabe einer Mineralsäure tauscht einer der beiden Distickstoffliganden gegen das Säureanion aus, während der andere in einen Diazenido-Liganden überführt wird. In Folge weiterer Protonierungs- und Reduktionsschritte werden der Hydrazido-, Nitrido-, Imido-, Amido- und Amminokomplex, welcher reaktiv durch Koordination eines  $N_2$ -Liganden wieder in den Ausgangskomplex überführt werden kann, als Zwischenstufen durchlaufen. Hierbei werden pro Zyklus durch Zugabe von 6 Elektronen und Protonen zwei Äquivalente Ammoniak erzeugt. Das Metallzentrum durchläuft Oxidationsstufen von 0 bis +IV. Bis zur Bildung des Nitrido-Komplexes, wo das erste Mal Ammoniak abgespalten wird, ist der Zyklus durch Isolation diverser Intermediate gut untersucht. Die zweite Hälfte hingegen beinhaltet sehr kurzlebige und instabile Zwischenstufen, sodass eine Isolation bisher nicht möglich war.

Es war CHATT *et al.* möglich, unter Verwendung von Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäuren eine stöchiometrische Generierung von Ammoniak zu erzielen.<sup>[22]</sup> Die erste zyklische Erzeugung von  $NH_3$  aus  $N_2$  mit einem Chatt-System gelang Pickett und Talarmin 1985.<sup>[57]</sup> Hierbei setzten sie *trans*- $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) zum entsprechenden Hydrazido(2-)-Kation *trans*- $[W(NNH_2)TsO(dppe)_2]^+$  um.

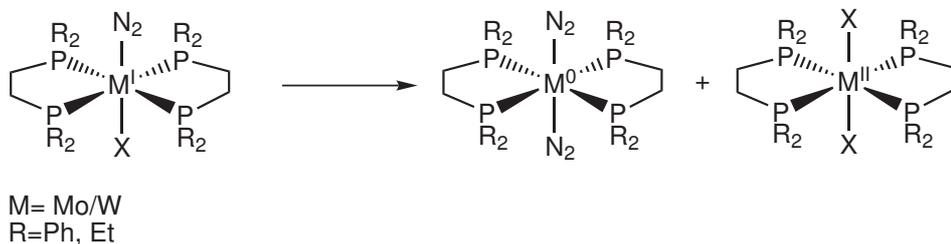
### 2.3. Synthetische Stickstofffixierung



**Abbildung 2.13.** Im Chatt-Zyklus werden durch alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte zwei Äquivalente  $NH_3$  generiert.<sup>[22]</sup>

Dieses wurde anschließend an einer Quecksilberpoelektrode ( $E_{angelegt} = -2.6$  V gegen Ferrocinium/Ferrocen) unter Freisetzung von 0.73 Äquivalenten  $NH_3$  in drei Zyklen zum Bis(distickstoff)-Komplex reduziert. Ammoniak wird also substöchiometrisch gebildet. Die bis jetzt nicht katalytisch verlaufende Reaktionsabfolge des Chatt-Zyklus stellt somit seit Jahren ein sehr anspruchsvolles Forschungsgebiet dar.<sup>[58]</sup> Ein besonderes Problem sind hierbei die möglichen Kreuzreaktionen der Intermediate untereinander. Die meisten verlaufen unter Bildung von Produkten, die selbst Teil des Zyklus und somit unproblematisch sind. Allerdings tritt z.B. bei der Rückgewinnung der Metall(0)-Stufe eine  $[M(I)X(N_2)(diphos)_2]$ -Spezies auf, die zu einer Disproportionierungsreaktion befähigt ist (s. Abb. 2.14). Hierbei wird zum einen der Bis(distickstoff)komplex gebildet, der dem Zyklus wieder zugeführt werden kann. Zum anderen entsteht aber auch eine Metall(II)-Verbindung, die zwei Säureanionen trägt und somit nicht mehr reduziert werden kann. Hierdurch kommt es in jedem Durchlauf zu einem Verlust von Katalysator.

Weiterhin verliert die Metall-Phosphin-Bindung in höheren Oxidationsstufen aufgrund des HSAB-Prinzips an Stabilität, was einen Verlust der Ligandenumgebung und damit die Zerstörung des Katalysators zur Folge hat.



**Abbildung 2.14.** Während der Rückgewinnung des Katalysators kann es zu einer Disproportionierungsreaktion kommen. Die gebildete M(II)-Stufe kann nicht mehr am Zyklus teilnehmen und führt somit zum Verlust des Katalysators.

### Strategien zur Verbesserung des Chatt-Zyklus

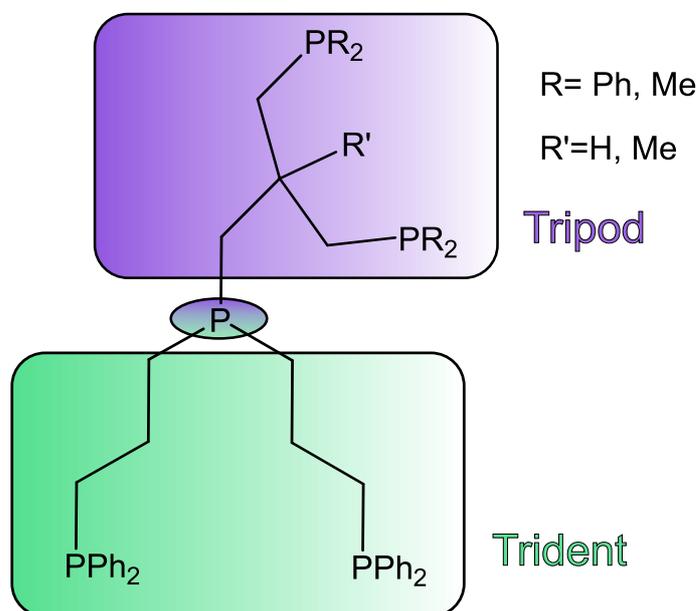
Um die Probleme des Chatt-Zyklus zu unterbinden, gibt es zwei grundlegende Ansätze:

- Die Verwendung multidentater Liganden soll zu einer höheren Stabilität des Katalysators führen.
- Die Absättigung der *trans*-Position zum N<sub>2</sub>-Liganden soll die Disproportionierungsreaktion verhindern.



### 3. Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollen beide Ansätze zur Verbesserung des Chatt-Zyklus in einem Ligandensystem vereint werden. Hierfür sollten pentadentate tetrapodale (pentaPod) Liganden synthetisiert werden. Das grundlegende Design eines pentaPod-Liganden ist in Abb. 3.1 gezeigt. Er setzt sich aus einem Tripod- und einem Trident-Teil zusammen, welche über das zentrale Alkylphosphin verknüpft sind. Da die Synthese und Koordination eines solchen Liganden bisher gänzlich unbekannt und höchst anspruchsvoll sind, sollten zunächst die Koordinationseigenschaften der beiden tridentaten Ligandbausteine separat untersucht werden. Die synthetisierten Liganden sollen an Molybdän koordiniert werden. Die dadurch erhaltenen Mo-Komplexe sollen auf ihre Fähigkeit Distickstoff zu binden und zu aktivieren untersucht werden, was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz als Katalysator im Chatt Zyklus ist.



**Abbildung 3.1.** Der grundlegende Aufbau des pentadentaten tetrapodalen Liganden besteht aus einem Trident- und einem Tripod-Teil, welche durch ein Alkylphosphin miteinander verknüpft sind.

Im Gegensatz zu den klassischen Chatt-Systemen soll die Verwendung von pentaPod Phosphin-Liganden eine möglichst große Stabilität des Katalysators erzielen. Hierbei

---

wird der Chelateffektes des fünfzähligen Liganden ausgenutzt, um den Mo-P-Bindungsbruch in hohen Metall-Oxidationsstufen zu verhindern. Die Dissoziation des *trans*-Liganden während des Katalysezyklusses soll unterbunden werden, indem das entsprechende Phosphin-Donoratom durch die in der äquatorialen Ebene befindlichen fixiert wird (sogenanntes „*Strapping*“). Dieses soll nicht nur die kritische Disproportionierungsreaktion verhindern, sondern dient zudem dazu, ein besseres Verständnis des mechanistischen Szenarios der katalytischen Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak zu erhalten. Es ist bekannt, dass der Austausch des *trans*-Donors die Katalyse beeinflusst und das Isolieren von Zwischenstufen deutlich erschwert.<sup>[59–68]</sup> Mit einem *single site* Katalysator, dessen *trans*-Donor fest an das Metallzentrum gebunden ist, sollte es möglich sein, eine Charakterisierung einzelner Intermediate des katalytischen Zyklusses zu realisieren. Der speziell für diesen Zweck designte pentaPod-Ligand soll an Molybdän koordiniert und zu einem Mo(0)-Distickstoffkomplex umgesetzt werden. Hier dient der pentaPod Ligand als *Koordinationskappe*, so dass Reaktionen lediglich an dem Distickstoffliganden ablaufen können.

Die Verwendung von Ligandsystemen, die auf Phosphindonoren basieren, bietet viele Vorteile, da diese sehr variabel sind. Es ist ein präzises „*Tuning*“ der Ligandenumgebung möglich. Je nachdem welche Reste die Phosphine tragen, weisen sie stark unterschiedliche Eigenschaften auf. So lässt sich die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorstärke recht präzise einstellen und an die gewünschten Bedingungen anpassen. Das Zusammenspiel von Elektronendonierung und sterischem Anspruch spielt hierbei eine große Rolle. TOLMAN hat eingehende Untersuchungen zur Phosphindonorstärke anhand der Aktivierung von Carbonylliganden in Nickel(0)-Komplexen durchgeführt.<sup>[69]</sup> Die stärksten  $\sigma$ -Donoren stellen Trialkylphosphine dar, welche Substituenten mit einem großen +I-Effekt tragen (z.B. PCy<sub>3</sub>, P*i*Pr<sub>3</sub>, P<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>), wohingegen die schwächsten Donoren Phosphine mit elektronenziehenden Substituenten darstellen (z.B. PPh<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). Die  $\pi$ -Akzeptorstärke verhält sich hierbei genau entgegengesetzt und sorgt unter Verlust von Aktivierung für eine festere Metall-Phosphinbindung. Somit ist es von enormer Wichtigkeit, einen Mittelweg zwischen fester Bindung und starker Aktivierung zu finden. Weiterhin muss auch der sterische Anspruch der Liganden gerade in Hinblick auf die  $\kappa^5$ -Koordination des pentaPod Liganden beachtet werden.<sup>[70]</sup> In diesem Zusammenhang sollte der synthetische Umgang mit den sterisch wenig anspruchsvollen guten  $\sigma$ -Donoren Dimethyl- und Diethylphosphin erarbeitet werden. Weiterhin sollte der Einfluss dieser Substituenten auf die Aktivierung in Molybdän-Distickstoffkomplexen evaluiert werden.

**Teil I.**

**Synthese und Koordination von  
prPPHP**

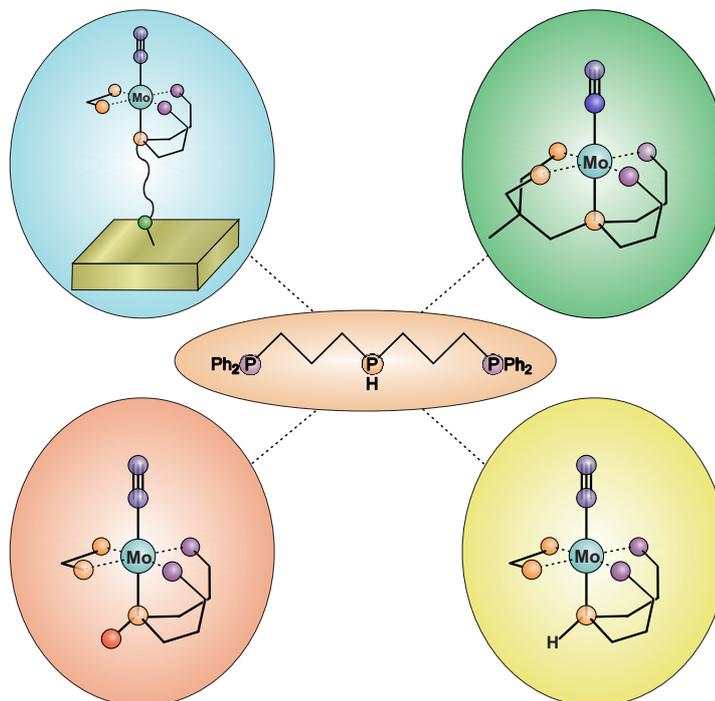


## 4. Der lineare tridentate prPPHP-Ligand

Eine wichtige Grundlage dieser Arbeit stellt der tridentate Phosphinligand Bis((3-diphenylphosphino)propyl)phosphin (prPPHP) dar. Durch das zentrale sekundäre Phosphin ist dieser für weitere Funktionalisierungen zugänglich und bietet somit ein breites Anwendungsspektrum. Eine interessante Applikation stellt die Oberflächenfixierung dar (Abb. 4.1, oben links). Funktionalisiert man den prPPHP-Liganden z.B. mit einem langkettigen Thiol, so könnte mittels dieser Ankergruppe der Ligand an einer Goldoberfläche fixiert werden. Eventuell ist dieses sogar mit einem zuvor generierten Distickstoffkomplex möglich. Hierdurch könnte der Einfluss einer Goldoberfläche auf die Aktivierung des Distickstoffliganden untersucht werden. Erste Untersuchungen zur Funktionalisierung am Komplex waren Gegenstand der Bachelorarbeit von S. Hamer<sup>[71]</sup> und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Ausgehend von prPPHP sollte es möglich sein, durch eine nukleophile Substitutionsreaktion verschiedene Alkylreste oder andere funktionelle Gruppen in das Molekül einzuführen und somit neue tridentate Liganden auf einfachem Wege mit geringem synthetischen Aufwand darzustellen (Abb. 4.1, unten links). Auf Basis dieser Liganden wäre es möglich, eine Studie durchzuführen, die den Einfluss des Substituenten auf die Bildung von Distickstoffkomplexen sowie die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden ausgehend von Elektronik und Sterik betrachtet. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch für zwei Alkylreste (Methyl- und Isopropylgruppen) untersucht (s. Abschnitt 4.6).

Weiterhin besteht die Möglichkeit, das Ligandensystem zu einem pentadentaten tetrapodalen Liganden zu erweitern (Abb. 4.1, oben rechts), welcher formal aus einem tridentaten und einem tripodalen Liganden zusammengesetzt ist. In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung von prPPHP selbst als Ligand für die synthetische Stickstofffixierung von Interesse (Abb. 4.1, unten rechts), da dieser die Grundlage der späteren pentaPod-Liganden darstellt und es somit vorteilhaft ist, die Koordinationseigenschaften zu kennen. Zudem sind bisher keine tridentaten Phosphinliganden mit einem zentralen



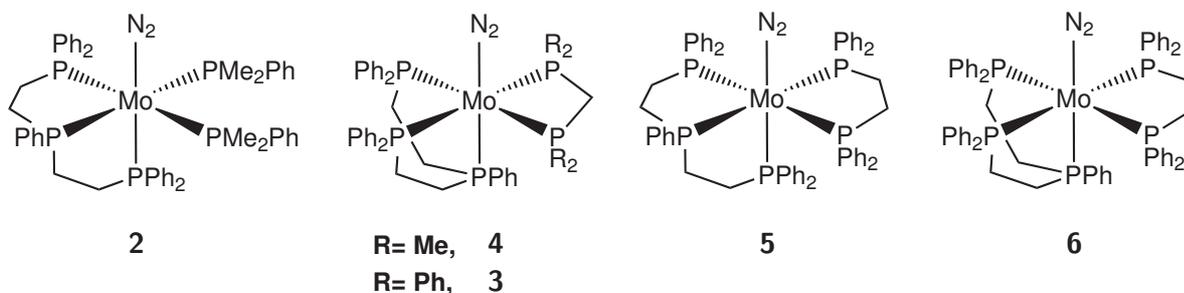
**Abbildung 4.1.** Der lineare tridentate Ligand prPPHP bietet Spielraum für verschiedene Anwendungsgebiete. Er kann selbst als Ligand für die Stickstofffixierung dienen (gelb, unten rechts) oder als Vorstufe für pentadentate Liganden verwendet werden (grün, oben rechts). Weiterhin bietet er die Möglichkeit, durch geeignete Funktionalisierung weitere tridentate Liganden zu erhalten (rot, unten links) oder an Oberflächen gebunden zu werden (blau, oben rechts).

sekundären Phosphin bekannt, sodass der Einfluss der PH-Funktion auf die Ausbildung von Distickstoffkomplexen exploriert wird.

## 4.1. Literaturbekannte tridentate Phosphinliganden und ihre Molybdän-Distickstoffkomplexe

Einer der am besten untersuchten und am häufigsten verwendeten linearen tridentaten Phosphinliganden ist Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (dpepp). Dieser wurde bereits 1962 von WATSON *et al.* synthetisiert.<sup>[72]</sup> Seither wurde die Synthese weiter verbessert<sup>[73, 74]</sup> und der Ligand an zahlreiche Metallzentren koordiniert. Interessant in Hinsicht auf diese Arbeit sind hierbei besonders die Untersuchungen von GEORGE *et al.*, die sich mit der Koordination an Molybdän sowie der Bildung von Distickstoffkomplexen mit dpepp beschäftigt haben.<sup>[75–78]</sup> Hierbei fanden sie heraus, dass sich bei einer

Natriumamalgamreduktion unter Distickstoffatmosphäre und Zugabe eines Coliganden zwei verschiedene Isomere bilden, wobei einmal das zentrale und einmal das terminale Phosphoratom *trans* zum N<sub>2</sub> Liganden steht (s. Abb. 4.2). Ob beide Isomere gebildet werden oder in welchem Verhältnis zueinander ist stark vom verwendeten Coliganden abhängig. Monodentate Phosphin-Coliganden wie Dimethylphenylphosphin (PMe<sub>2</sub>Ph) führen selektiv zu der Bildung des Isomers, bei dem sich ein terminales Phosphin *trans* zum N<sub>2</sub> befindet (**2**). Verwendung von bidentaten Phosphin-Coliganden mit einer C<sub>1</sub>-Brücke (dmpm oder dpmm) hingegen ergibt selektiv das Isomer mit der PPh-Einheit *trans* zum N<sub>2</sub> (**3** und **4**). Wird die Kohlenstoffbrücke nun von C<sub>1</sub> auf C<sub>2</sub> erweitert (z.B. dppe), können beide Isomere entstehen (**5**, **6**). Sie werden im Verhältnis 41:59 gebildet, wobei das Isomer **5** leicht bevorzugt ist.



**Abbildung 4.2.** GEORGE *et al.* untersuchten Molybdän-Distickstoffkomplexe mit dem tridentaten Liganden dpepp und verschiedenen Coliganden, wobei mehrere Isomere entstehen können. Eine Auswahl der synthetisierten Komplexe ist hier gezeigt.<sup>[77]</sup>

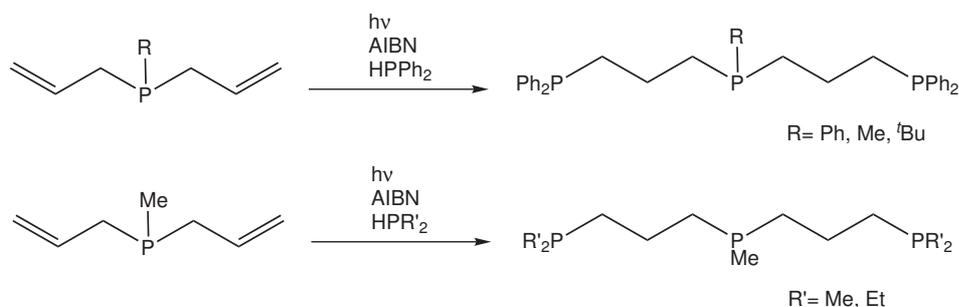
Weiterhin untersuchte die Arbeitsgruppe um GEORGE die Reaktivität der synthetisierten Distickstoffkomplexe gegenüber HCl und HBr. Hierbei zeigte sich, dass im Falle von **2** der dpepp-Ligand nur noch  $\kappa^2$  koordiniert und statt des Phosphins ein Chlorido- bzw. Bromidoligand gebunden ist. Erhitzt man den erhaltenen Komplex in THF oder Toluol, so koordiniert der dpepp-Ligand wieder vollständig und ein Monophosphin wird abgespalten. Hierbei wird ein *mer*, *syn*-Komplex erhalten. Führt man das gleiche Experiment mit **3** durch, so entsteht der Hydrido- bzw. Dihydridokomplex. Verwendet man für die Protonierung hingegen Trifluormethansulfonsäure, so kann der Hydrazido-Komplex isoliert werden. Alle erhaltenen Hydrazido-Komplexe wurden anschließend mit einem großen Überschuss an HCl bzw. HBr versetzt und auf ihre Fähigkeit Ammoniak und Hydrazin zu produzieren untersucht. Hierbei fiel auf, dass Verwendung von HCl eher zu Hydrazinentwicklung führte, während eine Reaktion mit HBr eher Ammoniak lieferte. Es konnten maximale Ammoniakausbeuten von 44% erzielt werden. Die höchste

## 4.2. Synthese von prPPHP

---

Hydrazinausbeute betrug 46%.

Eine Vielzahl von tridentaten Phosphinliganden wurde von DAHLENBURG *et al.* hergestellt.<sup>[79, 80]</sup> Ausgewählte Liganden sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die Synthese erfolgte hierbei zunächst durch eine Grignard-Reaktion des entsprechenden Dichlorophosphins mit Allylmagnesiumchlorid. Das resultierende Diallylphosphin konnte dann mit einem sekundären Phosphin durch radikalische PH-Addition an allylische Doppelbindungen zum tridentaten Liganden umgesetzt werden. Es gelang der Arbeitsgruppe zudem auch, mit den beiden Liganden Bis(dimethylphosphinopropyl)methylphosphin und Bis(diphenylphosphinopropyl)phenylphosphin (prPPHP) Molybdän-Distickstoffkomplexe zu generieren.<sup>[81, 82]</sup>



**Abbildung 4.3.** DAHLENBURG *et al.* entwickelten eine Vielzahl von tridentaten Phosphinliganden mittels radikalischer PH-Addition an allylische Doppelbindungen.<sup>[79, 80]</sup>

Mit ersterem war sogar die Synthese eines Mono-Distickstoffkomplexes möglich. Wie auch für dpepp ist die Bildung verschiedener Isomere denkbar. Prinzipiell können das *mer-cis*-, *fac-cis*-, *mer-trans*- und *fac-trans*-Isomer gebildet werden.

Alle diese Syntheserouten sind zur Generierung eines tridentaten Phosphinliganden mit einem zentralen sekundären Phosphin jedoch ungeeignet, weshalb die Entwicklung eines neuen Syntheseweges von Nöten war.

## 4.2. Synthese von prPPHP

Die ersten beiden Syntheseschritte entstammen einer Veröffentlichung von BUJARD *et al.* aus dem Jahre 1999.<sup>[83]</sup> Hierzu wird in einer Michaelis-Arbuzov ähnlichen Reaktion Ammoniumhypophosphit (**7**) mit Hexamethyldisilazan (HMDS) und Allylbromid zu

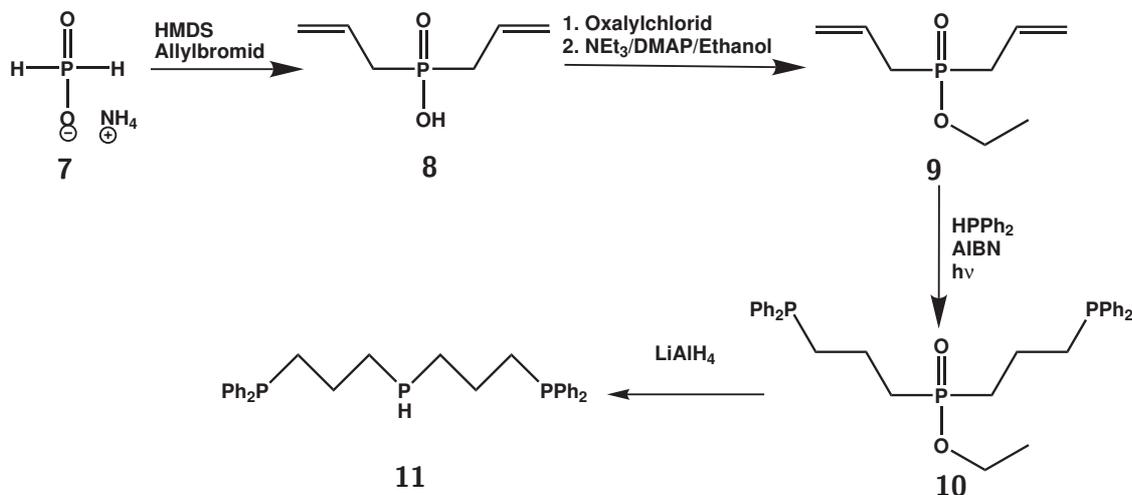


Abbildung 4.4. Übersicht zur Synthese des tridentaten prPPHP-Liganden.

Diallylphosphinsäure (8) umgesetzt. Anschließende Aktivierung der Säure mit Oxalylchlorid und Umsetzung mit Ethanol führt zum Diallylphosphinsäureethylester (9). Den nächsten Schritt stellt eine radikalische Additionsreaktion mit Diphenylphosphin und AIBN (2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)) dar.<sup>[84]</sup> Diese Reaktionsführung führt selektiv zur Bildung des *anti*-Markovnikov-Produktes. Schließlich wird noch mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, um das sekundäre Phosphin prPPHP (11) zu erhalten.<sup>[85]</sup> Diese Syntheseroute zeigt einen eleganten Weg auf, um die schwer zugängliche Klasse sekundärer Phosphine zu erschließen. Ein besonderer Vorteil liegt darin, dass alle Zwischenstufen luftstabil und unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind, sodass eine säulenchromatographische Aufreinigung ermöglicht wird. Die entscheidende LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion erfolgt erst im letzten Schritt und liefert das Produkt 11 in hoher Reinheit.

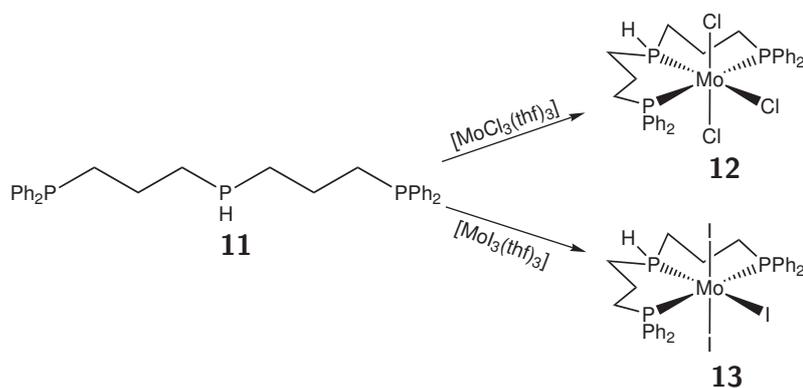
### 4.3. Koordination an [MoX<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]

Zur Koordination von Phosphinliganden an Molybdänzentren bietet sich die Verwendung eines Mo(III)-Precursors der Form [MoX<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (X = Br, Cl, I) an. Die THF-Liganden können hierbei leicht gegen stärker koordinierende Liganden wie z.B. Phosphine ausgetauscht werden. Alle drei Mo(III)-Halogen-Komplexe wurden bereits häufig als Vorstufen in der synthetischen Stickstofffixierung eingesetzt und sind dementsprechend gut untersucht.<sup>[3, 9, 56, 58, 70, 75, 86, 87]</sup> Welche der drei Verbindungen am besten für die Koordination eines bestimmten Liganden geeignet ist, kann schwer vorhergesagt werden. Da

### 4.3. Koordination an $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$

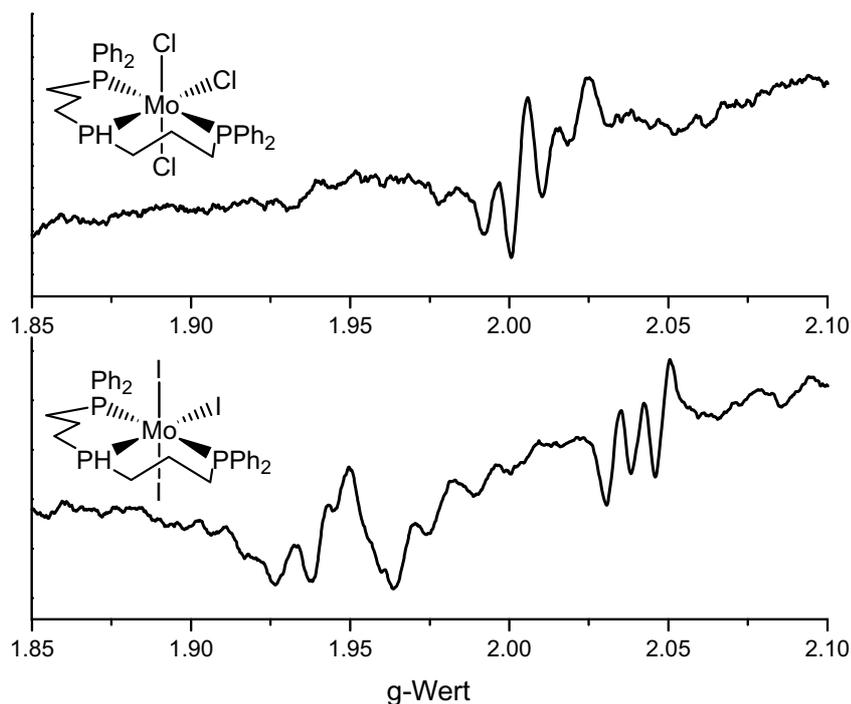
für  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  allerdings Wärmezufuhr zur Koordination von Nöten ist<sup>[87]</sup> und viele Ligandensysteme für diese Bedingungen zu empfindlich sind, wurde auf die Verwendung dieses Präkursors im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Die  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ -Präkursoren liegen in einer *meridionalen* Koordinationsgeometrie vor,<sup>[88–90]</sup> sind jedoch auch in der Lage, eine Umlagerung zur *facialen* Struktur durchzuführen.<sup>[58, 70, 86, 87, 91]</sup>

Die Koordination des prPPHP-Liganden **11** an Molybdän erfolgt durch Rühren mit der entsprechenden Mo(III)-Spezies in einem 1:1 Gemisch aus THF und Dichlormethan (Abb. 4.5).<sup>[92]</sup> Hierfür wurden  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ <sup>[93]</sup> und  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ <sup>[94]</sup> untersucht. Es zeigte sich, dass der Ligandenaustausch bei der Iodo-Spezies schneller verlief (Zeitraum für die Fällung ca. 1h - bei der Chlorido-Spezies über Nacht), jedoch mit geringeren Ausbeuten.



**Abbildung 4.5.** Die Koordination von prPPHP (**11**) wurde an  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  und  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  durchgeführt.

Eine Charakterisierung der Mo(III)-Stufen gestaltet sich schwierig. Aufgrund des Paramagnetismus können nur sehr wenige Strukturinformationen mittels NMR Spektroskopie erhalten werden. Jedoch eröffnet genau diese Eigenschaft auch neue Möglichkeiten. KRAHMER und BRODA untersuchten in ihren Dissertationen die Eignung der ESR- (Elektronen Spin Resonanz) Spektroskopie als Charakterisierungsmethode für Mo(III)-Phosphinkomplexe.<sup>[95, 96]</sup> Leider ist diese Methode für Komplexverbindungen dieser Art noch nicht sehr gut erforscht und bei Weitem noch nicht vollständig verstanden. Durch den Vergleich mit Spektren bekannter Komplexe können jedoch Hinweise auf die Struktur einer Verbindung erhalten werden. Genauer gesagt ist es möglich, anhand des ESR-Spektrums Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie (*meridional* vs. *facial*) zu ziehen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Vergleicht man die ESR-Spektren der erhaltenen prPPHP-Komplexe

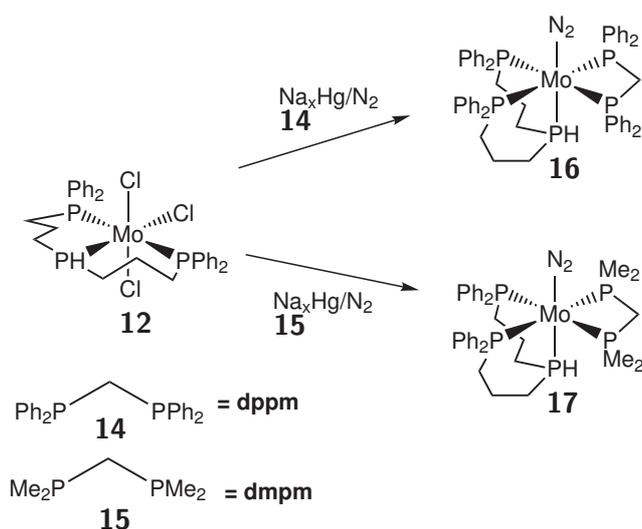


**Abbildung 4.6.** ESR-Spektren von [MoCl<sub>3</sub>(prPPHP)] (**12**) (oben) und [MoI<sub>3</sub>(prPPHP)] (**13**) (unten).

[MoCl<sub>3</sub>(prPPHP)] (**12**) und [MoI<sub>3</sub>(prPPHP)] (**13**), so zeigen sich starke Unterschiede (s. Abb. 4.6). Im Falle des Iodo-Komplexes **13** sieht man Signale bei zwei verschiedenen g-Werten, was auf ein Gemisch aus dem *mer*- und *fac*-Isomer hindeutet. Die Iodo-Liganden sind leichter austauschbar als Chlorido-Liganden und sind somit eher in der Lage, den Wechsel der Koordinationsgeometrie durchzuführen. Vermutlich ist die Energiebarriere der Umlagerung in dem Iodo-Komplex geringer als in dem Chlorido-Komplex. Auch Henning Broda stellte fest, dass ein enormer Unterschied zwischen den Mo(III)-Halogenido-Spezies besteht. Hierbei führt die Verwendung von Iodido- und Bromido-Komplexen zu stark verbreiterten oder sehr komplexen ESR-Spektren, die schwierig zu interpretieren sind.<sup>[95]</sup> Die besten Ergebnisse hingegen zeigten die Chlorido-Vorstufen. Hier war es Henning Broda sogar möglich, diverse Spektren zu simulieren. Dieser Trend bestätigt sich auch bei den hier erhaltenen Mo(III)-Komplexen.

## 4.4. Monodistickstoffkomplexe mit dem prPPHP-Liganden

Die Synthese der Monodistickstoffkomplexe erfolgte mittels einer Natriumamalgam-Reduktion der Mo(III)-Precursor-Verbindung  $[\text{MoCl}_3(\text{prPPHP})]$  (**12**) unter Zugabe eines bidentaten Coliganden (Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm, **15**)) oder (Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **14**), s. Abb. 4.7). Die bidentaten Coliganden führen nach GEORGE *et al.* zum gewünschten Isomer, bei dem das zentrale Phosphin die *trans*-Position zum Distickstoffliganden einnimmt.<sup>[78]</sup> Im Falle der prPPHP-Komplexe **16** und **17** wird diese Position zum ersten Mal mit einem sekundären Phosphin besetzt. Die Pentaphosphinumgebung verhindert zudem effektiv die Bildung von Bis(distickstoff)komplexen. Verglichen mit dpepp zeigt der prPPHP-Ligand **11** zwei Änderungen, deren Einfluss auf die Stabilität und die Aktivierung der korrespondierenden Distickstoffkomplexe untersucht werden sollte. Einerseits wurde die P-Ph-Einheit des zentralen Phosphindonors gegen ein P-H ausgetauscht. Andererseits wurde die C<sub>2</sub>-Brücke des tridentaten Liganden zu einer C<sub>3</sub>-Brücke erweitert. Interessanterweise hat der verwendete Coligand einen enormen Einfluss auf den resultierenden Distickstoffkomplex, was im Folgenden gezeigt wird.



**Abbildung 4.7.** Die Umsetzung zum Distickstoffkomplex erfolgte ausgehend von **12** mittels einer Natriumamalgamreduktion unter Stickstoffatmosphäre. Reaktion mit dem bidentaten Coliganden dppm (**14**) führte zu dem Mo(0)-Distickstoffkomplex **16**, während die Umsetzung mit dmpm (**15**) den Komplex **17** lieferte.

#### 4.4.1. $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$

Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm) stellt einen sehr guten Coliganden für die Generierung von Distickstoffkomplexen dar. Die Dimethylphosphineinheiten besitzen einen geringen sterischen Anspruch und sorgen zudem durch ihren  $\sigma$ -Donor Charakter für eine gute Aktivierung des Distickstoffliganden. Eine Natriumamalgamreduktion von **12** in Gegenwart von dmpm unter Stickstoffatmosphäre lieferte nach Ausfällung mit Methanol  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**). Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten eine NN-Streckschwingung bei  $1974\text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 4.8). Hierbei fällt auf, dass die Aktivierung in einem ähnlichen Bereich wie die des vergleichbaren  $[\text{MoN}_2(\text{dpepp})(\text{dmpm})]$ -Komplexes (**3**) liegt ( $\tilde{\nu}_{\text{NN}}=1966\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[77]</sup>. Der Einfluss des sekundären Phosphins in *trans*-Position zum Distickstoff hat auf dessen Aktivierung einen sehr geringen Einfluss.

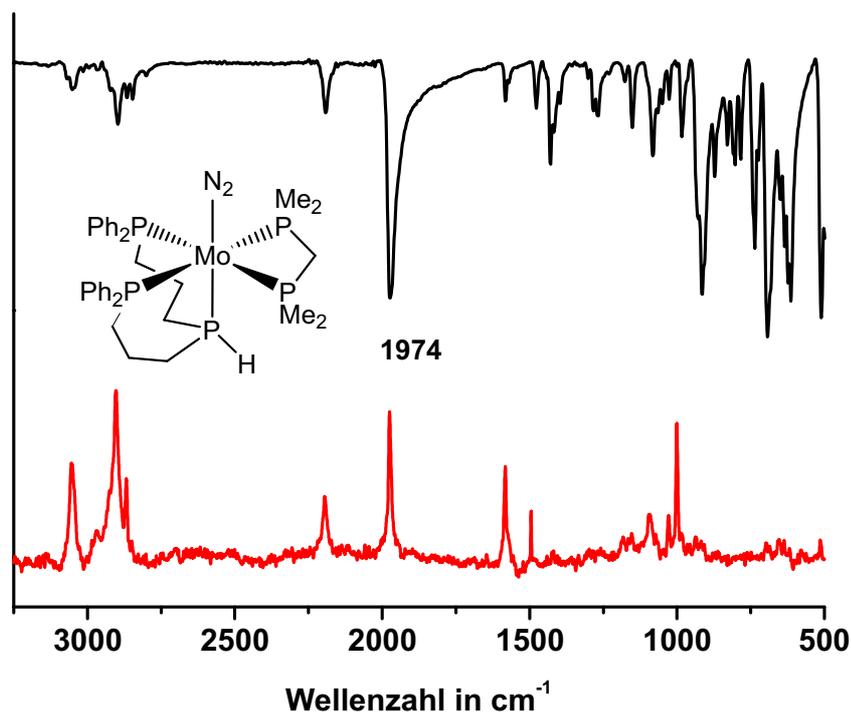
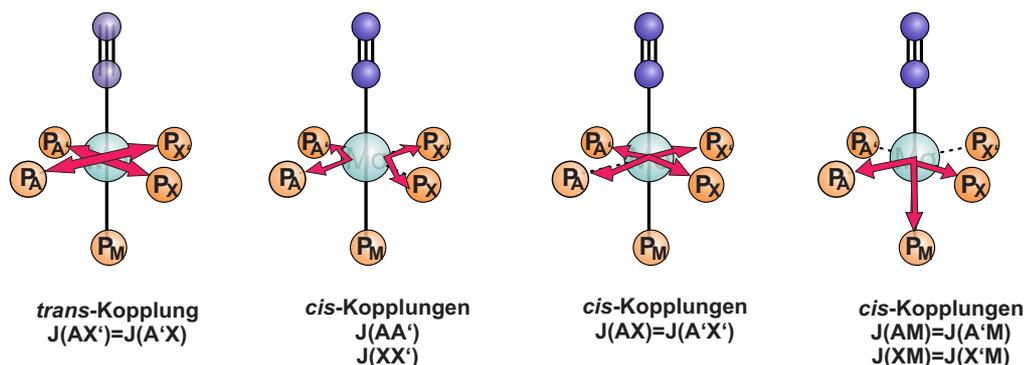


Abbildung 4.8. IR- (oben) und Raman- (unten) Spektrum von  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**).

Zur Charakterisierung der gebildeten Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe mit Phosphinliganden ist neben der Schwingungsspektroskopie die NMR-Spektroskopie eine sehr wertvolle Methode.  $^{31}\text{P}$  stellt mit einem Spin von  $S=1/2$  und einer natürlichen Häufigkeit von 100% einen hervorragenden NMR-Kern dar. Weist der zu untersuchende Komplex nun

#### 4.4. Monodickstoffkomplexe mit dem prPPHP-Liganden

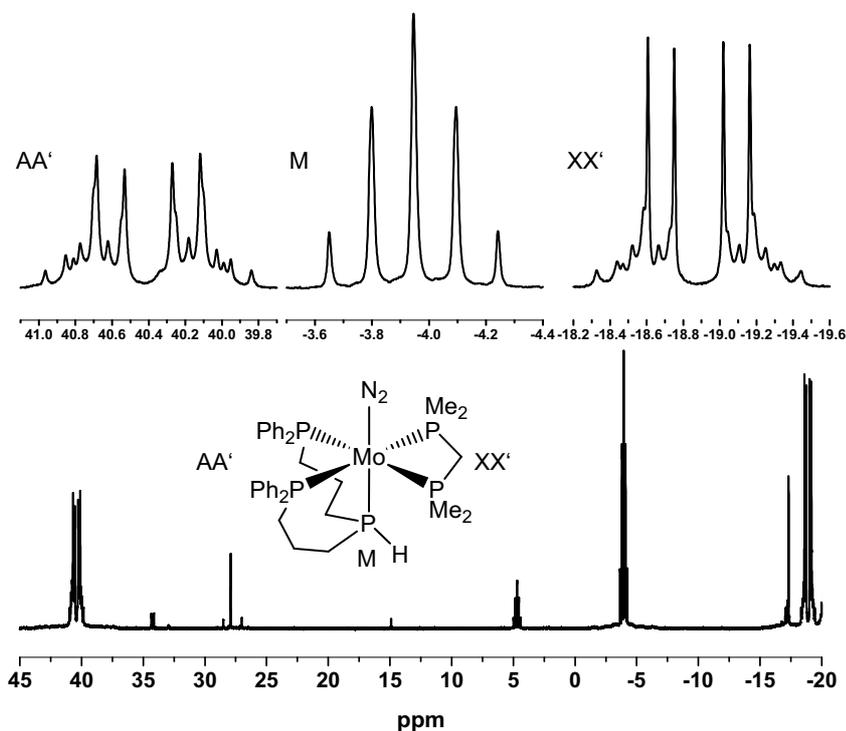
fünf koordinierte Phosphindonoren auf, so kommt es zu einem sogenannten AA'XX'M-Aufspaltungsmuster im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum. Dieses besteht prinzipiell aus drei Subspektren: einem AA', einem XX' und einem M-Spektrum.<sup>[97]</sup> Das M-Spektrum besteht aus 9 Linien. Die beiden Kopplungskonstanten  $J_{AM}$  und  $J_{XM}$  lassen sich hierbei direkt aus dem Signal ablesen. Die Signale für die AA' und XX' Subspektren entsprechen einem AA'XX'-Spektrum, welches durch den M-Kern eine zusätzlichen Aufspaltung erfährt. Jede Linie wird hierbei in zwei Linien gleicher Intensität aufgespalten. Das AA'XX'-Spektrum resultiert aus vier paarweise isochronen (gleiche chemische Verschiebung), aber anisogamen (magnetisch nicht äquivalenten) Kernen. Hierbei erfolgen Metall-vermittelte Kopplungen zwischen den einzelnen Phosphorkernen, die an das Metallzentrum koordiniert sind. Eine besonders große Aufspaltung bewirkt die starke *trans*-Kopplung. Hinzu kommen noch drei *cis*-Kopplungen pro Phosphorkern, sodass schließlich für jeden Signalsatz ein dddd erhalten wird (s. Abb. 4.9).



**Abbildung 4.9.** Übersicht über die Kopplungen in einem oktaedrischen Metallkomplex mit fünf Phosphindonoren, die zu einem AA'XX'M-Spektrum führen.

Ein Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren von **17** und  $[\text{MoN}_2(\text{dpepp})(\text{dmpm})]$  zeigt einige signifikante Unterschiede, die sich auf die Verlängerung der C<sub>2</sub>- auf eine C<sub>3</sub>-Brücke zurückführen lassen. Führt man eine Propylen- statt einer Ethylenbrücke in den Liganden ein, so ist dieser deutlich flexibler, was dazu führt, dass verschiedene Konformere gebildet werden können. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist dieses anhand einer Linienverbreiterung erkennbar (s. Abb. 4.10).

Um herauszufinden, welche Konformere gebildet werden können und welches am energetisch günstigsten ist, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Hierbei konnten drei mögliche Konformere ausgemacht werden (s. Abb. 4.11). Blickt man frontal auf den prPPHP Liganden, so sind drei unterschiedliche Stellungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Propylengruppen relativ zueinander möglich. Hierbei spielt besonders die Stellung der mitt-

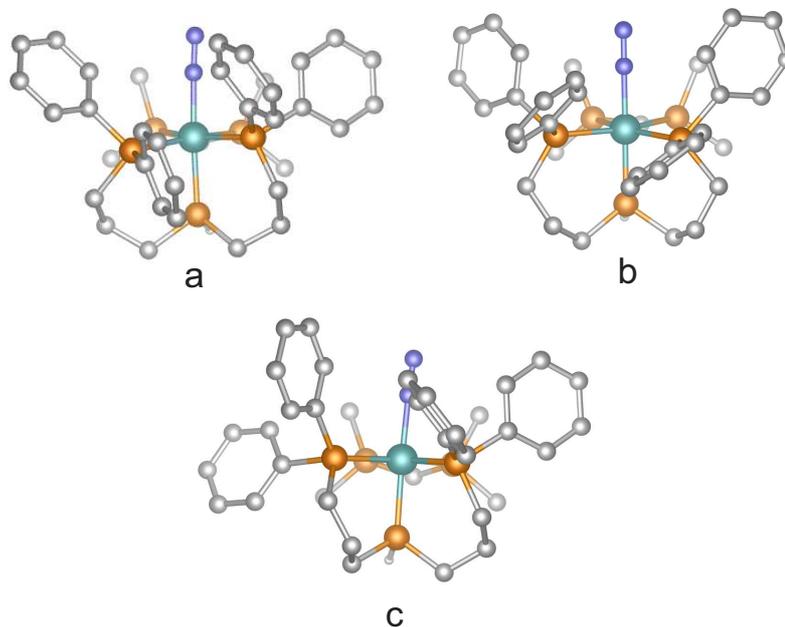


**Abbildung 4.10.**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**). Übersicht (unten) und Vergrößerung der AA'XX'M-Signale (oben).

leren  $\text{CH}_2$ -Gruppe eine Rolle. Es können entweder die  $\text{CH}_2$ -Gruppen beider Arme des Liganden nach innen oder außen ausgerichtet sein, oder aber eine Gruppe ist nach innen und eine nach außen orientiert. Vergleicht man die freien Enthalpien der erhaltenen Strukturen untereinander, so stellt Konformer c die energetisch günstigste Spezies dar, während die Bildung von a 1.77 kcal/mol und von b sogar 6.56 kcal/mol ungünstiger ist.

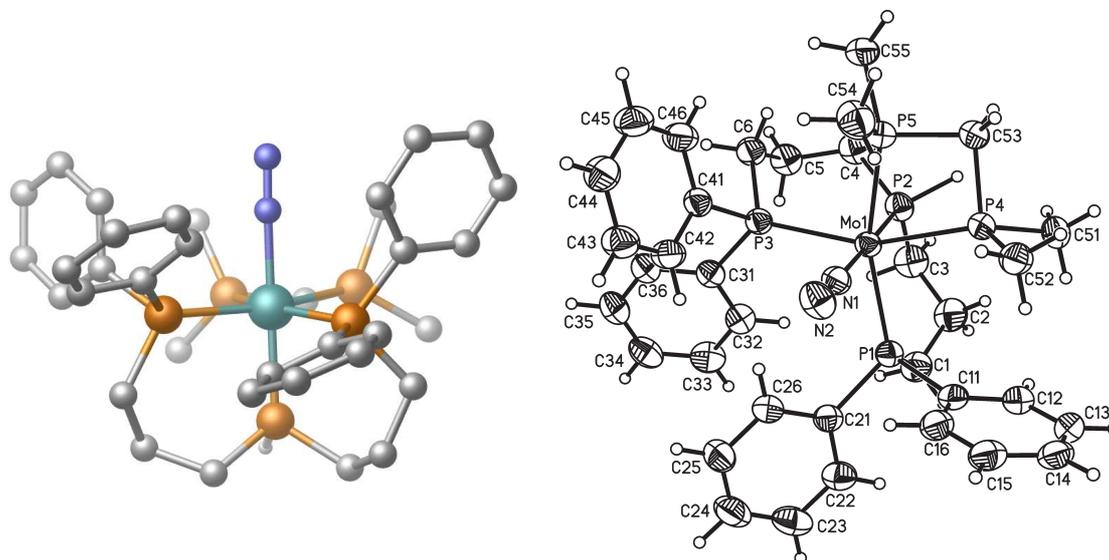
Durch langsames Eindampfen einer Benzol- $\text{d}_6$ -Lösung von **17** konnten Kristalle erhalten werden, die einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Die entsprechende Struktur sowie ein ORTEP-Plot sind in Abb. 4.12 dargestellt. Sie entspricht keiner der berechneten Strukturen vollständig. Jedoch wird wie in Struktur c das Konformer gebildet, bei dem die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen in verschiedene Richtungen zeigen. Dieses stellte auch in den DFT-Rechnungen das energetisch günstigste Konformer dar. Für die Stellung der Phenylringe gibt es vermutlich sehr viele energetische Minima, so dass diese von der Festkörperstruktur abweichen. Ein Vergleich ausgesuchter Werte der berechneten Konformere sowie der erhaltenen Kristallstruktur ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Es wird deutlich, dass alle drei Konformere sehr ähnliche Strukturen besitzen. Die NN-



**Abbildung 4.11.** Aus DFT-Rechnungen erhaltene Strukturen möglicher Konformere von  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**).

Streckschwingung variiert in den berechneten Schwingungsspektren der einzelnen Strukturen in einem Bereich von  $15\text{ cm}^{-1}$ , was die relativ breite Bande im IR-Spektrum erklärt. Die einzige Auffälligkeit im Vergleich der Strukturen betrifft die Bindungslängen der äquatorialen Phosphine zum Metallzentrum.



**Abbildung 4.12.** Kristallstruktur von  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**). Darstellung links als Kugelmodell, bei dem die Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit entfernt wurden. ORTEP-Plot (rechts) mit Atomlabeln (50% Wahrscheinlichkeit).

**Tabelle 4.1.** Vergleich ausgewählter Werte der Kristallstruktur von **17** mit den berechneten Konformeren.

	Konformer c	Konformer b	Konformer a	Kristallstruktur
$\tilde{\nu}_{\text{NN}}$	2001	2010	1995	1974
NN	1.1405	1.13918	1.14050	1.116(3)
Mo-N	2.00685	2.00634	2.00472	2.0323(19)
Mo-P <sub>ax.</sub>	2.40309	2.41084	2.40753	2.4015(6)
Mo-P <sub>trident</sub> av.	2.43368	2.42881	2.43475	2.42171
Mo-P <sub>dmpm</sub> av.	2.44196	2.42459	2.44901	2.43766
Mo-N-N	175.169	176.607	175.581	178.32(19)
N-Mo-P <sub>ax.</sub>	177.265	179.071	176.535	178.39(5)
C-C-P	109.325	116.557	113.218	112.70(18)
C-C-P	115.859	115.431	114.148	114.85(16)

#### 4.4.2. [MoN<sub>2</sub>(prPPHP)(dppm)]

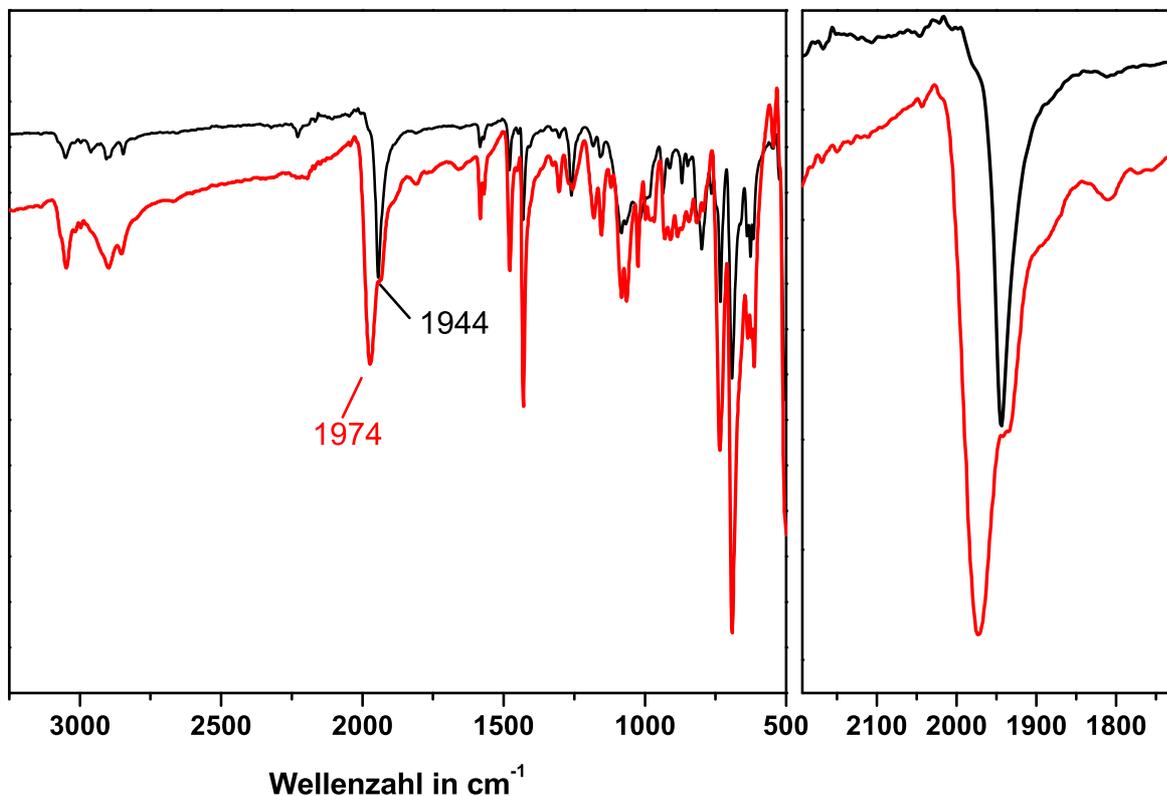
Die Umsetzung zum Distickstoffkomplex mit dppm als Coliganden erfolgte jeweils ausgehend von [MoCl<sub>3</sub>(prPPHP)] (**12**) oder [MoI<sub>3</sub>(prPPHP)] (**13**). Beide Edukte führten zu dem selben Distickstoffkomplex **16**. Die weiteren Untersuchungen wurden ausgehend von dem Chlorido-Komplex **12** durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Aufarbeitungsmethoden untersucht:

- Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum
- Fällung des Reaktionsproduktes mit Methanol

Interessanterweise führten diese beiden Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, entsteht ein Gemisch aus zwei Komplexen. Diese zeigen beide das für eine Pentaphosphin Umgebung erwartete AA'XX'M-Aufspaltungsmuster im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (Abb. 4.14, unten). Auch im IR-Spektrum sind zwei NN-Streckschwingungen bei 1974 und 1944 cm<sup>-1</sup> sichtbar, welche ebenfalls auf zwei Monodistickstoffkomplexe hinweisen.

Durch Fällung mit Methanol hingegen konnte ein definierter Distickstoffkomplex von hoher Reinheit erhalten werden, welcher im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum nur einen AA'XX'M-Signalsatz liefert (Abb. 4.14, oben). Um nähere Informationen über die gebildeten Komplexe zu erhalten, wurden <sup>1</sup>H-gekoppelte <sup>31</sup>P-NMR-Spektren eines 1:1-Gemisches der beiden Komplexspezies aufgenommen (s. Abb. 4.15). Die starke <sup>1</sup>J-Kopplung der PH-Funktion sollte zu einer deutlich sichtbaren Aufspaltung des *trans*-Phosphins führen. Diese Untersuchungen bestätigten, dass es sich bei dem ausgefällten Komplex tatsächlich um [MoN<sub>2</sub>(prPPHP)(dppm)] (**16**) handelt, während das *trans*-Phosphin der zweiten Spezies keine PH-Kopplung zeigt. Folglich muss hier eine Substitutionsreaktion stattgefunden haben. Da es nicht möglich war, diese Spezies zu isolieren, können an dieser Stelle leider keine weiteren Erkenntnisse über eine mögliche Struktur gewonnen werden. Nichtsdestotrotz war es mit der Fällung durch Methanol-Zugabe möglich, **16** in hoher Reinheit zu synthetisieren.

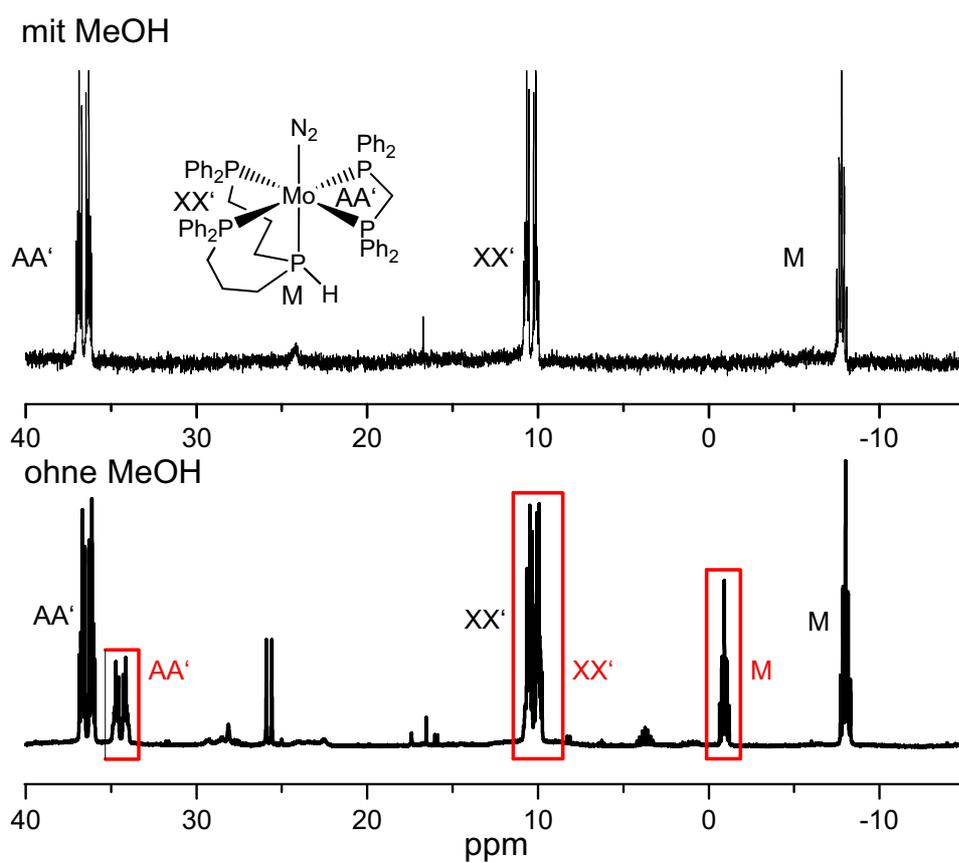
Erstaunlich ist die sehr starke Aktivierung des Distickstoff-Liganden, die sich aus dem IR-Spektrum des Komplexes ablesen lässt. Die NN-Streckschwingung ist bei 1944 cm<sup>-1</sup>



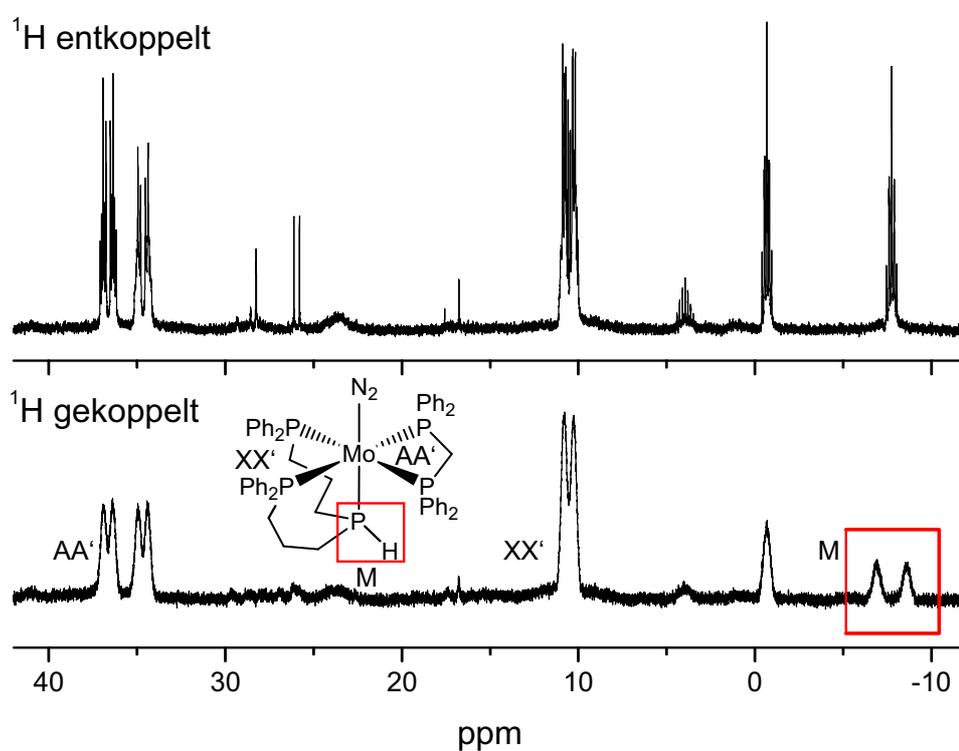
**Abbildung 4.13.** IR-Spektren nach der Umsetzung von **12** mit dppm: Fällung mit Methanol führt zu einem definierten Monodickstoffkomplex (schwarz), während Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zu einem Gemisch von zwei Komplexen führt (rot). Eine Vergrößerung der  $N_2$ -Banden ist rechts gezeigt.

zu finden. Henning Broda entwickelte den sogenannten Broda-Plot, der einen Zusammenhang der Stärke der Aktivierung des  $N_2$ -Liganden mit der Anzahl der Alkylphosphindonoren zeigt.<sup>[86, 95]</sup> Hierbei würde die NN-Streckschwingung von  $[MoN_2(prPPHP)(dppm)]$  (**16**) mit vier Diphenylphosphineinheiten in einem Bereich von ca.  $1980\text{ cm}^{-1}$  erwartet werden. Der hier erhaltene Komplex zeigt hingegen eine vergleichbar starke Aktivierung wie  $[MoN_2(SiP_3)(dmpm)]$  ( $SiP_3 = \text{Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan}$ ), welches fünf Dimethylphosphineinheiten beinhaltet. Im Folgenden wurde versucht, mittels DFT-Rechnungen eine mögliche Erklärung für die enorme Aktivierung zu finden.

#### 4.4. Monodickstoffkomplexe mit dem prPPHP-Liganden



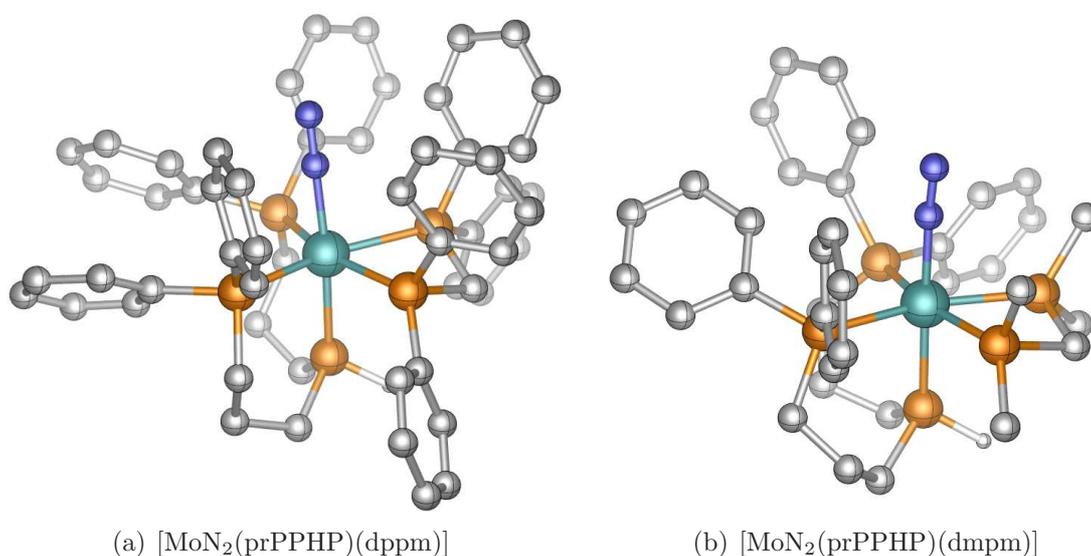
**Abbildung 4.14.** Die Fällung von  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dppm})]$  (**16**) mit Methanol führt zu einem sauberen Produkt (oben), während Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. eine Verunreinigung mit sich bringt (unten). Die zusätzliche Spezies ist mit einer roten Umrandung markiert. Die  $\text{XX}'$  Signale der beiden Komplexe bei 12 ppm überlappen.



**Abbildung 4.15.**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren des Reaktionsproduktes der Amalgamreduktion von **12** in Gegenwart von dppm nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.; die Messung erfolgte  $^1\text{H}$ -entkoppelt (oben) bzw.  $^1\text{H}$ -gekoppelt (unten). Die rote Markierung zeigt die Aufspaltung des PH-Signals.

## 4.5. Vergleich mittels DFT optimierter Strukturen

Um weitere Informationen über die Struktur der Komplexe zu erhalten und eventuell einen Hinweis darauf zu erhalten, warum die Aktivierung in **16** so ausgeprägt ist, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Da die Bindungslängen- und winkel aller Konformere sehr ähnlich waren, wurde der Vergleich exemplarisch für die beiden in Abb. 4.16 gezeigten Komplexe durchgeführt. Ausgewählte Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengetragen.



**Abbildung 4.16.** DFT-Strukturen von **16** (a, links) und **17** (b, rechts) (Methode: PBE0/def2-TZVP; D3BJ, ZORA).

Aus den DFT-Daten wird ersichtlich, dass die beiden Komplexe strukturell sehr ähnlich sind. Unter Verwendung von dmpm als Coliganden ist der NN-Bindungsabstand im Gegensatz zu dem dppm-Komplex etwas länger, während der Mo-N- und der Mo-P<sub>ax</sub>-Abstand verkürzt sind. Dieses weist auf eine stärkere Aktivierung des Distickstoffliganden in Komplex **17** hin. Kleine Unterschiede zeigen sich auch in den Bindungswinkeln: So ist der Distickstoffligand in **17** stärker abgewinkelt als in **16**. Der N<sub>2</sub>-Ligand neigt sich in **17** stärker zum bidentaten Liganden als in **16**, weil dmpm einen deutlich geringeren sterischen Anspruch hat. Bei dem P<sub>ax</sub>-Mo-N-Bindungswinkel tritt der genau entgegengesetzte Effekt auf: hier ist die Verzerrung in **17** größer. Weiterhin zeigt der P<sub>eq</sub>-Mo-P<sub>eq</sub>-Winkel zwischen den terminalen Phosphinen des prPPHP-Liganden eine Auffälligkeit: Dieser ist mit 106.2° in **16** im Vergleich zu 99.6° in **17** deutlich größer. Diese Aufweitung kommt ebenfalls durch den erhöhten sterischen Anspruch des dppm-Coliganden zu Stande.

**Tabelle 4.2.** Vergleich der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten.

	[MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dmpm)]	[MoN <sub>2</sub> (prPPHP)(dppm)]	
N-N	1.1192	1.1162	[Å]
Mo-N	2.0112	2.0163	[Å]
Mo-P <sub>ax.</sub>	2.3884	2.4097	[Å]
Mo-P <sub>eq.</sub> av.	2.4235	2.4315	[Å]
Mo-N-N	175.39	177.19	[°]
P <sub>ax.</sub> -Mo-N	177.14	174.58	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> diphos av.	89.69	90.79	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> diphos	68.14	66.49	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> trident av.	88.02	88.78	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> trident	99.61	106.22	[°]

Interessant bei den beiden Komplexen ist der Mo-P<sub>ax.</sub>-Abstand. Dieser ist mit 2.388 bzw. 2.409 Å im Vergleich zu [MoN<sub>2</sub>(dpepp)(dppm)] mit 2.421 Å deutlich kürzer,<sup>[98]</sup> was ebenfalls einen Hinweis auf die beobachtete starke Aktivierung des Distickstoff-Liganden gibt. Die fehlende Phenylgruppe am axialen Phosphindonor ermöglicht auf Grund des geringen sterischen Anspruchs eine größere Annäherung an das Molybdänzentrum. Laut der DFT-Rechnungen sollte der N<sub>2</sub>-Ligand in **17** stärker aktiviert sein als in **16**. Warum dieses nicht der Fall ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht abschließend geklärt werden.

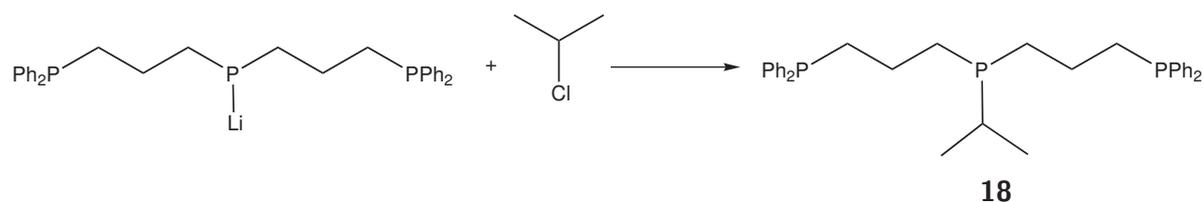
## 4.6. Umsetzung zu weiteren tridentaten Liganden

Eine Anwendungsmöglichkeit des sekundären tridentaten Phosphinliganden prPPHP **11** liegt in der Derivatisierung der PH-Funktion. Die Arbeitsgruppe um DAHLENBURG hat sich intensiv mit der Synthese von tridentaten Phosphinliganden mit C<sub>3</sub>-Brücken beschäftigt.<sup>[81, 82]</sup> Allerdings erfolgt die Synthese hierbei immer ausgehend von PCl<sub>3</sub>, welches sehr giftig und unangenehm zu handhaben ist. Dieses wird dann in einer Grignard-Reaktion zum entsprechenden Phosphordichlorid umgesetzt, welches dann einer weiteren Grignard-Reaktion mit Allylmagnesiumchlorid unterzogen wird. Im letzten Schritt werden durch radikalische Addition die terminalen Phosphine eingeführt, um den tridentaten Liganden zu erhalten. Der größte Vorteil der in dieser Arbeit präsentierten Syntheseroute von prPPHP liegt darin, dass alle Zwischenstufen nicht oxidationsempfindlich sind und somit eine säulenchromatographische Aufreinigung möglich ist. Die

#### 4.6. Umsetzung zu weiteren tridentaten Liganden

---

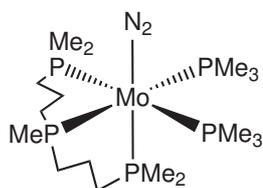
finale Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion verläuft in guter Reinheit und mit hohen Ausbeuten. Somit stellt **11** einen sehr stabilen Liganden dar, der leicht handhabbar ist. Deswegen wäre es wünschenswert ausgehend von dieser Verbindung durch einfache Funktionalisierung weitere tridentate Liganden herzustellen. Diese Derivate sollen dazu beitragen, den Einfluss des Substituenten am zentralen Phosphin auf die N<sub>2</sub>-Aktivierung und die Stabilität der gebildeten Komplexe zu evaluieren. Hierfür wurden erste Versuche der Funktionalisierung mit Methyljodid und Isopropylchlorid unternommen. Bei Methyljodid handelt es sich um ein extrem starkes Methylierungsreagenz, was die Quartärnisierung aller Phosphindonoren des prPPHP-Liganden zur Folge hatte. Deswegen wurde der Fokus auf die Umsetzung mit Isopropylchlorid gelegt. Hierfür wurde der prPPHP-Ligand **11** lithiiert und mit Isopropylchlorid zur Reaktion gebracht (s. Abb. 4.17).



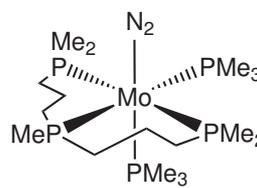
**Abbildung 4.17.** Umsetzung von prPPLiP mit Isopropylchlorid liefert den Liganden prPP<sup>i</sup>PrP.

Der so erhaltene Ligand **18** wurde mit [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] umgesetzt. Anschließend erfolgte eine Natriumamalgamreduktion mit dppm als Coliganden. Das nach der Reaktion gemessene IR-Spektrum ist in Abb. 4.19 gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich zwei N<sub>2</sub>-Banden von ungefähr gleicher Intensität bei 1954 und 1932 cm<sup>-1</sup> gebildet haben. Ähnliche Beobachtungen machten DAHLENBURG *et al.* bei der Koordination ihres MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Liganden.<sup>[81]</sup> Obwohl prinzipiell die Bildung von vier verschiedenen Isomeren möglich ist, wurden lediglich zwei beobachtet, nämlich *mer-cis*- und *fac-cis*-[MoN<sub>2</sub>(MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (s. Abb. 4.18). Hierbei beziehen sich *mer* und *fac* auf die Koordination des tridentaten Liganden, während *cis* und *trans* die Position des Distickstoffliganden in Bezug auf das zentrale Phosphoratom angeben.

Diese beiden Komplexe zeigen stark überlagerte N<sub>2</sub>-Banden und lassen sich IR-spektroskopisch somit nicht zuordnen. Für den Komplex [MoN<sub>2</sub>(prP<sup>i</sup>PrP)(dppm)] sind ebenfalls verschiedene Isomere denkbar. SÖNCKSEN *et al.* haben anhand gemischt valenter Tripod-Liganden gezeigt, dass die sterisch äußerst anspruchsvollen Isopropylreste eine starke Tendenz besitzen, sich in der äquatorialen Ebene anzuordnen und nicht *trans*-ständig zum Distickstoffliganden.<sup>[70]</sup> Dass die N<sub>2</sub>-Banden von **20** nicht deckungsgleich sind, son-



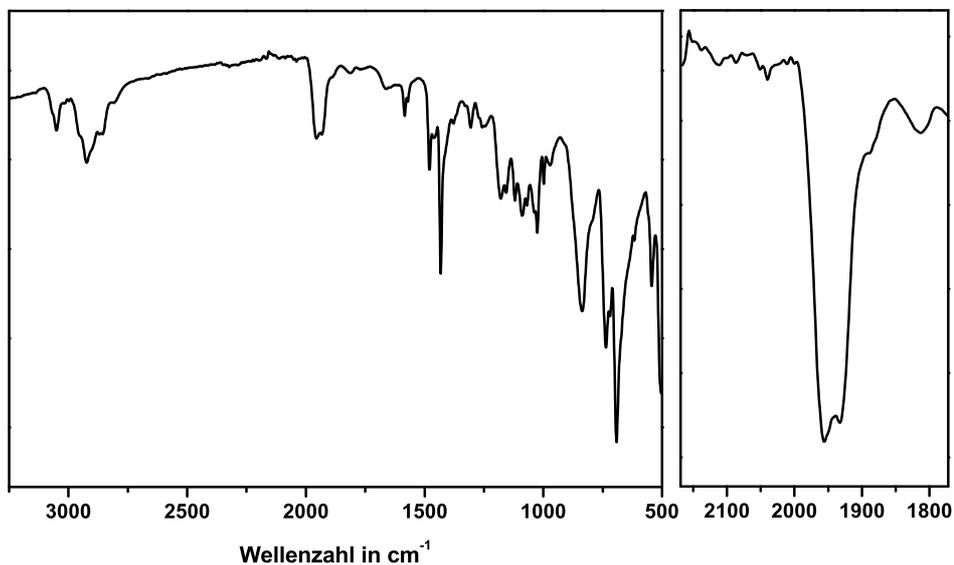
*fac-cis*-[MoN<sub>2</sub>(MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



*mer-cis*-[MoN<sub>2</sub>(MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

**Abbildung 4.18.** DAHLENBURG *et al.* untersuchten die Koordination von MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> an Molybdän. In Gegenwart von 2 eq. PMe<sub>3</sub> konnten die beiden gezeigten Isomere erhalten werden.<sup>[81]</sup>

den stärker gegeneinander verschoben sind, lässt sich mit der Natur der Phosphingruppen erklären: während bei dem MeP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Liganden das zentrale (formal: (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe) und die terminalen Phosphine (formal (CH<sub>2</sub>)PMe<sub>2</sub>) sich nur in geringem Maße unterscheiden, ist dieser Unterschied in **18** deutlich stärker ausgeprägt (zentral: (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sup>*i*</sup>Pr vs. terminal: (CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>). Die Bildung eines *cis*-Bisdickstoffkomplexes kann ausgeschlossen werden, da die Banden hierfür zu dicht beieinander liegen.



**Abbildung 4.19.** IR-Spektrum von [MoN<sub>2</sub>(prPP<sup>*i*</sup>PrP)(dppm)] und Vergrößerung der N<sub>2</sub>-Bande (rechts).

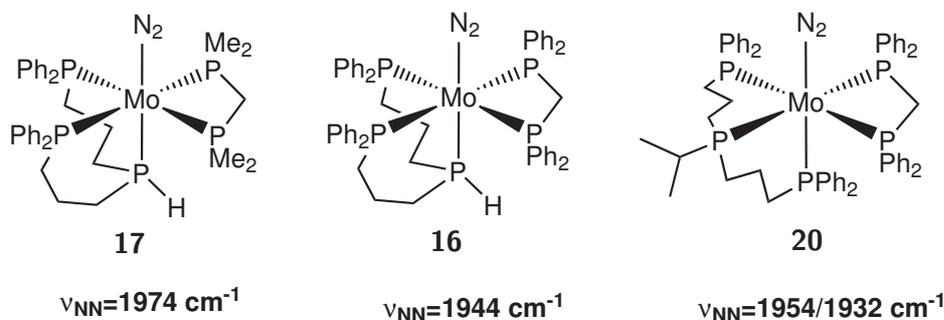
Um weitere Informationen über die Zusammensetzung des Isomerengemisches zu gewinnen, wurden <sup>31</sup>P-NMR Spektren aufgenommen. Diese ließen sich jedoch nicht bzw. nur sehr schlecht auswerten. DAHLENBURG *et al.* beschreiben ebenfalls, dass sie aus bei

Raumtemperatur aufgenommenen Spektren keine Informationen entnehmen konnten.<sup>[81]</sup> Erst bei 220 K ließen sich hier interpretierbare Spektren aufnehmen. Im Rahmen dieser Arbeit war die Aufnahme eines NMR-Spektrums bei so tiefen Temperaturen nicht möglich. Es kann also keine klare Aussage darüber getroffen werden, welche Isomere des Distickstoffkomplexes in welchem Verhältnis zueinander entstanden sind. Die Bildung eines Mono-Distickstoffkomplexes mit der Isopropylphosphineinheit *trans* zum Distickstoffliganden kann jedoch ausgeschlossen werden, da im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum kein AA'XX'M-Aufspaltungsmuster gefunden werden konnte. Abschließend kann man sagen, dass es gelungen ist, den prPPHP-Liganden mit einer Isopropyleinheit zu versehen und dass dieser neue Ligand ebenfalls an [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] koordiniert werden konnte. Bei der Umsetzung zum N<sub>2</sub>-Komplex lassen sich einige Rückschlüsse auf die Auswirkungen der Substitution ziehen:

- Die sterisch sehr anspruchsvolle und stark elektronenschiebende Isopropylgruppe befindet sich immer in der äquatorialen Ebene
- Der durch die Substitution eines H- durch einen <sup>i</sup>Pr-Rest hervorgerufene elektronenschiebende Effekt wirkt sich stark auf die Aktivierung des Komplexes aus. Obwohl sich die Isopropylgruppe *cis* zum Distickstoff-Liganden befindet, liegt die Aktivierung bei 1954 bzw. 1932 cm<sup>-1</sup>

Diese Beobachtungen decken sich gut mit denen von SÖNCKSEN *et al.*<sup>[70]</sup>

## 4.7. Zusammenfassung Teil I



**Abbildung 4.20.** Übersicht der in diesem Kapitel vorgestellten Molybdän(0)-Distickstoffkomplexe basierend auf prPPHP.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der tridentate prPPHP Ligand **11** sehr gute Koordinationseigenschaften aufweist. Sowohl mit dmpm als auch dppm konnte ein Mono-Distickstoffkomplex erhalten werden, in denen der N<sub>2</sub>-Ligand moderat aktiviert ist. Im Vergleich zu dpepp zeigte sich, dass die Verlängerung der C<sub>2</sub>- zu einer C<sub>3</sub>-Brücke zu einer erhöhten Flexibilität führt, die die Ausbildung verschiedener konformerer Strukturen ermöglicht. Bei Verwendung von dppm als Coligand trat eine außergewöhnlich starke Aktivierung des Distickstoffliganden auf. Das hohe Potential des prPPHP-Liganden hinsichtlich der Funktionalisierung der PH-Einheit konnte durch die Synthese des tridentaten prPP'prP-Liganden gezeigt werden. Koordination dieses Liganden führte zu einem Isomerengemisch mit der sterisch anspruchsvollen Isopropylphosphin-Einheit in äquatorialer Position. Trotzdem zeigte sich ein starker Einfluss der Isopropylphosphin-gruppe auf die Aktivierung des Distickstoffliganden.



**Teil II.**

**Synthese und Koordination von  
Tripod-Liganden**



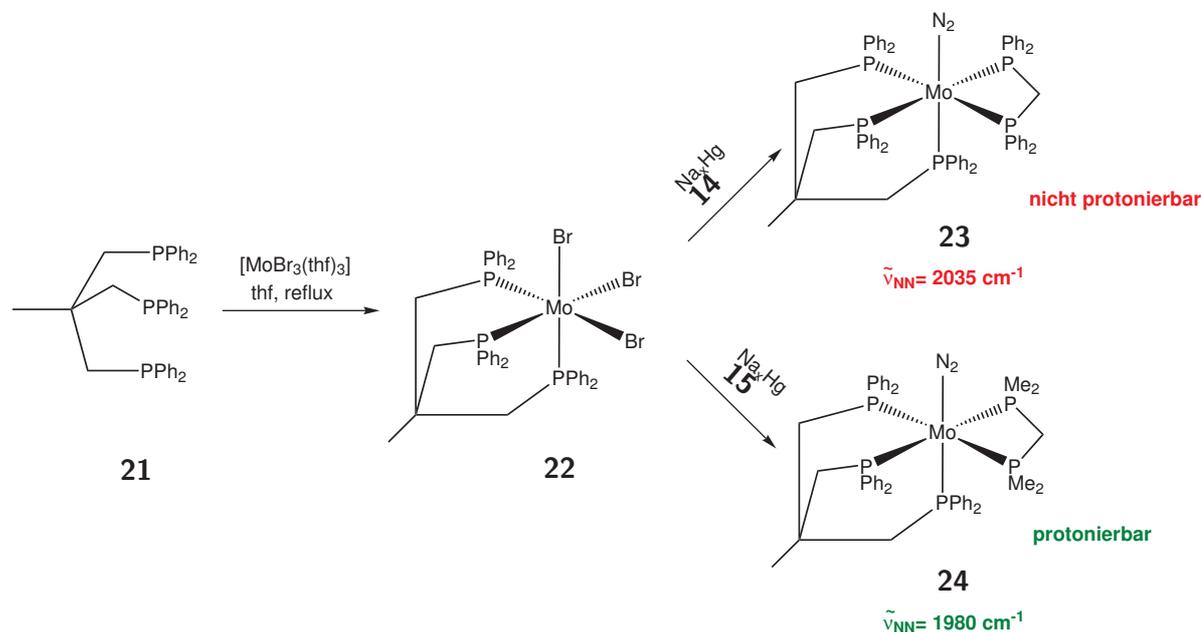
## 5. Tripodale Liganden mit Alkylphosphinen

Das größte Problem des Chatt-Zyklus stellt die Disproportionierungsreaktion dar. Hierbei erfolgt ein Verlust von 50% des Katalysators. Um diese Reaktion effektiv zu unterdrücken, ist es notwendig, die Position *trans* zum Distickstoffliganden abzusättigen, sodass eine Koordination der korrespondierenden Base verhindert wird. Dieses lässt sich am besten mit Hilfe von tripodalen (Tripod-) Liganden verwirklichen, da durch das relativ starre Grundgerüst eine *faciale* Koordinationsgeometrie forciert wird. In den letzten Jahren hat die Arbeitsgruppe um TUCZEK viele Errungenschaften und Erfahrungen auf dem Gebiet der Molybdän-Distickstoffkomplexe mit Tripodliganden erzielt, die im Folgenden kurz dargestellt werden.

KRAHMER *et al.* haben den kommerziell erhältlichen Liganden 1,1,1-Tris(methyldiphenylphosphino)ethan (tdppme, **21**) erstmals für die Stickstofffixierung eingesetzt. Dieser Ligand basiert auf einem Neopentylgrundgerüst. Hierzu wurde dieser an  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  koordiniert und eine Amalgamreduktion mit dppm oder dmpm als bidentate Coliganden durchgeführt.<sup>[87]</sup> Hierbei zeigte sich, dass bei  $[\text{MoN}_2(\text{tdppme})(\text{dppm})]$  (**23**) mit einer NN-Streckschwingung von  $2035\text{ cm}^{-1}$  keine Protonierung des Distickstoffliganden möglich ist, wohingegen die Umsetzung von  $[\text{MoN}_2(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$  (**24**) ( $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1980\text{ cm}^{-1}$ ) mit Trifluormethansulfonsäure zum Hydrazido-Komplex führt (s. Abb. 5.1).

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass ein Distickstoffkomplex mit einer Pentaphosphinumgebung, die nur Diphenyl-substituierte Phosphindonoren beinhaltet, zu keiner hinreichenden Aktivierung des Distickstoffs führt. Je mehr Alkylsubstituenten in die Koordinationssphäre eingebracht werden, desto stärker wird auch die Aktivierung.

Vor diesem Hintergrund haben SÖNCKSEN *et al.* Tripodliganden mit gemischten Aryl-/Alkyl-Substituenten synthetisiert.<sup>[70]</sup> Als Alkylsubstituenten wurden Isopropylgruppen verwendet. Diisopropylphosphin ist kommerziell erhältlich und somit leicht zugänglich. Es weist gute  $\sigma$ -Donor- und schwache  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften auf und sollte somit elektronisch betrachtet eine gute Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden hervorrufen. Allerdings

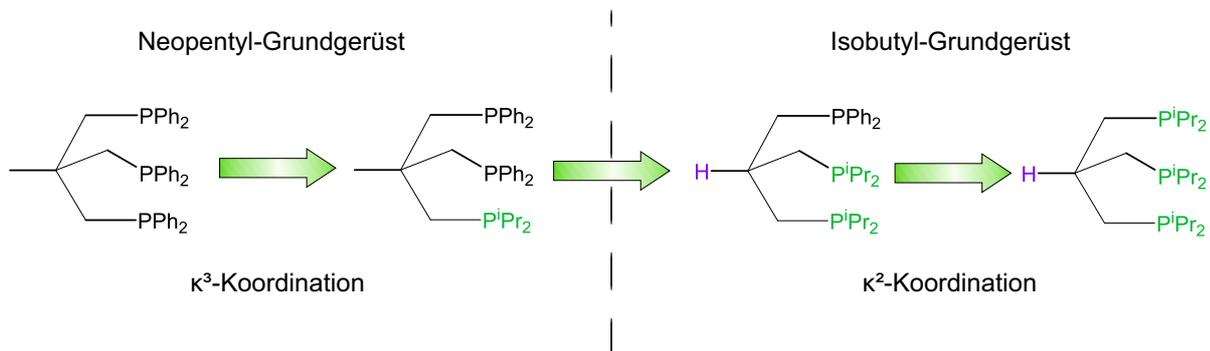


**Abbildung 5.1.** Die Umsetzung von tdppme (**21**) mit  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  liefert  $[\text{MoBr}_3(\text{tdppme})]$  (**22**), welches mit Hilfe einer Natriumamalgamreduktion unter Zugabe von dppm (**14**) oder dmpm (**15**) zum Distickstoffkomplex umgesetzt werden kann (s. Abb. 5.1). **23** und **24** unterscheiden sich hierbei signifikant in der NN-Streckschwingungsfrequenz, was dazu führt, dass **24** mit Trifluormethylsulfonsäure zum Hydrazido-Komplex protoniert werden kann, wohingegen bei **23** keine Umsetzung möglich ist.<sup>[87]</sup>

spielt hier die Sterik eine entscheidende Rolle. Der Tolman-Kegelwinkel von Diisopropylphosphin ist sehr groß, was zu Problemen während der Ligandensynthese und der Koordination an Molybdän führt:

- Für die Synthese eines Liganden, der mehr als einen Diisopropylphosphindonor beinhaltet, ist das Neopentylgrundgerüst nicht flexibel genug. Hierfür ist die Verwendung eines Isobutylgrundgerüsts erforderlich.
- Durch die höhere Flexibilität des Isobutylgrundgerüsts und die damit fehlende Forcierung kommt es statt zu der gewünschten  $\kappa^3$ -Koordination nur zu einer  $\kappa^2$ -Koordination und somit zur Bildung eines Bis(distickstoff)komplexes, sodass die Absättigung der *trans*-Position zum  $\text{N}_2$ -Liganden nicht mehr gegeben ist.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Methylgruppe im Tripod-Grundgerüst für eine vollständige Koordination des Liganden zwingend erforderlich ist, was auch verdeutlicht, dass Diisopropylphosphine in der Tripodchemie als Liganden für Molybdän-

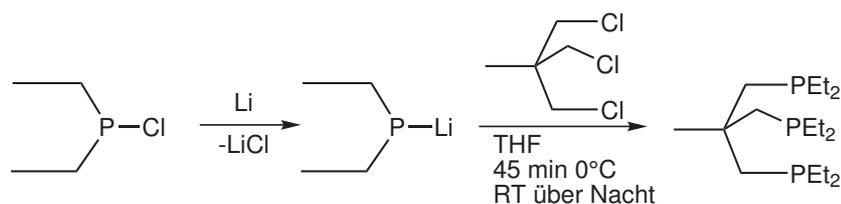


**Abbildung 5.2.** SÖNCKSEN *et al.* untersuchten die Auswirkungen des stufenweisen Austausches von Aryl- gegen Alkylphosphindonoren auf Tripod-Molybdän-Distickstoffkomplexe. Um zwei Donoren auszutauschen, ist der Übergang von einem Neopentyl- zu einem Isobutylgrungerüst notwendig. Diese Änderung führt allerdings dazu, dass an Mo(0) nur noch eine  $\kappa^2$ -Koordination erfolgt.

Distickstoffkomplexe ungeeignet sind. Es ist also unabdingbar, sterisch weniger anspruchsvolle Phosphindonoren zu verwenden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die beiden Tripod-Liganden 1,1,1-Tris(methyldimethylphosphino)ethan (tdmpme) und 1,1,1-Tris(methyldiethylphosphino)ethan (tdepme) synthetisiert werden, da sie die beiden kleinstmöglichen tertiären Phosphindonoren tragen.

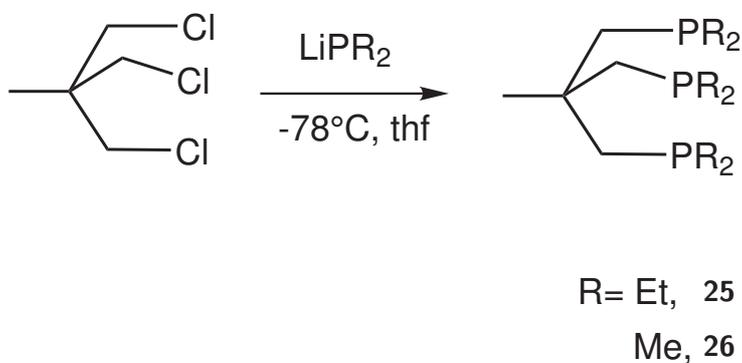
## 5.1. Ligandensynthese

Die ersten Untersuchungen für die Herstellung eines tripodalen Liganden mit kleinen Phosphinen wurden mit Diethylphosphin unternommen, da dieses kommerziell erhältlich ist und mit einem Siedepunkt von 85 °C leichter zu handhaben ist als Dimethylphosphin, welches bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt. Die Synthese von tdepme wurde bereits im Jahre 1962 von WATSON *et al.* publiziert,<sup>[72]</sup> so dass zuerst versucht wurde, diesen Tripod-Liganden nach dem in Abb. 5.3 gezeigten Syntheseweg herzustellen.



**Abbildung 5.3.** Synthese des Tripodliganden tdepme nach WATSON *et al.*<sup>[72]</sup>

Leider konnte das gewünschte Produkt auf diesem Weg nicht erhalten werden. Generell gibt es in der Literatur sehr wenige Beispiele für die Verwendung von Diethylphosphin. Im nächsten Schritt wurde versucht, das kommerziell erworbene Diethylphosphin analog zur Synthese von tdp<sub>3</sub>me zu verwenden.<sup>[87]</sup> Hierfür wurde das Phosphin zunächst mit *n*-Butyllithium versetzt und anschließend langsam zu einer Lösung von 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**33**) gegeben. Allerdings brachte auch diese Reaktion nicht das gewünschte Ergebnis. Es stellte sich heraus, dass Diethylphosphin über einen hohen Dampfdruck verfügt und bereits beim Abwiegen in der Glovebox trotz des hohen Siedepunktes ein signifikanter Anteil in die Gasphase übergeht. MOCK *et al.* berichteten über die Synthese von Bis(diethylphosphino)propan.<sup>[99]</sup> Hierbei wurde Diethylphosphin zunächst in Pentan mit *n*-Butyllithium versetzt und das gebildete Lithiumdiethylphosphid isoliert. Hierbei handelt es sich um einen farblosen Feststoff, der hervorragend gelagert und gehandhabt werden kann. Anschließende Umsetzung mit 1,3-Dichlorpropan lieferte das gewünschte Produkt. Diese Synthese konnte in guten Ausbeuten und hoher Reinheit reproduziert werden, so dass die Reaktionsbedingungen auf die Darstellung des Tripod-Liganden übertragen wurden. Auf diese Weise konnte der tdep<sub>3</sub>me-Ligand (**25**) erhalten werden (s. Abb. 5.4).



**Abbildung 5.4.** Die Synthese der Tripodliganden tdep<sub>3</sub>me (**25**) und tdp<sub>3</sub>mpme (**26**) erfolgt durch Umsetzung mit dem entsprechenden Lithiumphosphid.

Im nächsten Schritt sollte nun auch die Synthese des tdp<sub>3</sub>mpme-Liganden **26** erfolgen. Diese wurde 1971 von WHITESIDES *et al.* publiziert,<sup>[100]</sup> wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit modifiziert. Da Dimethylphosphin nicht kommerziell erhältlich ist, musste dieses zunächst nach einer Vorschrift von GROHMANN *et al.* dargestellt werden (s. Abb. 5.5).<sup>[101]</sup> Hierfür wird ausgehend von Thiophosphorylchlorid eine Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid durchgeführt. Hierbei entsteht Tetramethyldiphosphindisulfid, ein luftstabiler, farbloser Feststoff, welcher anschließend einer Reduktion mit Lithiuma-

luminiumhydrid unterzogen wird. Das entstehende Produkt wird gemeinsam mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Es erfolgt hierbei keine Isolierung des hochgiftigen Dimethylphosphins, sondern eine direkte Umsetzung mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zum Lithiumdimethylphosphid. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen farblosen Feststoff, der sehr gut handhabbar ist. Die Synthese des tdm<sub>p</sub>me-Liganden **26** wurde dann analog zu der von tdep<sub>p</sub>me (**25**) durchgeführt (s. Abb. 5.4).

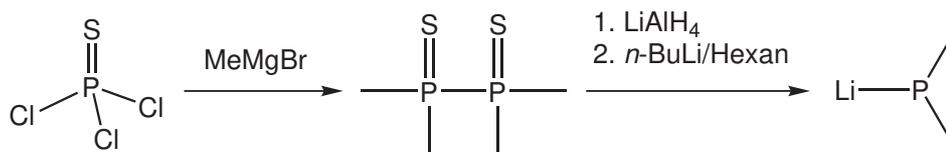


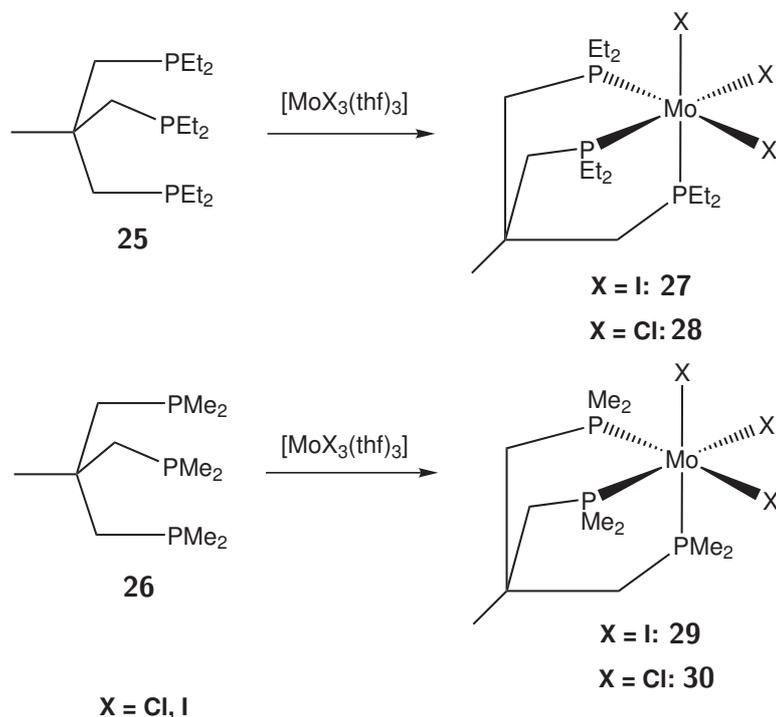
Abbildung 5.5. Synthese von Lithiumdimethylphosphid nach GROHMANN *et al.*<sup>[101]</sup>

## 5.2. Koordination und Umsetzung zum Distickstoffkomplex

Zur Koordination von Tripod-Liganden an Molybdänzentren haben sich im Laufe der Jahre Präkursoren der Art  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bewährt.<sup>[70, 86, 87, 102]</sup> Es ist bekannt, dass diese Präkursoren in meridionaler Koordinationsgeometrie vorliegen. Jedoch ist es ihnen möglich, den Wechsel von *mer* nach *fac* zu vollziehen. Die Auswahl der richtigen Vorstufe spielt hierbei eine große Rolle. Während KRAHMER *et al.* den tdp<sub>p</sub>me-Liganden an  $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$  unter Reflux koordinierten,<sup>[87]</sup> verwendeten BRODA *et al.* zur Koordination von 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan ( $\text{SiP}_3$ )  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  bei Raumtemperatur.<sup>[102]</sup> SÖNCKSEN *et al.* hingegen berichteten, dass die Koordination der Diisopropylphosphin-haltigen Tripod-Liganden lediglich an  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  gelang, während die beiden anderen Mo(III)-Halogenido-Vorstufen zu stark verunreinigten Komplexen führten.<sup>[70]</sup>

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden für die Untersuchungen mit den hier dargestellten Tripod-Liganden tdep<sub>p</sub>me und tdm<sub>p</sub>me  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  und  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  verwendet, da diese mit ähnlichen Systemen die besten Resultate zeigten.

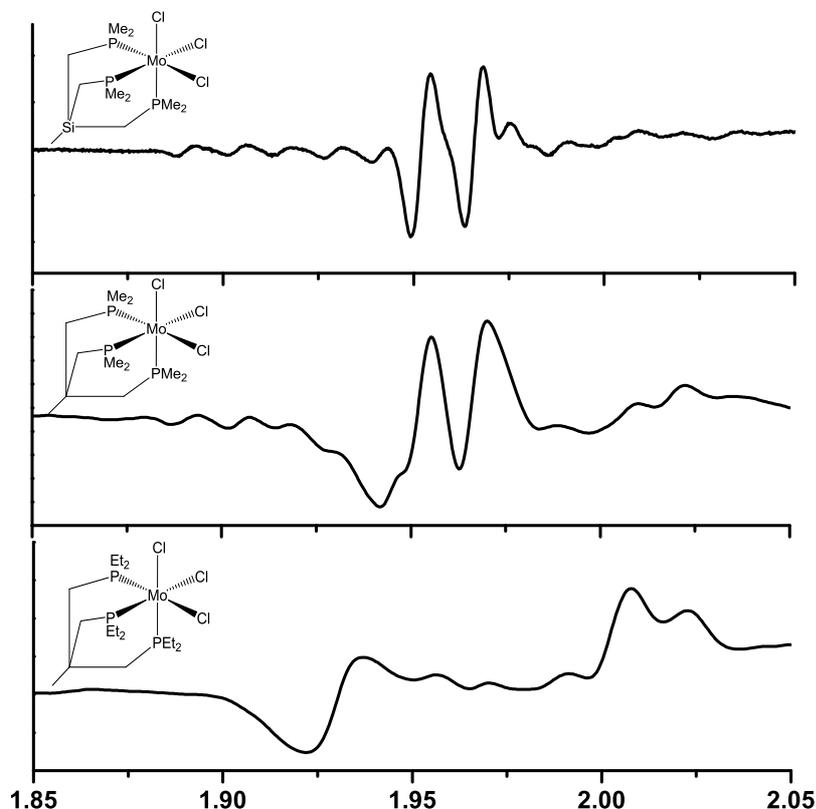
Als Erstes erfolgte die Umsetzung mit  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ . Interessanterweise zeigen die beiden Liganden ein unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer Koordination an diesen Präkursor. Während unter Verwendung von tdm<sub>p</sub>me (**26**) ein Feststoff ausgefällt werden



**Abbildung 5.6.** Die Koordination der beiden Tripodliganden tdepme (**25**) und tdpmpme (**26**) erfolgte an  $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ).

konnte, war bei tdepme (**25**) ein Ausfällen des entsprechenden Mo(III)-Komplexes nicht möglich, sodass für die Umsetzung zum  $\text{N}_2$ -Komplex das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, eine Aufnahme des Rückstandes in THF erfolgte und die resultierende Lösung direkt auf Natriumamalgame gegeben wurde.

Die Umsetzung mit  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  hingegen erbrachte in beiden Fällen einen gelblichen Feststoff, welcher ESR-spektroskopisch untersucht wurde. Auch hier zeigen sich extreme Unterschiede zwischen den beiden Komplexen (s. Abb. 5.7). Als Vergleichssubstanz wurde  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$  gewählt. Die Liganden  $\text{SiP}_3$  und **26** unterscheiden sich lediglich durch ein Silizium-Atom im Grundgerüst des Tripods und sollten somit ähnliche ESR-Spektren liefern. Die beiden Spektren zeigen viele Übereinstimmungen und die selbe Grundstruktur, die typisch für *facial* koordinierte Verbindungen ist. Es sind jedoch auch geringe Unterschiede erkennbar (Abb. 5.7, Mitte und oben). Diese lassen sich damit begründen, dass das Silizium zu anderen Bindungswinkeln des Tripod-Liganden führt. Somit ist die Verzerrung für den Silizium-haltigen Liganden weniger stark als für den kohlenstoffzentrierten Liganden. Das ESR-Spektrum des tdepme-Komplexes **28** hingegen hat keinerlei Ähnlichkeit mit den beiden anderen Spektren. Vermutlich können durch die flexiblen



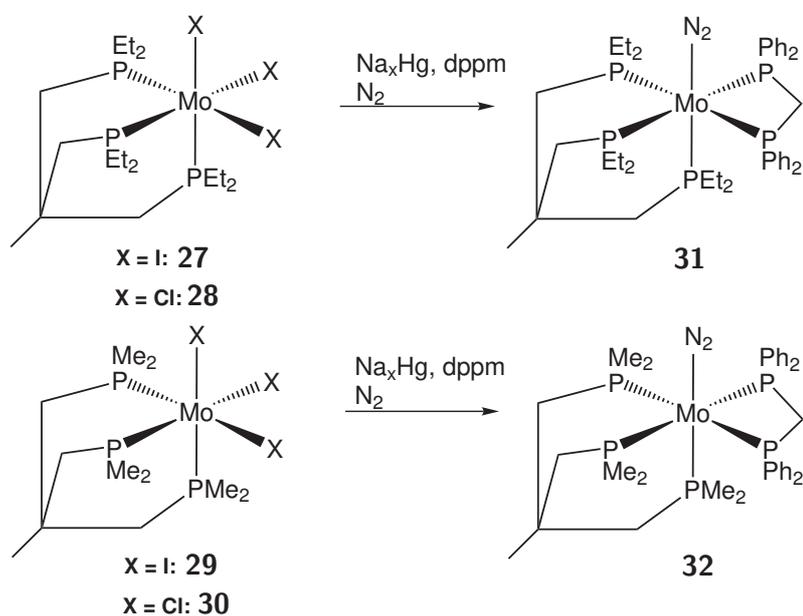
**Abbildung 5.7.** ESR-Spektren von  $[\text{MoCl}_3(\text{tdepme})]$  (**28**, unten),  $[\text{MoCl}_3(\text{tdmpme})]$  (**30**, Mitte) und  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$  (oben). Alle Spektren wurden in einer Dichlormethanlösung des jeweiligen Komplexes aufgenommen.

Ethylgruppen in Lösung mehrere Komplexspezies entstehen, bei denen die Diethylphosphingruppen in verschiedene Richtungen orientiert sind. Es sind auch verbrückende  $\kappa^2$ -Strukturen denkbar, die aufgrund des erhöhten sterischen Anspruches der Diethylphosphine im Vergleich zu den Dimethylphosphinen an dem relativ kleinen Mo(III)-Zentrum bevorzugt sein könnten.

Die Umsetzung der Mo(III)-Stufe zum entsprechenden Distickstoffkomplex erfolgte mittels Natriumamalgamreduktion unter Distickstoffatmosphäre in Gegenwart eines Coliganden. Bei der Auswahl eines geeigneten Coliganden steht einem ein breites Spektrum an Mono- und Diphos-Liganden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit fiel die Wahl auf dppm, da dieses Diphosphin in Kombination mit Tripod-Liganden im Vergleich zu dmpm zu stabileren Distickstoffkomplexen führt.<sup>[87, 102]</sup> Zudem sollten die kleinen Phosphine am Tripod genug Raum für diesen sterisch relativ anspruchsvollen Coliganden bieten, der hierdurch auch den gewünschten Effekt einer Abschirmung des  $N_\alpha$ -Atoms

## 5.2. Koordination und Umsetzung zum Distickstoffkomplex

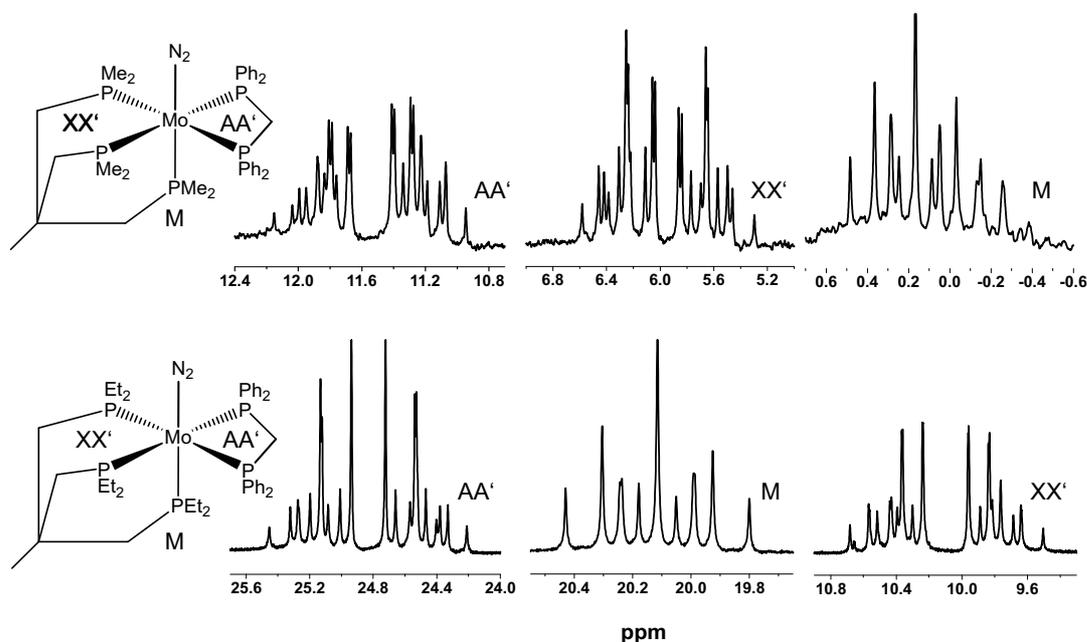
des Distickstoffliganden bewirkt. Außerdem liefert die Literatur diverse Beispiele für Mo-N<sub>2</sub>-Komplexe mit einer Pentaphosphinumgebung unter Verwendung von tripodalen Phosphinliganden in Kombination mit dppm,<sup>[70, 86, 96, 102]</sup> was eine gute Vergleichbarkeit und die Möglichkeit zur Einschätzung des Einflusses der kleinen Phosphine auf die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden zulässt. Zu guter letzt kommt eine Verbindung aus einem kleinen Tripodliganden und dem dppm Coliganden dem angestrebten Design des pentadentaten tetrapodalen Ligandensystems am nächsten, und könnte somit erste Hinweise auf dessen Eigenschaften geben.



**Abbildung 5.8.** Natriumamalgamreduktion der Mo(III)-Stufen **27-30** in Gegenwart des Coliganden dppm lieferte die beiden Monodistickstoffkomplexe **31** und **32**.

Die unterschiedlichen Löslichkeiten, die bereits bei der Synthese der Mo(III)-Komplexe mit tdepme und tdpmpme auffielen, treten auch bei der Isolierung der Molybdän-Distickstoffkomplexe auf: der gebildete [MoN<sub>2</sub>(tdepme)(dppm)]-Komplex konnte mit Methanol gefällt werden, während [MoN<sub>2</sub>(tdmpme)(dppm)] sehr empfindlich ist und nur durch vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels im N<sub>2</sub>-Strom erhalten werden konnte. <sup>31</sup>P-NMR spektroskopische Untersuchungen der beiden erhaltenen Komplexe belegen, dass die entsprechenden Distickstoffkomplexe mit einer Pentaphosphinumgebung erhalten werden konnten. Interessant ist, dass alle Signale des Komplexes **32** einen Hochfeldshift erfahren, welcher für das *trans*-ständige Phosphin am stärksten ausgeprägt ist. Während die Aufspaltung der Signale im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum für **31** sehr deutlich das erwartete AA'XX'M-Muster zeigt, ist **32** etwas verunreinigt, was durch zusätzliche Signale im <sup>31</sup>P-

NMR belegt wird. Diese Verunreinigungen stammen daher, dass eine Ausfällung von **32** nicht möglich war.

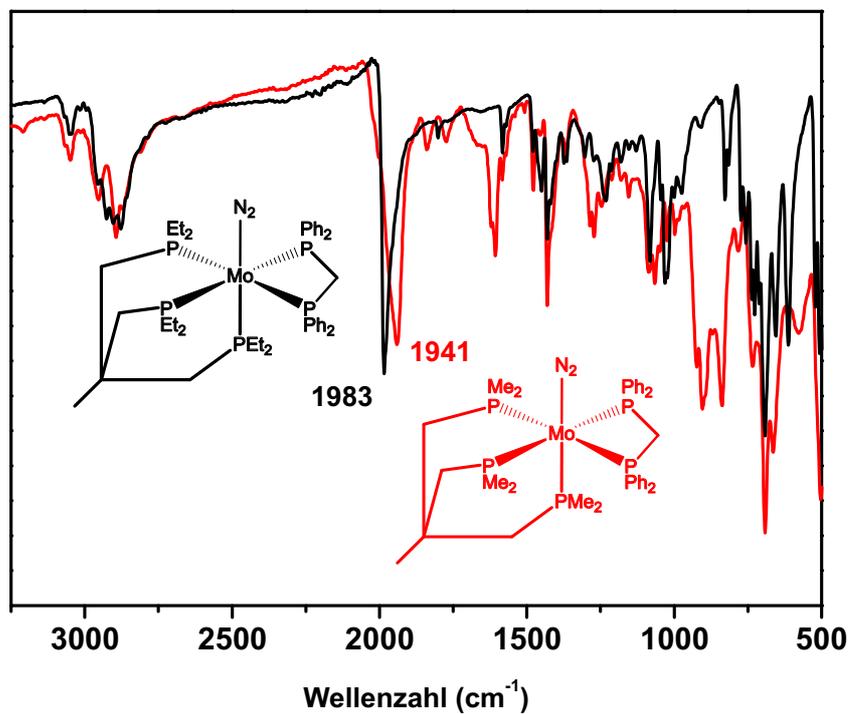


**Abbildung 5.9.** Vergleich der AA'XX'M-Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von **32** (oben) und **31** (unten).

Auch bezüglich der Aktivierung des Distickstoffliganden zeigen die beiden Komplexe **31** und **32** deutliche Unterschiede. Während schwingungsspektroskopische Untersuchungen von **31** eine NN-Streckschwingungsfrequenz von  $1983\text{ cm}^{-1}$  zeigen, liegt sie für **32** bei  $1941\text{ cm}^{-1}$  und spiegelt somit eine deutlich stärkere Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden wieder (s. Abb. 5.10).

Dieser enorme Unterschied ist sehr erstaunlich, da beide Tripodliganden jeweils drei Alkylphosphine tragen. Ein direkter Vergleich mit anderen  $[\text{MoN}_2(\text{tripod})(\text{dppm})]$ -Komplexen ist in Abb. 5.11 dargestellt. Einen Zusammenhang zwischen der Aktivierung eines Distickstoffliganden und der Anzahl der Alkylphosphindonoren in Systemen der Form  $[\text{MoN}_2(\text{tripod})(\text{diphos})]$  stellten BRODA *et al.* im sogenannten Broda-Plot dar.<sup>[86]</sup> Eine Version des Broda-Plots mit ausgewählten Komplexen ist in Abb. 5.12 dargestellt. Stellt man hier einen Vergleich zwischen **32** und  $[\text{MoN}_2(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$  an, so fällt auf, dass **32** gegenüber dem siliziumzentrierten Tripod-System eine um  $11\text{ cm}^{-1}$  stärkere Aktivierung zeigt. Dieses liegt vermutlich an den leicht veränderten Bindungslängen und -winkeln.

Anhand des modifizierten Broda-Plots wird besonders deutlich, dass **31** im Vergleich zu anderen ähnlichen Komplexen eine sehr schwache Aktivierung aufweist. Um Hinweise zu



**Abbildung 5.10.** IR-Spektren von [MoN<sub>2</sub>(tdepme)(dppm)] (**31**, schwarz) und [MoN<sub>2</sub>(tdmpme)(dppm)] (**32**, rot). Die NN-Streckschwingungsfrequenz weist eine Differenz von 42 cm<sup>-1</sup> auf.

erhalten, ob es sich hierbei um elektronische und/oder sterische Effekte handelt, wurden DFT Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

## 5. Tripodale Liganden mit Alkylphosphinen

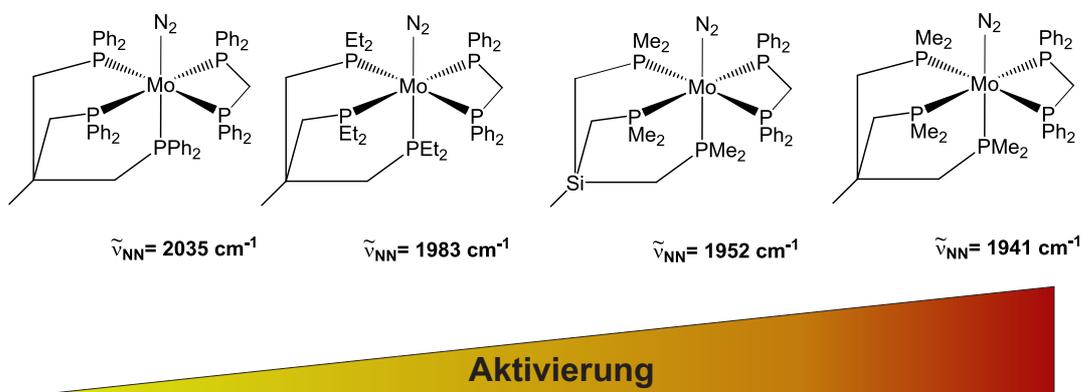


Abbildung 5.11. Vergleich der NN-Streckschwingungsfrequenzen einiger Molybdän-Distickstoffkomplexe mit einem Tripod-Liganden und dppm als Coliganden. Die Stärke der Aktivierung nimmt von links nach rechts zu.

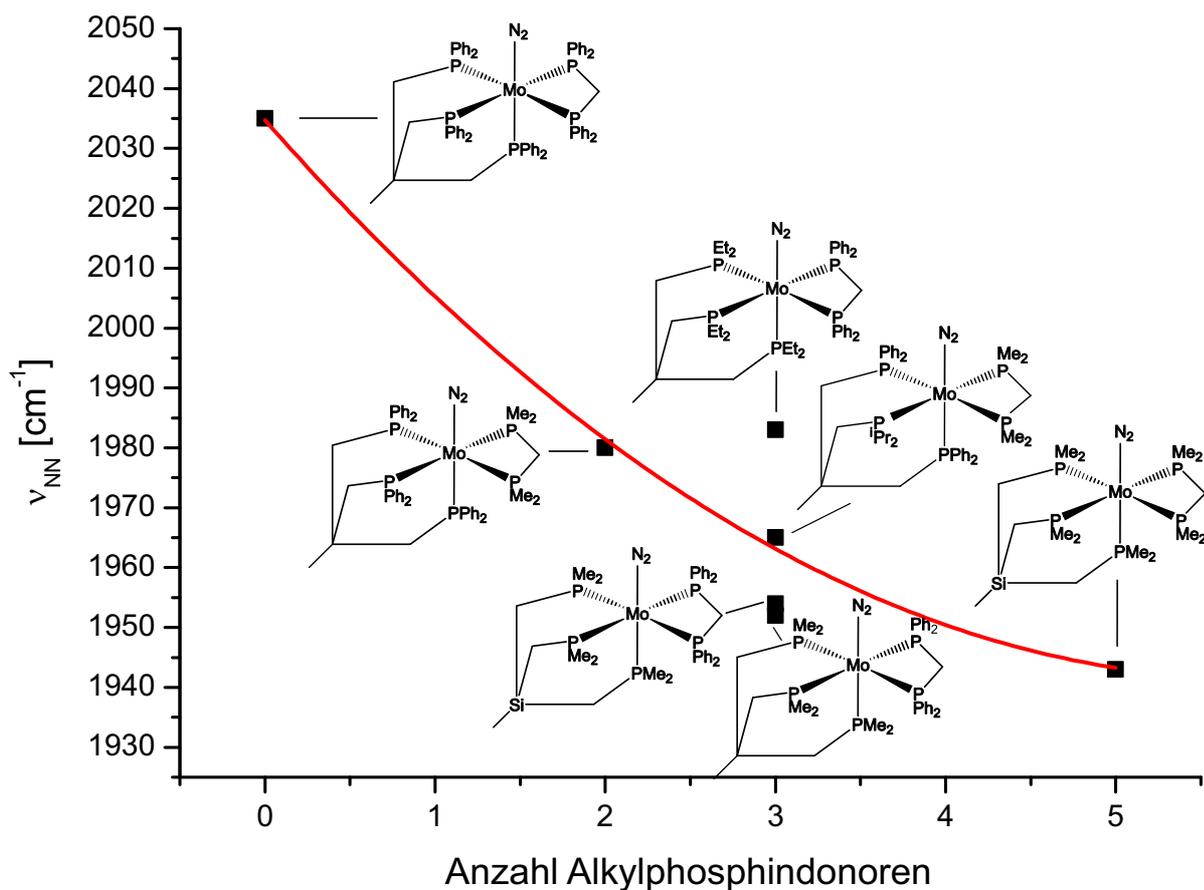
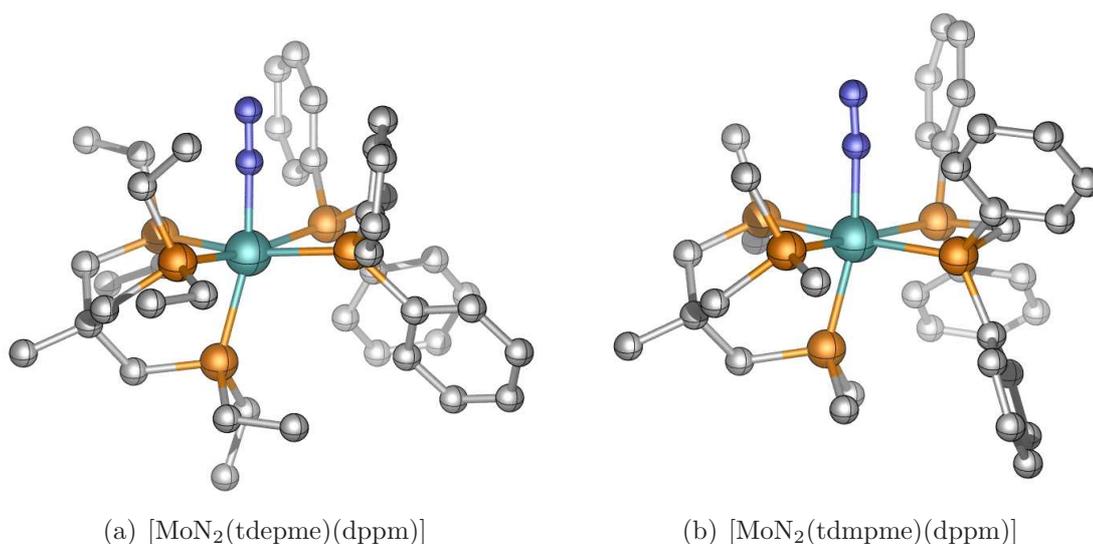


Abbildung 5.12. Zusammenhang zwischen der Aktivierung eines Distickstoffliganden und der Anzahl an Alkylphosphindonoren in einem System der Art [MoN<sub>2</sub>(tripod)(diphos)] nach BRODA *et al.*<sup>[86]</sup>

## 5.3. DFT-Rechnungen

Um mehr Einblick in die Struktur der beiden Komplexe zu erhalten und eine mögliche Erklärung für die stark unterschiedliche Aktivierung des Distickstoffliganden zu finden, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Ausgewählte Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Auffällig ist, dass bei dem Komplex mit *tdmpme* der Abstand vom Molybdänzentrum zum axialen Phosphindonor mit 2.4001 Å kleiner ist als bei dem Komplex mit *tdepme* (2.4118 Å). Dieses deutet darauf hin, dass der Donor stärker an den Komplex gebunden ist und somit eine größere Aktivierung herbeiführt. Der gravierenste Unterschied in den beiden Strukturen findet sich allerdings in den  $P_{eq}$ -Mo- $P_{ax}$  Winkeln zum Coliganden *dppm*. Hier wird deutlich, dass die Verwendung des *tdepme*-Liganden mit den relativ raumgreifenden Diethylphosphingruppen in Kombination mit *dppm* zu einer Aufweitung dieser Winkel auf bis zu 111° führt, also eine starke Verzerrung des Oktaeders bewirkt. Bei *tdmpme* ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt und die Werte finden sich mit 100° in einem für Tripod-/Dipod-Systeme normalen Bereich. Dieses könnte eine Erklärung für die unerwartet schwache Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden in **31** liefern.

Auffällig ist, dass im Vergleich zu den tridentaten Systemen die Mo- $P_{ax}$ -Bindung in den Tripod-Komplexen deutlich länger ist. Dieses spiegelt sich auch in der vergleichsweise geringeren Aktivierung wieder.



**Abbildung 5.13.** DFT-Strukturen (PBE0/def2-TZVP; D3BJ, ZORA).

**Tabelle 5.1.** Vergleich der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten.

	[MoN <sub>2</sub> (tdepme)(dppm)]	[MoN <sub>2</sub> (tdmpme)(dppm)]	
N-N	1.1221	1.1179	[Å]
Mo-N	1.9869	2.006	[Å]
Mo-P <sub>ax.</sub>	2.4553	2.4365	[Å]
Mo-P <sub>eq.</sub> av.	2.4118	2.4001	[Å]
Mo-N-N	178.42	175.69	[°]
P <sub>ax.</sub> -Mo-N	165.15	166.39	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> dppm av.	109.17	100.63	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> dppm	67.22	68.48	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> tripod av.	82.37	83.25	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> tripod	88.81	87.48	[°]

## 5.4. Zusammenfassung Teil II

Die Erarbeitung geeigneter Synthesebedingungen für die P-C-Bindungsknüpfung mit den kleinen Alkylphosphinen Dimethyl- und Diethylphosphin wurde schrittweise von bidentaten auf tripodale Ligandensysteme erweitert. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Synthese der beiden Tripod-Liganden tdepme und tdmpme angewandt. Koordination an [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] bzw. [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] mit anschließender Natriumamalgamreduktion unter Zugabe des Coliganden dppm führte zu den beiden entsprechenden Monodistickstoffkomplexen. Die Auswirkungen der Verwendung kleiner Alkylphosphinonoren auf die Aktivierung des Distickstoffliganden wurde untersucht und mit bekannten Systemen verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die sterisch weniger anspruchsvollen Dimethylphosphine eine deutlich bessere Aktivierung des Distickstoffliganden bewirken als Diethylphosphinogruppen. Somit erscheinen sie in Hinblick auf den Aufbau eines pentadentaten tetrapodalen Ligandensystems geeigneter.



## **Teil III.**

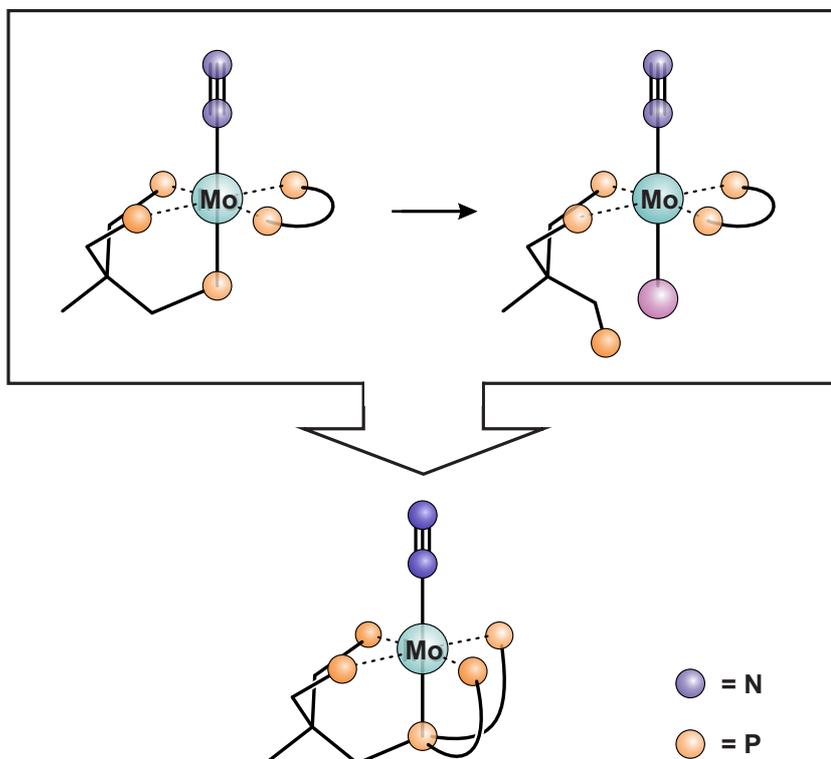
# **Synthese und Koordination von pentaPod-Liganden**



## 6. Pentadentate tetrapodale Ligandensysteme

Die Umsetzung des  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$ -Komplexes mit Protonen und Elektronen im Chatt-Zyklus führt lediglich zu substöchiometrischen Mengen Ammoniak. Dieses ist hauptsächlich auf die Disproportionierungsreaktion bei der Regenerierung des Katalysators sowie den Bindungsbruch der Metall-Phosphinbindung bei Intermediaten mit hohen Metall-Oxidationsstufen zurückzuführen. Um diesen Problemen entgegenzuwirken, wurden bisher tripodale Liganden zur Absättigung der *trans*-Position zum Distickstoffliganden sowie tri- und tetradentate Liganden zur Erhöhung der Stabilität der Komplexe verwendet.<sup>[70, 78, 87, 102–105]</sup> Bei den tripodalen Systemen trat jedoch teilweise das Problem auf, dass es lediglich zu einer  $\kappa^2$ -Koordination bzw. einer Dekoordination eines Phosphindonors kam,<sup>[70]</sup> wohingegen bei den tetradentaten Systemen keine Absättigung der *trans*-Position stattfindet und somit immernoch die Möglichkeit zur Disproportionierung gegeben ist. Die in diesem Kapitel vorgestellten pentadentaten tetrapodalen (pentaPod) Ligandensysteme vereinen beide Konzepte: (i) durch den fünfzähligen Liganden wird der maximal mögliche Chelateffekt erzielt, was die Koordination sämtlicher Phosphindonoren stärkt und somit einen sehr stabilen Katalysator liefert; (ii) die *trans*-Position zum Distickstoff wird abgesättigt und zudem stabilisiert, da der entsprechende Phosphindonor durch sogenanntes „Strapping“ fest an das Metallzentrum gebunden wird (s. Abb. 6.1). Formal kann man diese Liganden als Fusion aus einem tridentaten und einem tripodalen Liganden ansehen.

Ein weiterer Vorteil dieser komplett neuen Ligandenarchitektur besteht darin, dass dieser nur eine freie Koordinationsstelle an einem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum bietet. Bei dem resultierenden Distickstoffkomplex handelt es sich somit um einen *single site* Katalysator. Dieses bietet den großen Vorteil, dass das Abfangen der Intermediate, die während eines katalytischen Zyklusses durchlaufen werden, erleichtert wird, da kein Austausch des *trans*-Liganden gegen Reaktanden möglich ist. Hierdurch können Hinweise gewonnen werden, ob ein Chatt-ähnlicher Pentaphosphin-Komplex eine distale oder eine alternierende Reaktionskaskade begünstigt.



**Abbildung 6.1.** Während bei tripodalen Liganden eine Dekoordination eines Phosphindonors durch z.B. Lösungsmittel oder das Anion der verwendeten Säure (grüne Kugel) möglich ist, ist dieser Donor bei einem pentaPod Liganden fest an das Metallzentrum gebunden.

## 6.1. Literaturbekannte pentadentate tetrapodale Ligandensysteme

Die Arbeitsgruppe um GROHMANN beschäftigt sich schon seit langer Zeit mit pentadentaten tetrapodalen Liganden.<sup>[106–108]</sup> Diese weisen allerdings eine andere Architektur auf als die in dieser Arbeit präsentierten Systeme und besitzen kein reines Phosphindonor-Set. Pentadentate tetrapodale Liganden lassen sich in vier Klassen einteilen, je nach verbrückendem Atom, Beschaffenheit der Seitenarme (aliphatisch oder aromatisch) und Symmetrie:

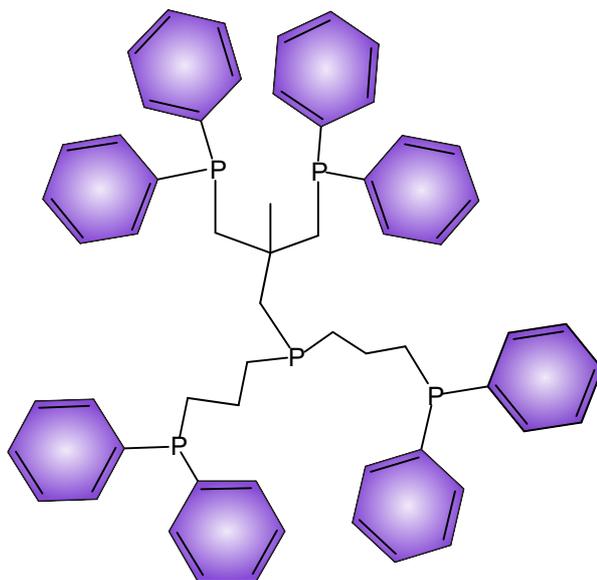
- **Klasse I:** Die Verbrückung von den verzweigten aliphatischen C<sub>3</sub>-Seitenarmen erfolgt über eine 2,6-disubstituierte-Pyridinyl-Einheit.<sup>[106–113]</sup>
- **Klasse II:** Die Verbrückung erfolgt über ein im Ring befindliches Heteroatom. Auch die Seitenarme besitzen aromatische Koordinationseinheiten (z.B. Pyridin,



Die meisten Liganden weisen hierbei eine  $C_{2v}$ -Symmetrie auf (Klasse I-III). Einige Beispiele sind in Abb. 6.2 gezeigt. Es sind jedoch bisher keine pentadentaten tetrapodalen Liganden bekannt, die als Brückenkopfatome ein Phosphin beinhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden entsprechen am ehesten der Klasse IV, da sie keine  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzen. Das Konzept der „Koordinationskappe“ ist besonders für die Stickstofffixierung von Interesse, da sämtliche Chemie an der 6. Koordinationsstelle und somit am Distickstoffliganden ablaufen sollte.

## 6.2. $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$

Der erste pentaPod-Ligand, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist (2-((Bis-(3-(diphenylphosphino)propyl)phosphino)methyl)-2-methylpropan-1,3-diyl)-bis-(diphenylphosphin) ( $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$ ). In diesem Liganden sind alle terminalen Phosphindonoren mit zwei Phenylgruppen substituiert. Diese bieten einen einfachen synthetischen Zugang und weisen den großen Vorteil der Luftstabilität auf. Zudem sind zahlreiche Arbeiten mit Diphenylphosphin-haltigen Liganden bekannt. Diphenylphosphin stellt das am häufigsten verwendete und dementsprechend auch sehr gut untersuchte Phosphin dar. Zudem ist es kommerziell erhältlich und lässt sich einfach handhaben. Ein weiterer Vorteil der Diphenylphosphingruppen liegt in dem recht großen sterischen Anspruch, welcher eine Abschirmung des Distickstoffliganden bewirkt. Zudem sollte durch den  $\pi$ -Akzeptorcharakter eine feste Bindung der Phosphine an das Metallzentrum erreicht werden. Allerdings führt dieser wiederum auch zu einer Abschwächung der Aktivierung, da Elektronendichte vom Metallzentrum abgezogen wird.

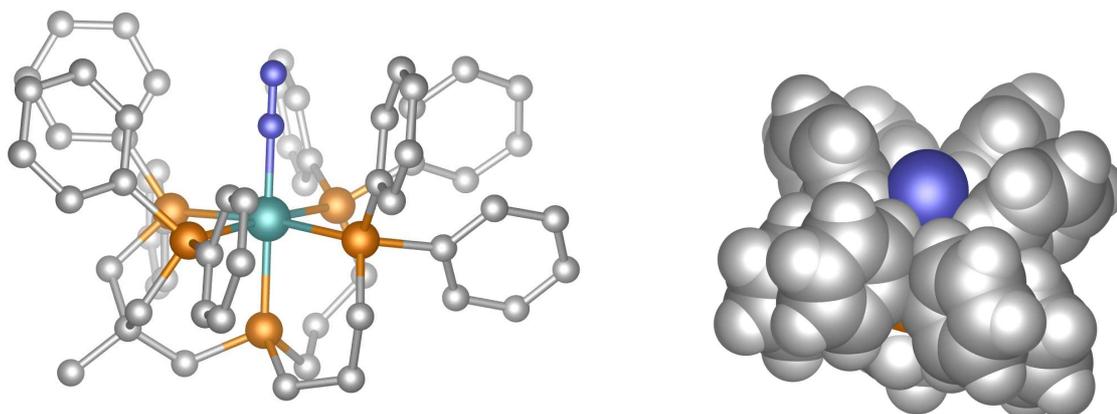


**Abbildung 6.3.** Der pentadentate tetrapodale Ligand  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**) verfügt über vier Diphenylphosphineinheiten.

### 6.2.1. DFT-Rechnung

Der große sterische Anspruch der Diphenylphosphingruppen kann auch zu Problemen bei der Koordination führen. Um herauszufinden, ob der  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$ -Ligand überhaupt in der Lage ist, einen Molybdän-Distickstoffkomplex auszubilden, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese weisen auf eine Struktur hin, bei der der  $N_2$ -Ligand sterisch sehr gut abgeschirmt ist (s. Abb. 6.4).

Die Bindungslängen und -winkel entsprechen den erwarteten Werten. Somit ist davon auszugehen, dass diese Verbindung gebildet werden kann (s. Tab. 6.1). Die NN-Bindungslänge ist mit 1.122 Å länger als in freiem  $N_2$  (1.098 Å). Die Mo-N-Bindungslänge ist etwas kürzer als in anderen Systemen, was in Kombination mit dem mit 2.394 Å ziemlich kurzen Mo- $P_{ax}$ -Abstand auf eine starke Aktivierung des Distickstoffs hindeutet. Der Mo-N-N-Bindungswinkel liegt mit 179.2° sehr dicht an dem idealen Winkel von 180° und zeigt, dass der  $N_2$ -Ligand quasi senkrecht steht und somit eine sehr gute Überlappung mit dem  $d_{z^2}$ -Orbital des Metallzentrums vorliegen sollte. Der Oktaeder ist ein wenig verzerrt, was durch den Tripod-Teil des Liganden zu Stande kommt.



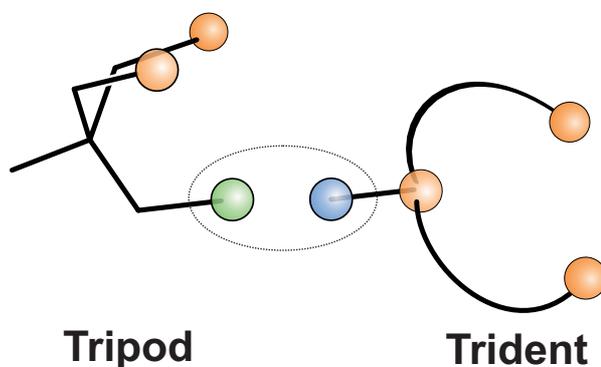
**Abbildung 6.4.** DFT-Struktur von  $[MoN_2(P_2^{Ph}PP_2^{Ph})]$ . Links wurden die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen. Rechts: 100% Van-der-Waals-Radius.

**Tabelle 6.1.** Auswahl der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten von  $[MoN_2(P_2^{Ph}PP_2^{Ph})]$

	$[MoN_2(P_2^{Ph}PP_2^{Ph})]$	
N-N	1.122	[Å]
Mo-N	2.000	[Å]
Mo- $P_{ax}$ .	2.394	[Å]
Mo- $P_{eq. av}$ .	2.462	[Å]
Mo-N-N	179.2	[°]
$P_{ax}$ -Mo-N	176.7	[°]
$P_{eq.}$ -Mo- $P_{ax}$ . tripod av.	85.9	[°]
$P_{eq.}$ -Mo- $P_{eq.}$ . tripod	80.9	[°]
$P_{eq.}$ -Mo- $P_{ax}$ . trident av.	88.7	[°]
$P_{eq.}$ -Mo- $P_{eq.}$ . trident	91.6	[°]

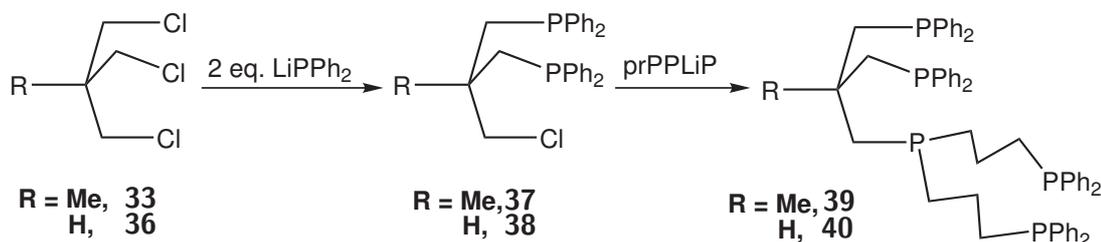
### 6.2.2. Synthese

Um einen pentaPod-Liganden aufzubauen, werden ein Trident- und ein Tripod-Teil benötigt, die über geeignete funktionelle Gruppen miteinander verknüpft werden (s. Abb. 6.5). Um eine P-C-Bindung aufzubauen, hat sich die sogenannte Salzmetathese nach URIARTE *et al.* bewährt.<sup>[119]</sup> Umsetzung eines sekundären Phosphins mit einer Lithiumbase wie z.B. *n*-Butyllithium führt zur Deprotonierung des Phosphins. Hierbei wird ein Lithiumphosphid generiert, welches mit einem Alkylhalogenid unter Abspaltung des entsprechenden Lithiumsalzes zu einer P-C-Bindungsknüpfung führt.



**Abbildung 6.5.** Zur Synthese eines pentaPod-Liganden werden ein Tripod- und ein Trident-Teil benötigt, welche so funtionalisiert sind, dass eine P-C-Bindungsknüpfung möglich ist (blaue und grüne Kugel).

Zur Synthese des  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  Liganden müssen somit zuerst die beiden entsprechenden Bausteine dargestellt werden. Als Trident-Teil eignet sich der unter Abschnitt 4.2 vorgestellte prPPHP-Ligand **11** bestens, da er bereits über ein deprotonierbares sekundäres Phosphin verfügt. Somit kann er durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium leicht in das entsprechende Lithiumphosphid überführt werden und erfüllt damit die Bedingungen für die P-C-Bindungsknüpfung. Für den Tripod-Teil wurden zwei verschiedene Systeme untersucht, welche auf einem Neopentyl- bzw. Isobutylgrundgerüst basieren. Um diese zu erhalten, wurden die jeweiligen Tris(chloro)-Vorstufen (1,1,1-(Tris(chloromethyl))ethan (**33**) und 1,1,1-(Tris(chloromethyl))methan (**36**)) mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid umgesetzt, sodass zunächst 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(chloromethyl)ethan (MePPCl, **37**) bzw. 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(chloromethyl)methan (HPPCl, **38**) erhalten wurden. Die verbleibende Chlorgruppe am Tripod-Teil stellt durch die hohe Bildungstendenz von Lithiumchlorid in der folgenden Salzmetathese eine gute Abgangsgruppe dar. Reaktion mit prPPLiP führte zu den beiden pentaPod-Liganden  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**) und  $H-P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**40**).



**Abbildung 6.6.** Syntheseübersicht für die Darstellung der beiden pentaPod-Liganden  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**) und  $H-P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**40**).

### 6.2.3. Koordination und Umsetzung zum Distickstoffkomplex

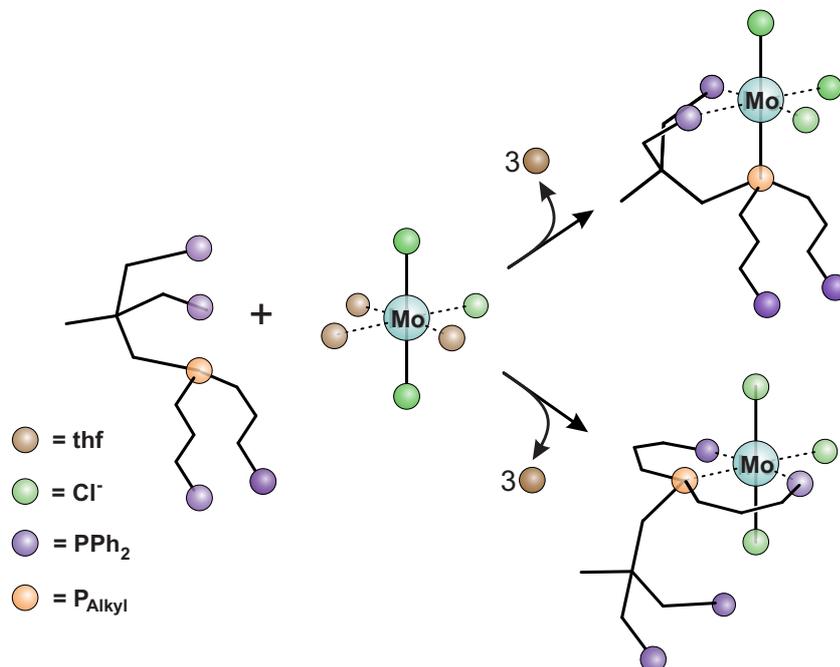
Für die Koordination der pentaPod Liganden **39** und **40** wurden zwei verschiedene Wege untersucht:

- Koordination an  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  und anschließende Natriumamalgamreduktion
- Ligandenaustausch mit  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$

#### Koordination an $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ und anschließende Natriumamalgamreduktion

Die Koordination eines pentaPod-Liganden an  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  ist nicht trivial. Die Mo(III)-Vorstufe besitzt durch die Möglichkeit des Austauschs der labilen THF-Liganden drei freie Koordinationsstellen, während ein pentaPod-Ligand fünf Donoratome bietet. Somit ist nicht klar, welche der fünf Donoratome an das Metallzentrum koordinieren. Aufgrund der erhöhten Nukleophilie des zentralen Phosphoratoms sollte dieses zuerst binden. Die verbleibenden Phosphindonoren besitzen jedoch im Falle von **39** und **40** alle die gleiche Reaktivität, sodass entweder das *fac*-trpd-Isomer (trpd = Tripod), welches durch eine Koordination des Tripod-Teils entsteht, oder das *mer*-Isomer (durch Koordination des Trident-Teils) gebildet werden kann (s. Abb. 6.7).

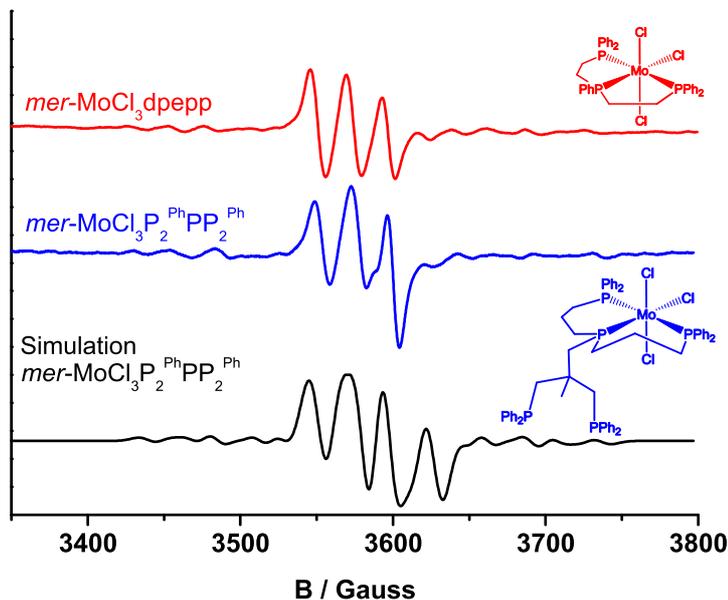
Um Informationen über die Koordinationsgeometrie der paramagnetischen Mo(III)-Stufe zu erhalten, wurden ESR-Spektren aufgenommen. Durch Vergleich mit Spektren anderer Komplexe bekannter Koordinationsgeometrie können Hinweise erhalten werden, ob eine *meridionale* oder eine *faciale* Koordination vorliegt. Als Vergleichssystem wurde  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]^{[78]}$  verwendet (s. Abb. 6.8). Es ist bekannt, dass  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  *meridional* koordiniert ist. Betrachtet man nun das ESR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_2^{Ph}PP_2^{Ph})]$ ,



**Abbildung 6.7.** Bei der Koordination von  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  kann es theoretisch zu der Ausbildung verschiedener Isomere kommen. Koordiniert der Tripod-Teil zuerst, so wird das *fac*-trpd-Isomer erhalten (oben). Koordiniert hingegen der Trident-Teil zuerst, so bildet sich der *meridional* koordinierte Komplex (unten).

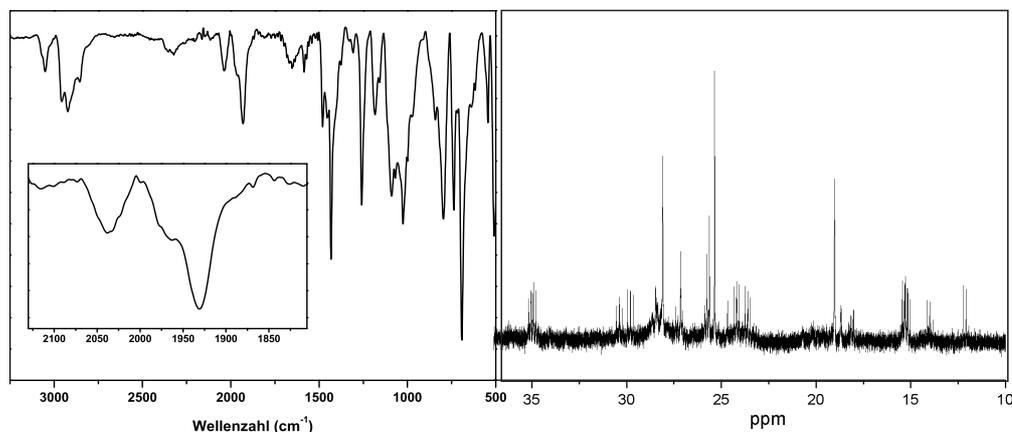
so fällt auf, dass es eine starke Übereinstimmung mit dem  $MoCl_3$ -Komplex des tridentaten Liganden dpepp zeigt, was auf eine *meridionale* Koordination des  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$ -Liganden hindeutet. Dieses ist verständlich, da  $[MoCl_3(thf)_3]$  sich hierfür keiner Umlagerung unterziehen muss. Zusätzlich ist der tridentate Teil des Liganden flexibler und sollte ein weniger gespanntes System bilden. Das erhaltene ESR-Spektrum wurde zusätzlich simuliert (s. Abb. 6.8, unten, schwarz).

Allerdings führt die *meridionale* Vorkoordination bei der anschließenden Amalgamreduktion zu Problemen, da hierdurch die Bildung von Koordinationspolymeren begünstigt wird. Dieses hängt insbesondere auch mit der Mo(II)-Stufe zusammen, die während der Reduktion durchlaufen wird. Die beiden verbliebenen Chlorido-Liganden weisen eine starke Tendenz auf, *trans*-ständig zueinander aufzutreten. Hierbei kann es zur Dekoordination eines Phosphins kommen, wodurch die intermolekulare Koordination ebenfalls gegenüber der intramolekularen begünstigt wird. Im  $^{31}P$ -NMR Spektrum zeigt sich dementsprechend nicht das erwartete AA'XX'M-Aufspaltungsmuster, sondern sehr breite Signale, die keinerlei Feinstruktur erkennen lassen (s. Abb. 6.9, rechts). Auch das IR-Spektrum gibt Grund zu der Annahme, dass Koordinationspolymere gebildet wur-



**Abbildung 6.8.** ESR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (Mitte, blau). Vergleich mit dem ESR-Spektrum von  $\text{mer-}[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$  (oben, rot) sowie Simulation (unten, schwarz). Für die Simulation wurden folgende Parameter verwendet:  $A(\text{Mo}) = 138.60 \text{ MHz}$ ,  $A(\text{P}_2^{\text{Ph}}) = 52.46 \text{ MHz}$  (2 Phosphine),  $A(\text{P}) = 67.55 \text{ MHz}$ ,  $g\text{-Wert} = 1.94$ ,  $\text{Linienbreite} = 1.68 \text{ mT}$ .

den. Es sind diverse NN-Streckschwingungsfrequenzen erkennbar (s. Abb. 6.9, links). Dieses Ergebnis konnte sowohl für den Liganden mit dem Neopentyl- als auch dem Isobutylgrundgerüst gefunden werden. Die Probleme bei der Komplexbildung sind somit nicht auf ein zu flexibles Ligandengerüst zurückzuführen, sondern eher auf den mangelnden Reaktivitätsunterschied der trident- und tripod-Phosphine.

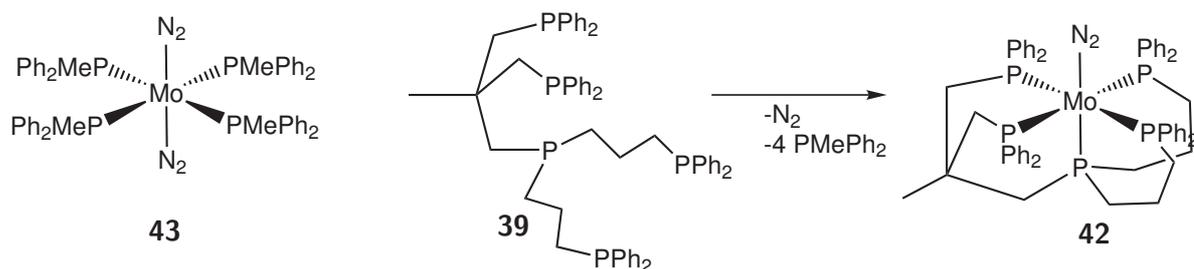


**Abbildung 6.9.** Das IR Spektrum von **39** (links) zeigt diverse NN-Streckschwingungsbanden, welche noch einmal vergrößert dargestellt wurden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (rechts) zeigt sehr breite und undefinierte Signale ohne Feinstruktur. Beide Spektren deuten auf die Bildung eines Koordinationspolymers hin.

### Umsetzung mit $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$

Da auf dem Wege der direkten Amalgamreduktion ein Koordinationspolymer gebildet wurde, wurde eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen mit dem  $\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ -Liganden untersucht. Der Chelateffekt spielt bei dynamischen Prozessen eine große Rolle und sollte das thermodynamisch begünstigte Produkt liefern. Der große Vorteil des hier verfolgten Ansatzes liegt darin, dass keine schrittweise Koordination der Phosphindonoren erfolgt, sondern die Koordination in einem Schritt verläuft. Hierfür bietet sich die Verwendung des Precursors *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ <sup>[120]</sup> an. GRADERT *et al.* und NISHIBAYASHI *et al.* nutzten diese Mo(0)-Bis(distickstoff)-Vorstufe bereits erfolgreich, um Distickstoffkomplexe mit Diphosphinen bzw. NHC-Liganden zu generieren.<sup>[121–124]</sup> Interessanterweise sind hierfür keine Redox-Prozesse von Nöten. Es findet lediglich ein Ligandenaustausch statt. Die vier sterisch anspruchsvollen und wenig nukleophilen Monophosphine ( $\text{PMePh}_2$ ) stellen recht labile Liganden dar und sollten durch den fünfzähligen Liganden schon bei geringen Temperaturen substituiert werden können (s. Abb. 6.10).

Das gebildete Produkt wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Hierbei fiel als Erstes auf, dass sehr viel freier Ligand im Produkt enthalten ist. Bei Betrachtung des positiven ppm Bereiches fällt schnell auf, dass kein definierter Komplex entstanden ist,



**Abbildung 6.10.** Der Mo(0)-Precursor **43** soll mit **39** unter Ligandenaustausch aufgrund des Chelateffektes den Distickstoffkomplex **42** bilden.

sondern ein Gemisch aus diversen Komplexspezies. Dieses wird besonders anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie deutlich. Im Gegensatz zum durch Amalgamreduktion erhaltenen Produkt zeigt die Untersuchung der Austauschreaktion Signale im eindimensionalen Spektrum, welche eine erkennbare Aufspaltung besitzen, was auf das Vorliegen definierter Komplexe schließen lässt (Abb. 6.11). Das  $^{31}\text{P}$ -COSY zeigt allerdings, dass anstatt der erwarteten drei nicht äquivalenten Phosphorspezies oftmals mindestens vier miteinander koppelnde Kerne vorliegen. Dieses deutet entweder auf die Bildung verbrückender Strukturen oder lediglich eine  $\kappa^4$ -Koordination hin. Der Chelat-Effekt scheint also nicht auszureichen, um den sterisch sehr anspruchsvollen Liganden vollständig zu koordinieren.

Im IR-Spektrum zeigt der Edukt-Bis(distickstoff)-Komplex **43** NN-Streckschwingungsfrequenzen bei  $1995$  und  $1914 \text{ cm}^{-1}$ , während das Produkt der Ligandenaustauschreaktion mit **39** Streckschwingungen bei  $2024$  und  $1932 \text{ cm}^{-1}$  besitzt (s. Abb. 6.13). Leider war die Aufnahme eines Raman-Spektrums aufgrund der starken Fluoreszenz nicht möglich, sodass nicht abschließend geklärt werden konnte, ob diese Streckschwingungen von einem Mono- oder Bisdistickstoff-Komplex, bzw. einem Gemisch aus beidem stammen. Somit war leider auch keine Einschätzung des Effektes eines pentaPod-Liganden auf die Aktivierung des Distickstoffs möglich. Auch für dieses Experiment zeigen sich keine Unterschiede zwischen dem Neopentyl- (**39**) und dem Isobutyl- (**40**) Grundgerüst.

Die Ergebnisse der Koordinationsversuche weisen darauf hin, dass mit einem pentaPod-Liganden, der nur Diarylphosphingruppen beinhaltet, kein definierter Monodistickstoffkomplex erhalten werden kann. Es ist eine Modifizierung der Donoratome von Nöten, um eine gezielte Vorkoordination des Liganden zu erzielen und somit die Bildung von Koordinationspolymeren und unerwünschte Komplexgeometrien effektiv zu unterdrücken.

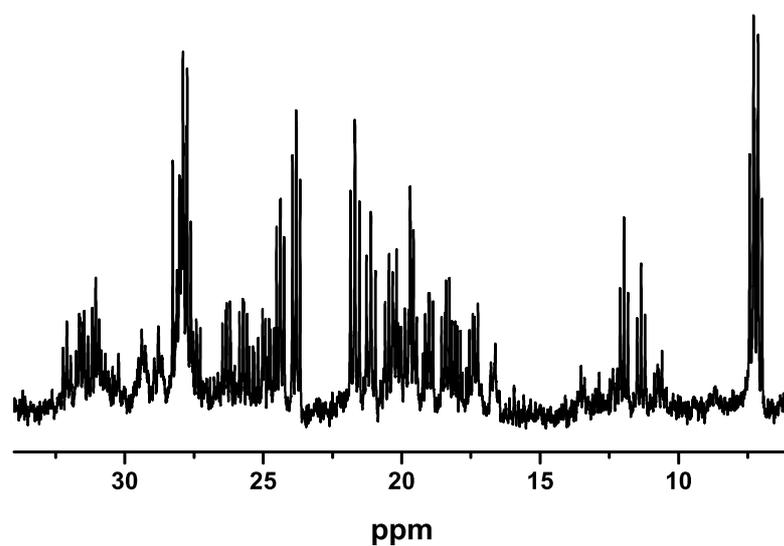


Abbildung 6.11.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Reaktionsproduktes der Austauschreaktion von **39** mit **43**.

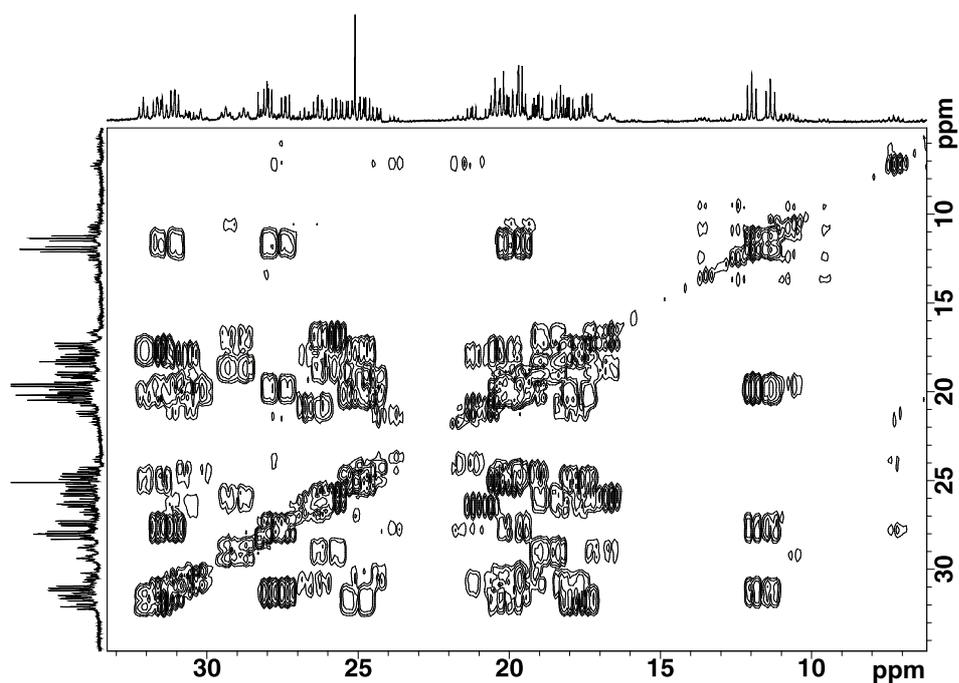


Abbildung 6.12.  $^{31}\text{P}$ -COSY NMR Spektrum des Reaktionsproduktes der Austauschreaktion von **39** mit **43**.

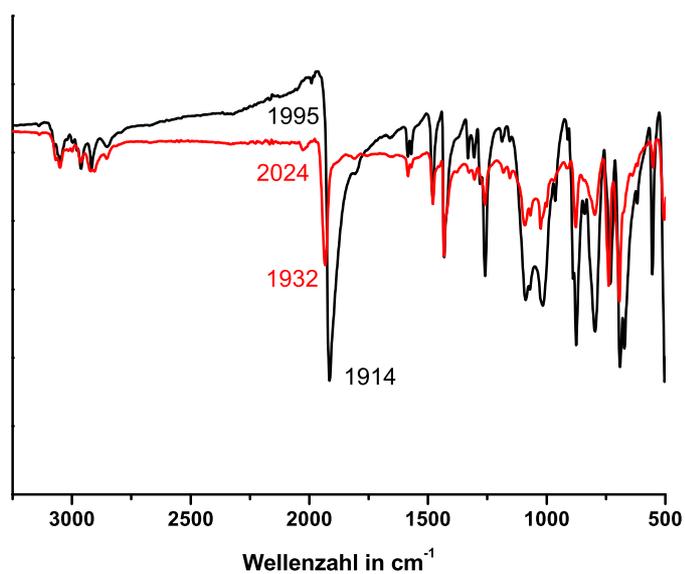
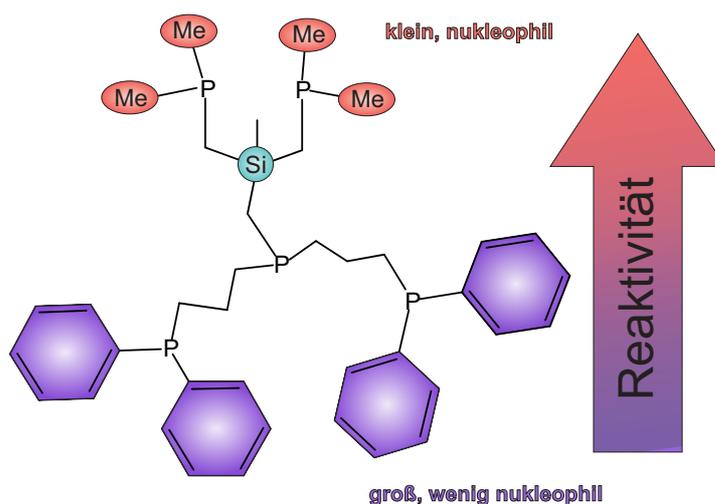


Abbildung 6.13. IR-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  (**43**, schwarz) und des Produktes der Austauschreaktion mit **39** (rot).

### 6.3. Der siliziumzentrierte pentaPod Ligand



Um dem Problem der Bildung von Koordinationspolymeren während der Amalgamreduktion entgegenzuwirken, ist es erforderlich, eine Reaktivitätsabstufung innerhalb der Phosphindonoren des pentaPod Liganden zu erzeugen. Hierfür bietet sich die Verwendung von Dimethylphosphin an, welches jedoch aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit (bei Raumtemp. gasförmig) und Giftigkeit in freier Form schwierig zu handhaben ist. Bekannt ist, dass Si-Cl-Bindungen sehr reaktiv sind und mit  $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$  unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu  $\text{Si-CH}_2\text{PMe}_2$  reagieren.<sup>[125, 126]</sup> Diese Methode zur Einführung von Dimethylphosphingruppen wurde bereits zur Darstellung von Silizium-zentrierten Tripod-Liganden angewendet, welche dann ebenfalls zu Distickstoff-Komplexen umgesetzt werden konnten.<sup>[86, 102]</sup> Hierbei hat sich gezeigt, dass die Aktivierung des Distickstoffs mit steigender Anzahl der Alkylphosphindonoren zunimmt. Somit erscheint die Verwendung solcher Liganden vielversprechend. Henning Broda entwickelte zudem eine Methode, die auch den synthetischen Zugang zu gemischten Alkyl-/Aryl-Silatripods ermöglicht.<sup>[86]</sup> Basierend auf diesen Arbeiten sollte der pentadentate tetrapodale Ligand (2-((Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phosphino)methyl)-2-methylpropane-1,3-diyl)bis(dimethylphosphino)silan ( $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ , **46**) synthetisiert und koordiniert werden.



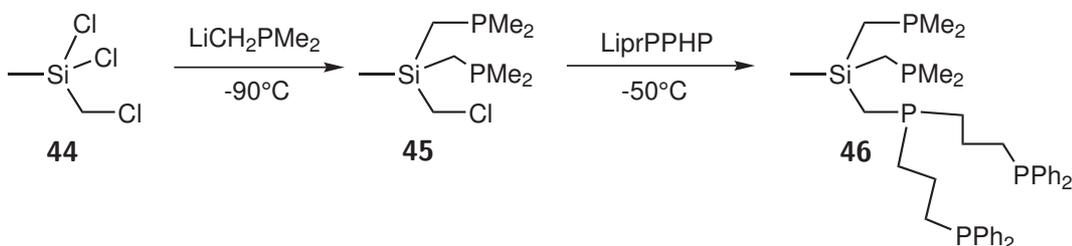
**Abbildung 6.14.** Der pentaPod-Ligand  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**46**) verfügt über unterschiedliche Phosphindonoren und weist somit eine abgestufte Reaktivität auf. Diese ist für Diphenylphosphingruppen (lila) eher gering, während sie für Dimethylphosphineinheiten (rot) hoch ist.

Dieser Ligand **46** sollte aufgrund seiner Reaktivitätsabstufung (s. Abb. 6.14) innerhalb der Phosphindonoren die regioselektive Bildung des *fac-trpd*- $\text{MoCl}_3$ -Komplexes begünstigen. Nach erfolgreicher Koordination sollte die Umsetzung zum Distickstoffkomplex sowie eine Analyse der Eigenschaften bezüglich Aktivierung des  $\text{N}_2$ -Liganden und Reaktivität gegenüber Säuren erfolgen.

### 6.3.1. Synthese

Die Synthese des Liganden **46** erfolgt in einer Eintopf-Synthese (s. Abb. 6.15), die analog zu einem Protokoll von Henning Broda durchgeführt wurde.<sup>[86]</sup> Hierfür wird  $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ , welches durch Reaktion von Trimethylphosphin mit *tert*-Buthyllithium gewonnen wird,<sup>[125]</sup> in Ether suspendiert und bei  $-90^\circ\text{C}$  mit Methylchloro(chloromethyl)silan (**44**) umgesetzt. Bei dieser Temperatur wird selektiv die Si-Cl Bindung angegriffen, da diese eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber C-Nukleophilen aufweist als die C-Cl-Bindung, sodass **45** gebildet wird. Nach Erwärmen auf  $-50^\circ\text{C}$  wird der lithiierte Trident-Ligand  $\text{prPPLiP}$  hinzugegeben, welcher dann mit der noch verbliebenen C-Cl-Bindung reagiert und den  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ -Liganden **46** liefert. Auch bei dem letzten Reaktionsschritt spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Während bei zu tiefen Temperaturen keine Reaktion abläuft, kommt es bei zu hohen Temperaturen zur Bildung von Nebenprodukten.

Die Reaktion lieferte zwar das gewünschte Produkt, jedoch nicht in ausreichender Reinheit, um eine eindeutige Charakterisierung vorzunehmen. Betrachtet man das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (s. Abb. 6.16), so erkennt man, dass als Hauptprodukt eine Spezies mit drei verschiedenen Phosphindonoren entstanden ist. Das Signal bei  $-16.6$  ppm kann den



**Abbildung 6.15.** Die Synthese von **46** verläuft in einer Eintopfreaktion. Hierbei wird zunächst **44** mit Lithiumdimethylphosphid zu der Ligandenvorstufe **45** umgesetzt, welche nicht isoliert wird. Im letzten Schritt erfolgt die Reaktion mit dem tridentaten Liganden  $\text{prPPLiP}$  zum pentaPod-Liganden **46**.

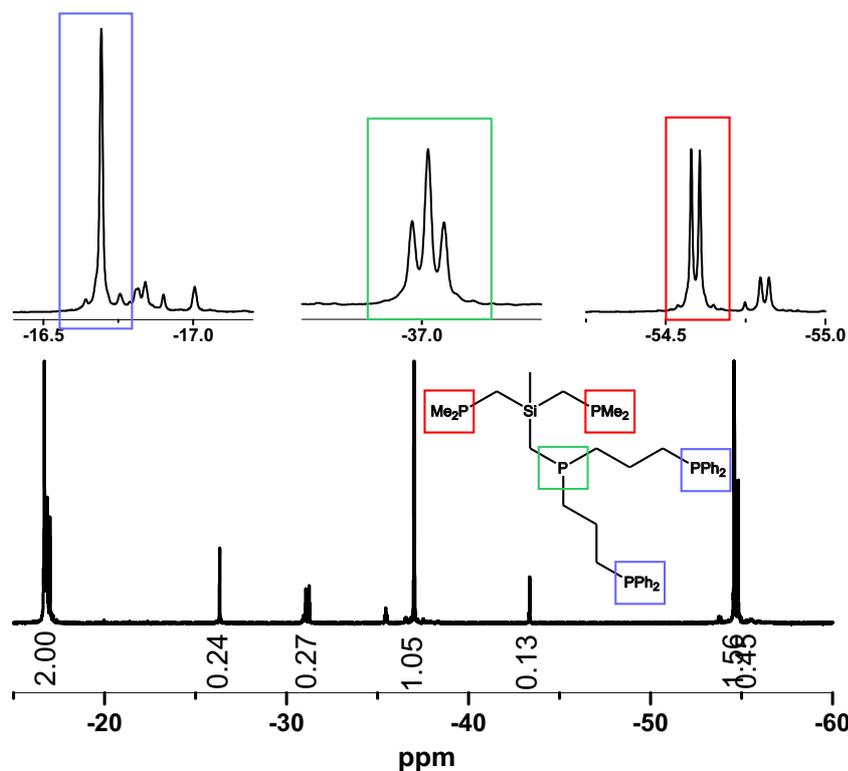


Abbildung 6.16.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von 46. Es sind noch einige Verunreinigungen vorhanden.

Diphenylphosphin-Gruppen des Trident-Teils zugeordnet werden, während das Signal bei ca. -54 ppm auf Dimethylphosphingruppen hindeutet. Die Verschiebung von -37 ppm passt gut auf das verbrückende Phosphin. Auch die Aufspaltungen würden für den gewünschten Liganden passen. So spaltet das zentrale Phosphin in ein Triplett auf, da es mit den beiden Dimethylphosphingruppen koppelt. Andersherum spalten diese in ein Dublett auf, da sie mit dem zentralen Phosphoratom koppeln. Allerdings sieht man auch noch eine zweite Spezies bei ca. -55 ppm, welche ebenfalls zu einem Dublett aufspaltet und im Verhältnis 1:3 vorliegt. Zudem sind auch noch diverse andere Verunreinigungen enthalten. In dem Bereich um -16 ppm, wo das Signal für die  $\text{PPh}_2$ -Gruppen zu erwarten ist, sind ebenfalls mehrere Signale erkennbar, was auf das Vorhandensein mehrerer Spezies mit entsprechend ähnlichen Shifts hindeutet. Nichtsdestotrotz wurden Koordinationsversuche mit dem erhaltenen Liganden unternommen, da im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum vielversprechende Signale gefunden wurden, die auf die Anwesenheit eines Liganden mit fünf Phosphindonoren hindeuten. Zudem sollte eventuell eine Aufreinigung bzw. Charakterisierung durch Komplexierung möglich sein.

### 6.3.2. Komplexierung und Umsetzung zum Distickstoffkomplex

Die Komplexierung des pentaPod Liganden  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**46**) soll zeigen, ob das Konzept der abgestuften Reaktivität wie erwartet selektiv zur Bildung des *fac-trpd*-Isomers führt und ob hierdurch ein Mo(0)-Distickstoffkomplex mit einem  $\kappa^5$  koordinierten pentaPod Liganden erzielt werden kann. Als Molybdän-Precursor wurde hierbei  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  verwendet. Die Koordination des Liganden erfolgt durch Rühren in einer 1:1-Mischung aus THF und Dichlormethan. Bereits nach einigen Stunden präzipitiert ein gelber Feststoff, welcher abfiltriert werden kann. Dieser wurde ESR-spektroskopisch untersucht und mit den Ergebnissen von  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$  verglichen (s. Abb. 6.17). Die beiden Spektren zeigen qualitativ große Ähnlichkeiten. Es zeigt sich aber auch, dass  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**47**) einen geringeren Reinheitsgrad besitzt wodurch im Bereich zwischen 2.00 und 2.05 weitere Signale auftauchen. Nichtsdestotrotz kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Verbindungen eine sehr ähnliche Koordinationssphäre des Metallzentrums besitzen.

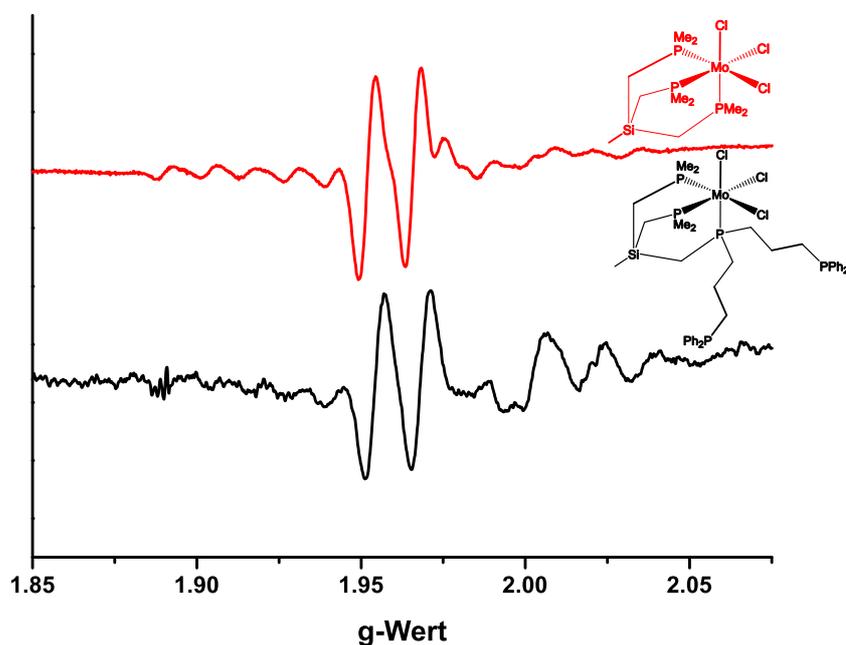
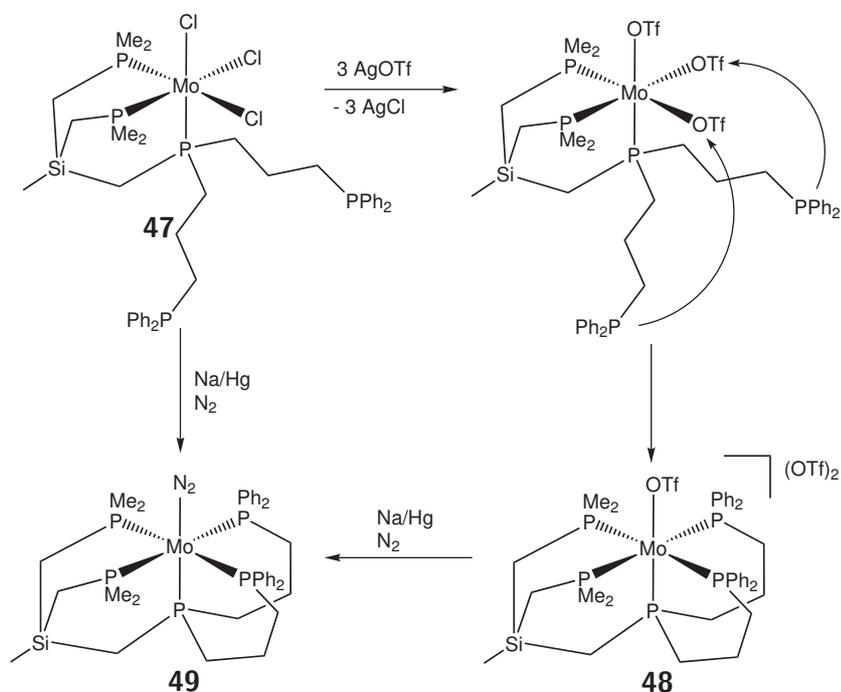


Abbildung 6.17. ESR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$  (oben,rot) und  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**47**, schwarz, unten).

Diese Mo(III)-Vorstufe wurde auf zwei verschiedenen Wegen zum Distickstoffkomplex umgesetzt:

- Natriumamalgamreduktion

- Umsetzung mit Silbertriflat, dann anschließende Natriumamalgamreduktion



**Abbildung 6.18.** Die Synthese von **49** wurde auf zwei verschiedenen Wegen untersucht. Entweder wurde die Mo(III)-Stufe **47** direkt auf Natriumamalgam gegeben (links) oder vorher mit Silbertriflat umgesetzt (rechts). Hierdurch erfolgt die Fünffach-Koordination bereits auf der Mo(III)-Stufe.

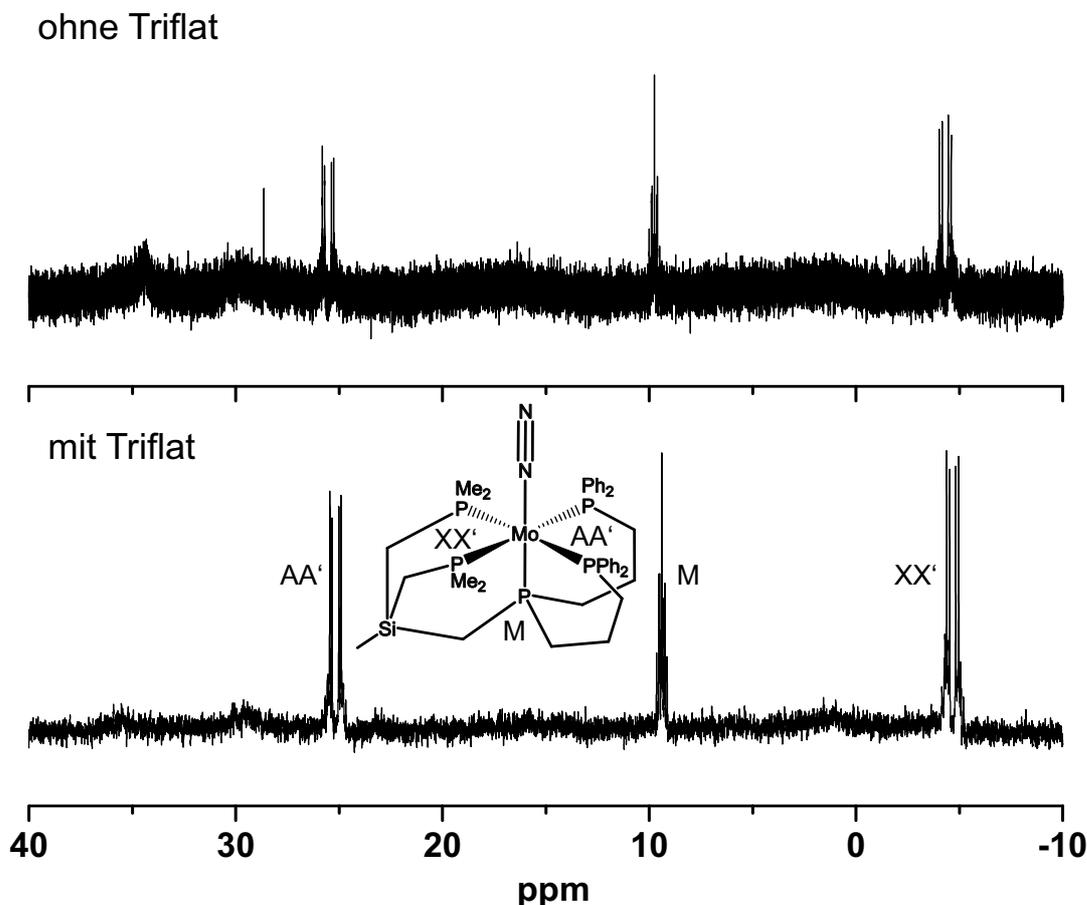
### Natriumamalgamreduktion

Unterzieht man  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**47**) einer Natriumamalgamreduktion unter Distickstoffatmosphäre und evaporiert man anschließend das Lösungsmittel vorsichtig im N<sub>2</sub>-Strom, so kann ein rötlicher Feststoff erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass ein Distickstoffkomplex mit einem AA'XX'M-Aufspaltungsmuster gebildet wurde. Dieser ist jedoch stark verunreinigt. Zahlreiche sehr breite Signale deuten erneut auf die Bildung eines Koordinationspolymers hin (s. Abb. 6.19). Alle Aufreinigungs- und insbesondere Fällungsversuche führten im IR-Spektrum zu einer Abnahme der N<sub>2</sub>-Bande und zur Zerstörung des Produktes. Der gewünschte N<sub>2</sub>-Komplex konnte auf diese Weise nicht isoliert werden.

### Triflatroute

Die sogenannte Triflatroute wurde schon von Jan Kraemer in seiner Dissertation untersucht<sup>[96]</sup> und von Henning Broda bei einem ähnlichen System erfolgreich angewendet.<sup>[102]</sup> Dieser Ansatz basiert darauf, bereits auf der Mo(III)-Stufe eine Fünffach-Koordination zu erzielen, sodass problematische Umlagerungsreaktionen, die während der Reduktion zum Distickstoffkomplex ablaufen können, verhindert werden. Hierfür wird zunächst der entsprechende Mo(III)-Komplex mit dem koordinierten Liganden mit Silbertriflat versetzt. Hierbei erfolgt unter Bildung von Silberchlorid, welche die Triebkraft der Reaktion darstellt, ein Ligandenaustausch der Chlorido- gegen Triflatoliganden. Diese sind sehr labil und können im nächsten Schritt durch die stärker bindenden Phosphinliganden substituiert werden (s. Abb. 6.18, rechts). Das entstandene Silberchlorid setzt sich im Kolben ab und die überstehende Lösung kann direkt einer Natriumamalgamreduktion unterzogen werden. Hierbei verfärbt sich die ursprünglich grüne Lösung sofort rot, was auf eine sehr hohe Reaktivität der fünffach-koordinierten Mo(III)-Spezies hindeutet. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die Natriumamalgamreduktion weiter oben beschrieben. Vergleicht man nun die beiden <sup>31</sup>P-NMR Spektren der Produkte (Abb. 6.19), die mit und ohne Triflatroute erhalten werden konnten, so fällt auf, dass durch Verwendung des Triflats die Reinheit deutlich gesteigert werden konnte. Zudem wird die Bildung des Koordinationspolymers stark verringert.

Auf diese Weise konnte zum ersten Mal ein Monodistickstoff-Komplex mit einer Pentaphosphin-Umgebung erhalten werden. Allerdings bringt die Triflatroute auch Nachteile mit sich. Da der N<sub>2</sub>-Komplex, wie oben beschrieben, sehr anfällig für Aufreinigungs- und insbesondere Ausfällungsversuche jeglicher Art ist, kann er nur durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels im N<sub>2</sub>-Strom gewonnen werden. Dieses führt dazu, dass das gebildete Natriumtriflat nicht abgetrennt werden kann. Alle Versuche, dieses mit z.B. Kronenethern zu entfernen, schlugen fehl. Dieses führt unter anderem dazu, dass keine vernünftige Elementaranalyse erhalten werden konnte und dass das Produkt für katalytische Versuche nicht geeignet ist, da eine genaue Einwaage des reinen Komplexes unmöglich ist. Zudem wird der Kristallisationsprozess durch die Verunreinigungen gestört, so dass keine Einkristalle gewonnen werden konnten.

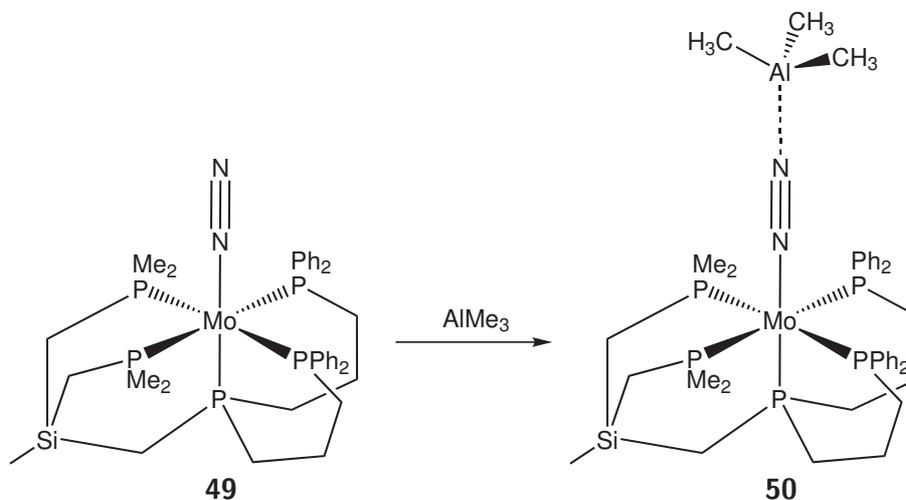


**Abbildung 6.19.** Vergleich der erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren von **49** nach erfolgter Natriumamalgamreduktion ohne zuvorige Behandlung mit Silbertriflat (oben) und mit (unten). Die Ausbeute an Distickstoffkomplex konnte deutlich gesteigert werden und die Bildung von Koordinationspolymeren wurde stark vermindert.

### 6.3.3. Reaktivität gegenüber Säuren

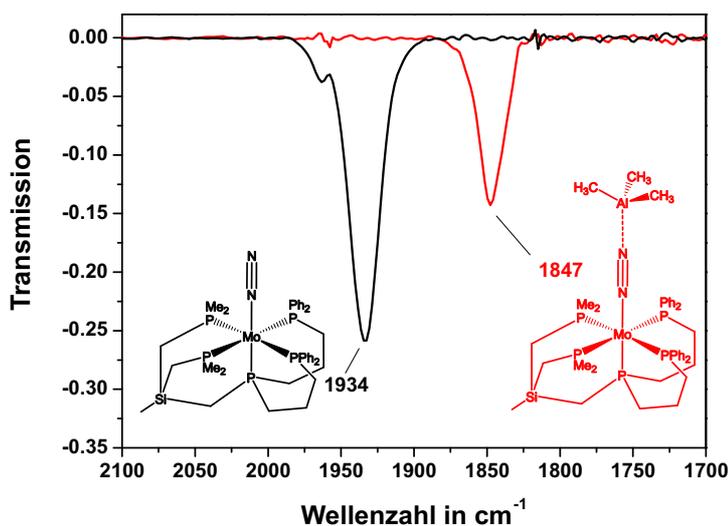
Um zu untersuchen, ob eine katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak nach dem Chatt-Zyklus mit **49** prinzipiell möglich ist, wird der erste Schritt des Zyklusses durchgeführt. Hierbei handelt es sich um die Protonierung zum Hydrazido-Komplex. Hierfür wurden  $\text{HBar}^F$  und Trifluormethansulfonsäure getestet. In beiden Fällen kam es zur Zersetzung des Komplexes. Dieses hängt damit zusammen, dass das Silizium im Grundgerüst des Liganden gegenüber starken Protonensäuren nicht stabil ist.<sup>[127]</sup> Um zu zeigen, dass der Distickstoffligand trotzdem ausreichend aktiviert und für weitere Funktionalisierungen zugänglich ist, wurde die Umsetzung mit der Lewis-Säure Trimethylaluminium untersucht (s. Abb. 6.20).<sup>[128]</sup>

### 6.3. Der siliziumzentrierte pentaPod Ligand $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$



**Abbildung 6.20.** Die Reaktion mit der Lewis-Säure Trimethylaluminium soll zeigen, dass der Distickstoffligand in **49** für weitere Funktionalisierungen zugänglich ist.

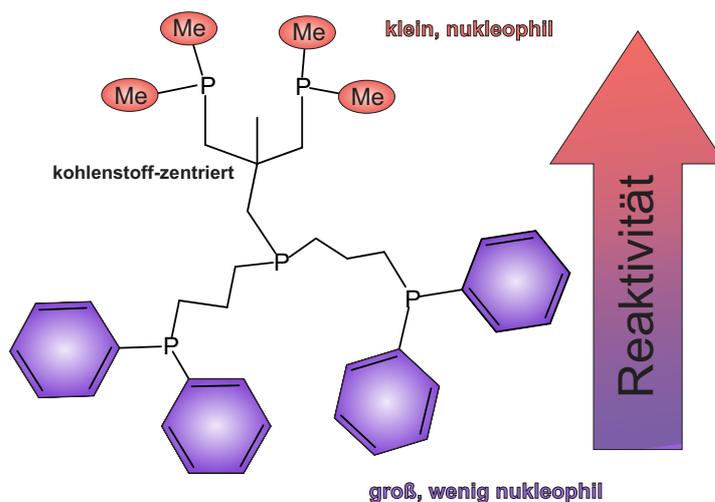
Zur Charakterisierung bietet sich die Flüssig-IR-Spektroskopie an. Ähnliche Experimente wurden auch bereits von BRODA *et al.* durchgeführt.<sup>[102]</sup> Misst man das Schwingungsspektrum von **49** in Benzol, so liegt die  $\text{N}_2$ -Bande bei  $1934\text{ cm}^{-1}$ . Versetzt man die benzolische Lösung nun tropfenweise mit Trimethylaluminium bis eine Farbänderung eintritt, erfährt die Bande einen starken Shift ( $\Delta = 87\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen. Dieser ist auf die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes zurückzuführen.



**Abbildung 6.21.** Die  $\text{N}_2$ -Bande von **49** shiftet im Flüssig-IR-Experiment unter Zugabe von  $\text{AlMe}_3$  von  $1934\text{ cm}^{-1}$  zu  $1847\text{ cm}^{-1}$ .

## 6.4. $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$

Wie Arbeiten von HOPF *et al.* gezeigt haben,<sup>[127]</sup> sind Organo-Silizium-Verbindungen inkompatibel mit Protonensäuren, da es zur Spaltung von Si-C-Bindungen kommt. Diese Beobachtung konnte auch von BRODA *et al.* gemacht werden.<sup>[102]</sup> Es war ihnen nicht möglich, einen Molybdän-Distickstoffkomplex, welcher einen Liganden mit siliziumzentriertem Grundgerüst beinhaltet, mit Säuren zum Hydrazido-Komplex umzusetzen. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $[MoN_2SiP_2^{Me}PP_2^{Ph}]$ -Komplex wurde dieses Verhalten ebenfalls beobachtet (s. Abschnitt 6.3.3). Somit war es von Nöten, eine Syntheseroute für pentaPod-Liganden zu entwickeln, die sterisch wenig anspruchsvolle Dialkylphosphine beinhalten, aber auf das Silizium im Grundgerüst verzichten (s. Abb. 6.22). Hierbei wurden die Erkenntnisse genutzt, die bei der Synthese der Tripod-Liganden tdepme (**25**) und tdpmpme (**26**) gewonnen werden konnten (s. Abschnitt 5).



**Abbildung 6.22.** Konzept eines kohlenstoffzentrierten pentaPod-Liganden mit Reaktivitätsabstufung innerhalb der Phosphindonoren. Hierdurch soll die Bildung von Koordinationspolymeren verhindert sowie Protonierungsreaktionen ermöglicht werden.

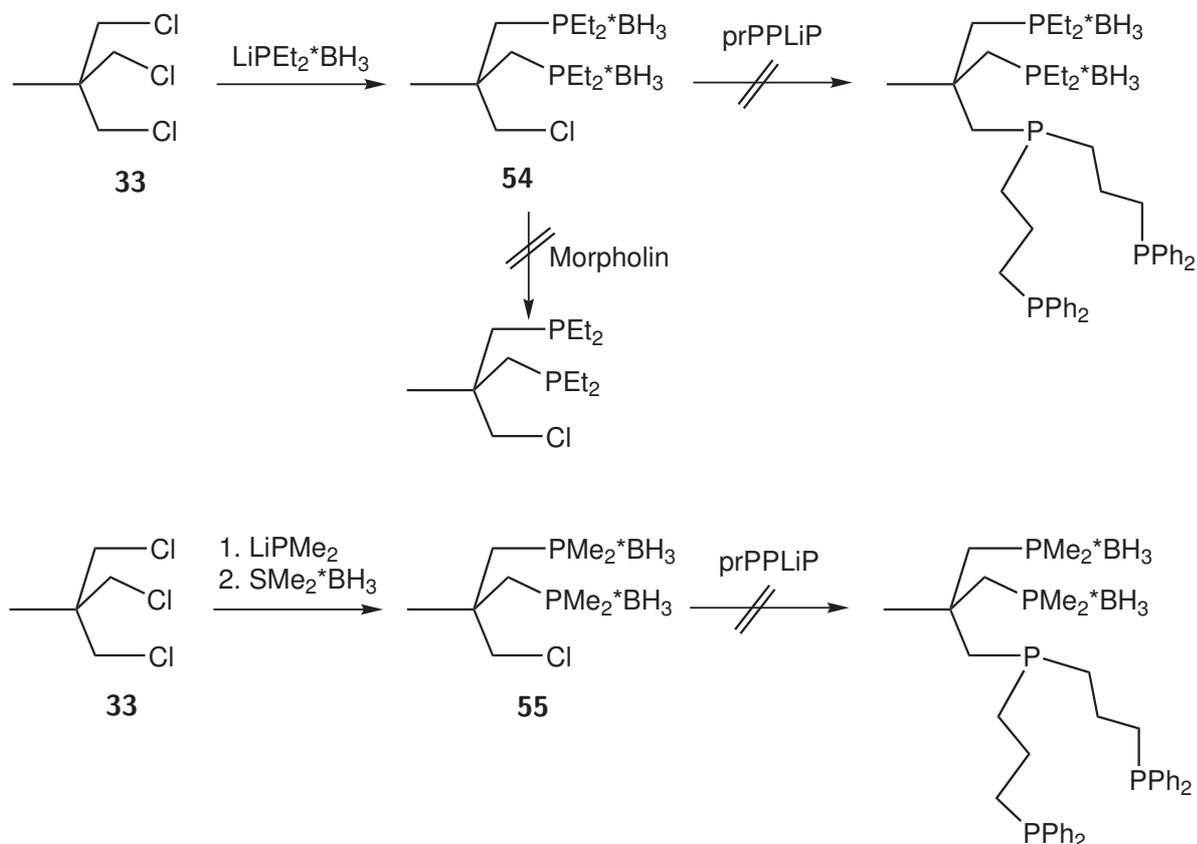
### 6.4.1. Ligandensynthese

Analog zu der Synthese von  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**) wurde zuerst versucht, einen  $PPCl$ -Liganden herzustellen, der entweder Diethyl- oder Dimethylphosphingruppen beinhaltet. Hierfür

wurde 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**33**) mit Boran-geschütztem Lithiumdiethylphosphid oder Lithiumdimethylphosphid umgesetzt (s. Abb. 6.23). Die Verwendung von Boran-Schutzgruppen ist notwendig, da Gemische aus dem 1-fach, 2-fach und 3-fach substituierten Produkt entstehen, deren Trennung eine säulenchromatographische Aufreinigung erfordert. Würde man keine Boran-Schutzgruppen einführen, so würden die Dialkylphosphine oxidiert werden. Die Verwendung bringt allerdings einige Nachteile mit sich: während **33** mit Lithiumdiethyl- bzw -methylphosphid glatt zu tdepme bzw. tdpmpme reagiert, wird bei der Verwendung von  $LiPEt_2 \cdot BH_3$  nur das 1-fach und das 2-fach substituierte Produkt gebildet, selbst wenn ein großer Überschuss zugeführt wird. Die 1-fach substituierte Spezies stellt das Hauptprodukt dar, während **54** nur mit einer Ausbeute von 19% isoliert werden konnte. Dieses zeigt eindeutig, dass die Reaktivität durch die Boran-Schutzgruppen extrem herabgesetzt wird. Aus der folgenden Umsetzung von **54** und **55** mit prPPLiP konnte kein Produkt isoliert werden, da es sich in zu geringen Mengen gebildet hat. Es wurden einige Nebenprodukte erhalten, größtenteils aber Edukt zurückgewonnen. Um auszuschließen, dass die Boran-Schutzgruppen für das Misslingen dieser Reaktion verantwortlich sind, sollten diese zunächst durch Umsetzung mit Morpholin entfernt werden. Da auch dieser essentielle Schritt nicht möglich war, wurde die Syntheseroute mit geschützten Alkylphosphinen komplett verworfen.

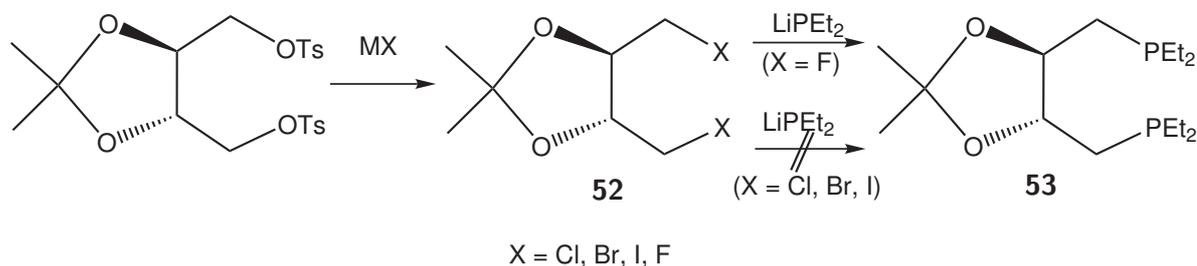
Da der Versuch besser handhabbare Alkylphosphine durch Boran-Schätzung zu erhalten gescheitert ist, wurden im Folgenden nun noch Synthesestrategien verfolgt, die die Einführung der hochreaktiven Alkylphosphine als sehr späten oder sogar finalen Schritt vorsehen. Anschließende Synthesen müssen möglichst quantitativ und ohne Nebenreaktionen verlaufen, da chromatographische Trennungen ab diesem Punkt aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit nicht mehr möglich sind. Ein erster Versuch hierfür basiert auf den Arbeiten der Gruppe um TANI, die bereits 1989 die Synthese optisch aktiver Peralkyl-Diphosphin-Liganden untersucht hat.<sup>[129]</sup> Hierfür verwendeten sie das Alkylhalogenid **52** mit  $X = Cl, Br, I$  oder  $F$  (s. Abb. 6.24). Interessanterweise war die Umsetzung zum Diphos-Liganden **53** in zufriedenstellender Ausbeute nur ausgehend von der Fluoro-Verbindung möglich. Unter Verwendung der anderen Halogenide wurde hauptsächlich das Diphosphin  $Et_2P-PEt_2$  gebildet, sowie unidentifizierbare Nebenprodukte.

Ausgehend von dieser These wurde versucht, die fluorierte Tripodvorstufe **59** zu synthetisieren, um diese dann mit Lithiumdiethylphosphid umzusetzen. Hierfür wurden zwei verschiedene Wege untersucht.

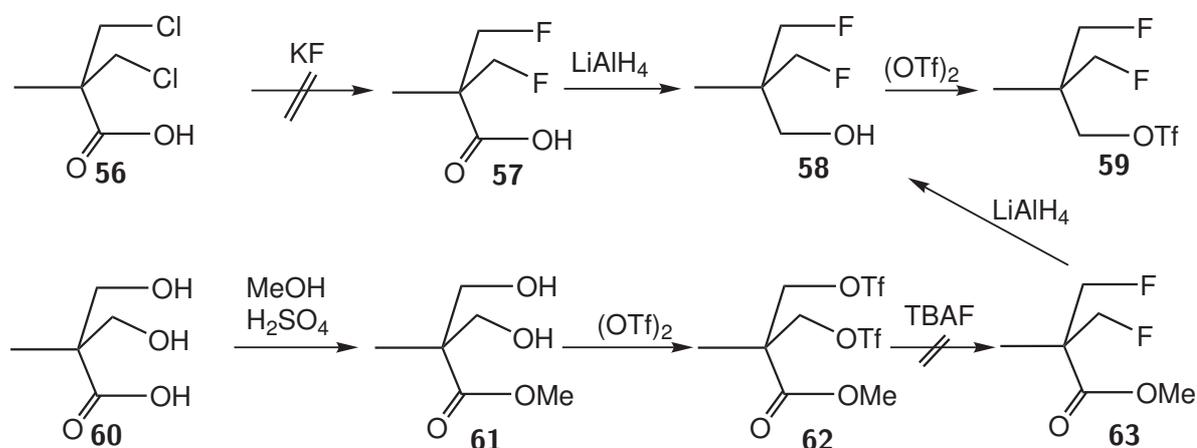


**Abbildung 6.23.** Analog zu der Synthese von  $\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**39**) wurde ausgehend von 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan (**33**)  $\text{PPCl-Et}$  (**54**) bzw.  $\text{PPCl-Me}$  (**55**) hergestellt. Die Umsetzung mit  $\text{prPPLiP}$  zum pentaPod Liganden war nicht erfolgreich.

Der erste basiert auf einer Vorschrift von REMUZON *et al.*<sup>[130]</sup> Hierbei soll ausgehend von Dichlorpivalinsäure (**56**) eine Umsetzung mit Kaliumfluorid in Sulfolan bei hohen Temperaturen zur Substitution der Chloride durch Fluoride erfolgen (Abb. 6.25, oben). Die beschriebene Vorschrift führte jedoch zu keinerlei Umsatz. Die zweite Syntheseroute wurde einem Patent aus dem Jahre 2007 entnommen (Abb. 6.25, unten).<sup>[131]</sup> Im ersten Schritt erfolgt eine säurekatalysierte Veresterung der Dihydroxypivalinsäure **60** mit Methanol. Diese Reaktion läuft quasi quantitativ ab. Weiterhin konnte durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid Verbindung **62** erhalten werden. Diese besitzt zwei gute Abgangsgruppen, was die Reaktivität gegenüber Nucleophilen erhöht. Im nächsten Schritt sollte nun durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) eine Substitution der Triflate durch Fluoride erfolgen. Diese Reaktion lieferte allerdings nicht das gewünschte Produkt. Auch nach mehrmaligen Versuchen unter Abwandlung der Reaktionsbedingungen wurde keine Umsetzung beobachtet.



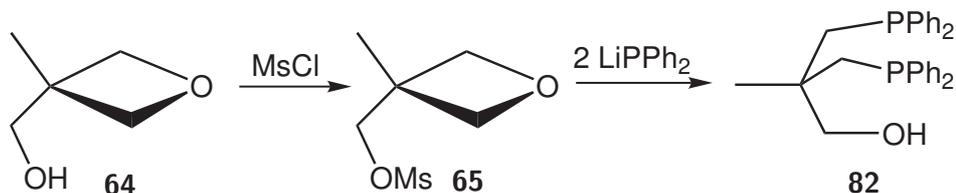
**Abbildung 6.24.** TANI *et al.* haben beschrieben, dass die Umsetzung der Vorstufe **52** mit  $LiPEt_2$  zu **53** nur für  $X=F$  möglich war.<sup>[129]</sup>



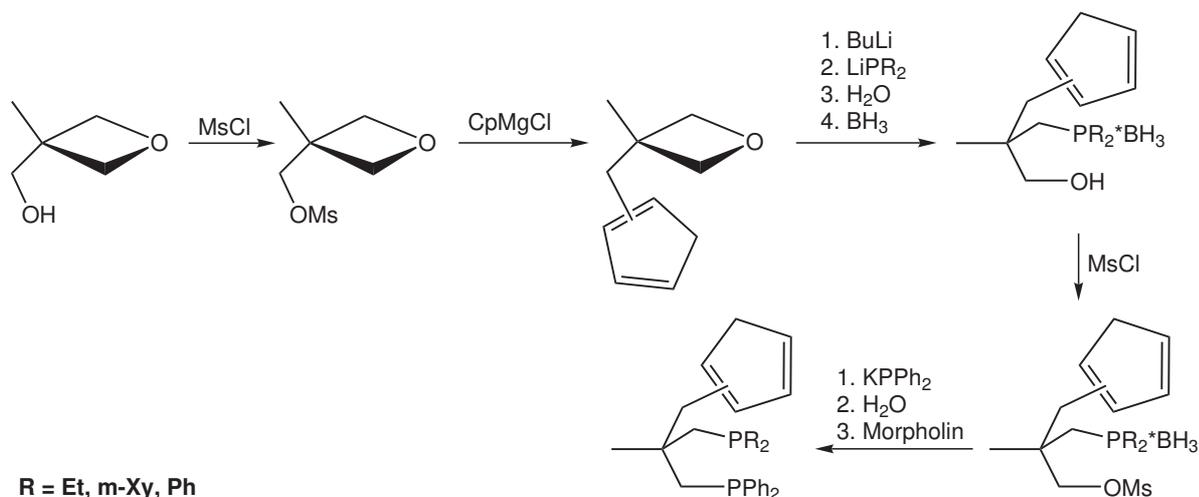
**Abbildung 6.25.** Zwei verschiedene Wege, die zu einer Fluor-substituierten Tripod-Vorstufe führen könnten.<sup>[130, 131]</sup>

Eine weitere Synthesestrategie ist die Umsetzung von Oxetanen zu Tripod-Liganden. Diesen Ansatz hat die Arbeitsgruppe um HUTTNER intensiv untersucht.<sup>[132–137]</sup> Hierbei ist es möglich, die Hydroxy-Gruppe des Oxetans **64** zu mesylieren. Setzt man diese Verbindung mit einem Äquivalent eines Lithiumphosphides um, so wird das Mesylat substituiert. Verwendet man ein weiteres Äquivalent Lithiumphosphid, so kommt es zur nukleophilen Ringöffnung, wobei gleichzeitig eine  $PR_2$ -Einheit eingebracht wird und eine  $CH_2-OH$ -Gruppe entsteht, die für weitere Reaktionen zur Verfügung steht (s. Abb. 6.26 und 6.27). Basierend auf diesem Ansatz wurde versucht, das mesylierte Oxetan **65** mit zwei Äquivalenten  $LiPEt_2$  umzusetzen. Hierbei konnte allerdings keine Reaktion beobachtet werden (s. Abb. 6.28).

Ausgehend von dem Oxetan **64** besteht die Möglichkeit, eine Tripod-Vorstufe mit verschiedenen Reaktivitäten zu synthetisieren.<sup>[136]</sup> So war es HUTTNER *et al.* möglich, drei verschiedene Abgangsgruppen in den Tripod einzuführen ( $OTf > Br > Cl$ ). Stufenweise Reaktion mit jeweils einem Äquivalent eines Lithiumphosphids führte zu Tripod-Liganden



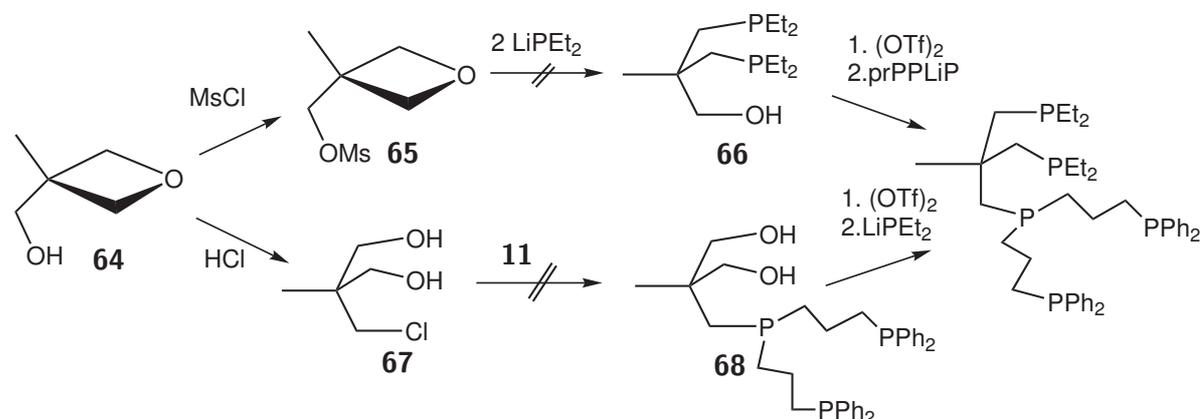
**Abbildung 6.26.** Nach HUTTNER *et al.* kann mit Lithiumdiphenylphosphid ein Oxetan gespalten und somit zu einer Tripod-Vorstufe umgesetzt werden.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 6.27.** HUTTNER *et al.* stellten durch Spaltung eines Oxetans einen Dipod-Liganden mit Diethylphosphin her.<sup>[133]</sup>

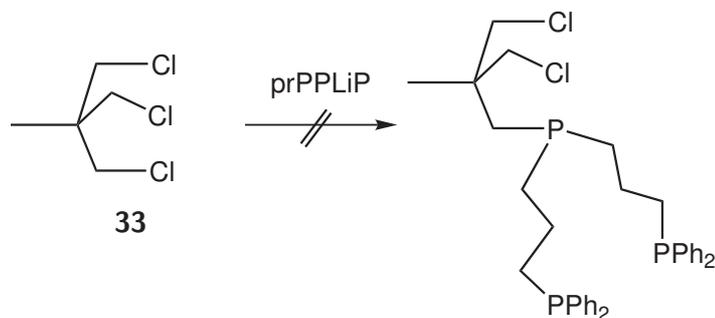
mit drei unterschiedlichen Phosphingruppen. Diese Reaktionen sind jedoch nur für Diaryldiphosphine bekannt. Das einzige Beispiel aus der Literatur, in dem ein Diethylphosphindonor in ein auf einem Neopentyl-Grundgerüst basierendes Ligandensystem eingeführt wird, stellt der Dipod von HUTTNER *et al.* dar (s. Abb. 6.27).<sup>[133]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Oxetan **64** zunächst mit HCl gespalten (Abb. 6.28). Anschließend sollte die Umsetzung mit  $\text{prPPLiP}$  erfolgen, um die verbliebenen Hydroxy-Gruppen im nächsten Schritt zu triflieren und schließlich mit Lithiumdiethylphosphid zur Reaktion zu bringen. Da jedoch keine Reaktion zwischen **67** und  $\text{prPPLiP}$  beobachtet werden konnte, wurde die Oxetan-Syntheseroute ebenfalls verworfen.

Zusammenfassend war es nicht möglich, einen PPhCl-Liganden mit kleinen Phosphinen herzustellen, der die Umsetzung zum pentaPod-Liganden **74** erlaubte. Deswegen war es erforderlich, eine neue Synthesestrategie zu entwickeln. Diese basiert darauf, zunächst eine P-C-Bindung zwischen dem Tripod- und dem Trident-Teil zu knüpfen. Im Anschluss soll dann eine geeignete Funktionalisierung des Tripods erfolgen, die die Umsetzung mit



**Abbildung 6.28.** Ausgehend von Oxetan **64** wurde versucht, den gewünschten pentaPod-Liganden herzustellen.

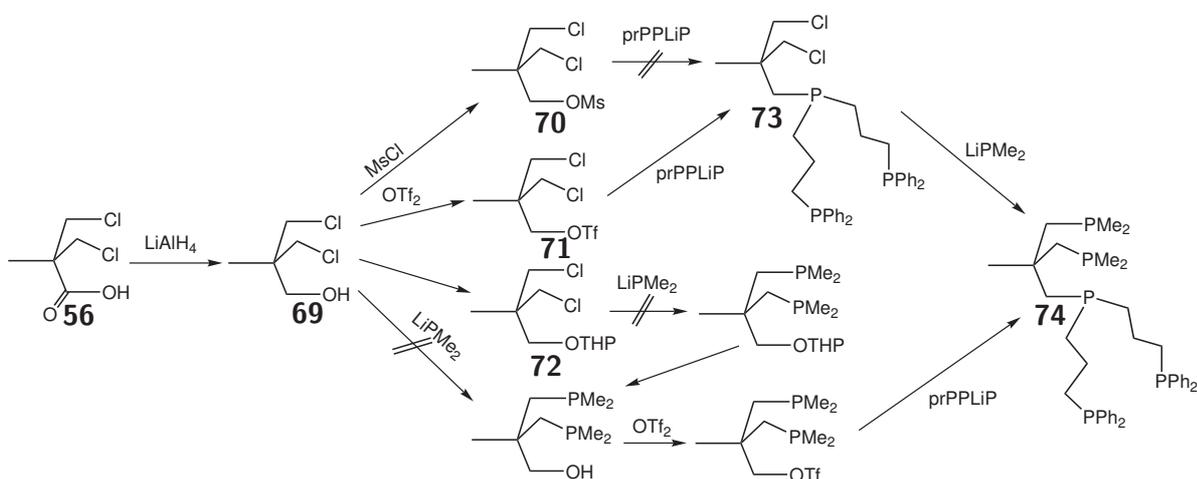
kleinen Lithiumphosphiden ermöglicht. Einen ersten Versuch in Hinblick auf diesen Ansatz stellt die in Abb. 6.28 unten gezeigte Reaktion ausgehend von Oxetan **64** dar. Da diese ebenfalls nicht erfolgreich verlief, wurde versucht, die bekannte Tripodvorstufe **33** mit einem Äquivalent  $prPPLiP$  umzusetzen (s. Abb. 6.29). Durch die langsame, stöchiometrische Zugabe sollte hauptsächlich das 1-fach substituierte Produkt erhalten werden. Dieses war jedoch nicht der Fall. Da diese Reaktion zu unselektiv verläuft, wurde im Folgenden nach neuen Tripodvorstufen mit unterschiedlichen Reaktivitäten gesucht.



**Abbildung 6.29.** Umsetzung von **33** mit  $prPPLiP$  führte nicht zum gewünschten Produkt.

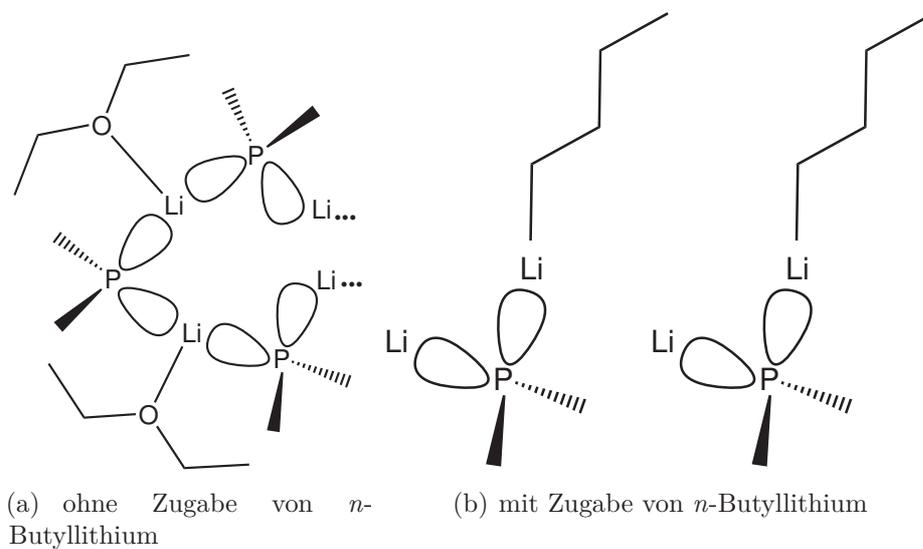
Hierzu sollte Dichlorpivalinsäure (**56**) zum Alkohol reduziert werden. Die Hydroxygruppe wird anschließend so funktionalisiert, dass sie entweder eine erhöhte oder erniedrigte Reaktivität im Vergleich zu den Chloriden aufweist. Für Letzteres wurde eine Schutzgruppenstrategie untersucht, da es eine große Vielzahl an Alkohol-Schutzgruppen in der Literatur gibt.<sup>[139]</sup> Zunächst wurde der Versuch unternommen, eine Benzyl-Schutzgruppe einzuführen. Die benötigten basischen Bedingungen können hierbei zur intramolekularen nukleophilen Substitution und somit zum Ringschluss führen. Deswegen musste eine

Schutzgruppe gefunden werden, die unter sauren Bedingungen in das Molekül eingebracht werden kann. Zudem muss die Schutzgruppe basenstabil sein, da sie bei der Einführung der Lithiumdialkylphosphide erhalten bleiben soll. Weiterhin sollte die Abspaltung unter milden Bedingungen erfolgen, da die Phosphine viele Reagenzien nicht tolerieren. Für diese Anwendung bietet sich die Tetrahydropyran-Schutzgruppe (THP) an. Die Einführung erfolgt unter Zugabe von Pyridinium-*p*-Toluolsulfonsäure (PPTS) und verläuft in moderaten Ausbeuten.<sup>[140]</sup> Die THP-Schutzgruppe in Tripod (**72**) schränkt die Drehbarkeit des Neopentylgerüsts stark ein, was die Reaktivität der beiden Chlorid-Substituenten senkt. Dieses führt dazu, dass die Umsetzung mit Lithiumdimethylphosphid nicht das gewünschte Produkt lieferte.



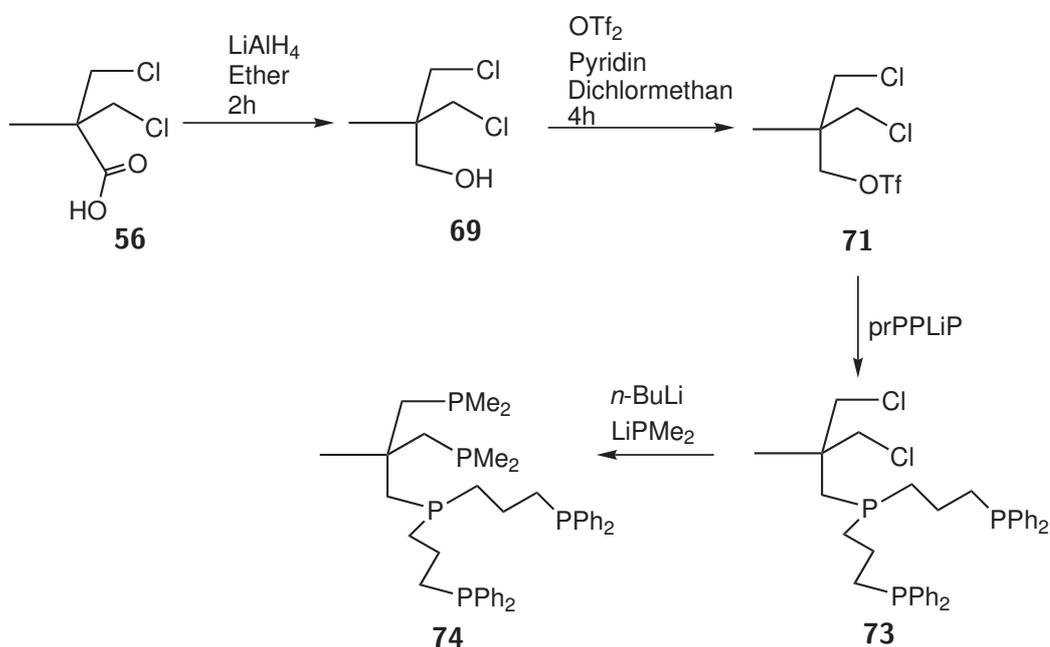
**Abbildung 6.30.** Synthesewege zur Darstellung des pentaPod Liganden **74** durch Einführung verschiedener Funktionalitäten in die Tripod-Vorstufe (ausgehend von Dichlorpivalinsäure (**56**)).

Um die Reaktivität der Hydroxy-Gruppe zu erhöhen, wurde diese durch bessere Abgangsgruppen wie Mesylat oder Triflat substituiert. Eine Umsetzung des Mesylates **70** mit  $\text{prPPLiP}$  zeigte keine Reaktion. Es konnten lediglich die Edukte erhalten werden. Im Gegensatz hierzu lieferte die entsprechende Reaktion mit Triflat in guten Ausbeuten die pentaPod-Vorstufe **73**. Diese wurde mit *n*-Butyllithium und  $\text{LiPMe}_2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$  zur Reaktion gebracht, um den pentaPod-Liganden  $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  zu erhalten. Die Zugabe von *n*-Butyllithium spielt hierbei eine extrem wichtige Rolle, da die Synthese ohne diese nicht abläuft. Lithiumdimethylphosphid liegt als Etherat vor und bildet in THF Aggregate aus, die die Aktivität deutlich herabsetzen.<sup>[141, 142]</sup> Das *n*-Butyllithium ist in der Lage, den Grad der Aggregation herabzusetzen und somit die Reaktion zu ermöglichen. Diese Feststellung widerspricht vielen Beispielen in der Literatur, nach der

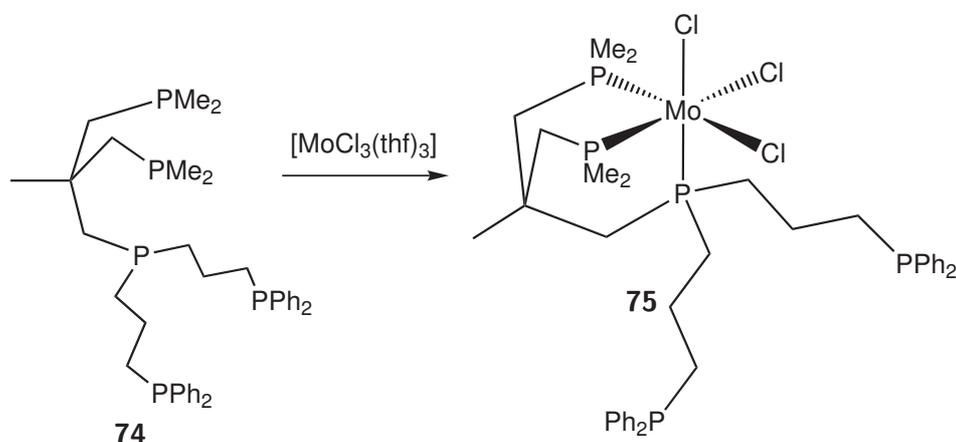


**Abbildung 6.31.** Aggregation von Lithiumdimethylphosphid mit und ohne Zugabe von *n*-Butyllithium.

gründliches Waschen des Lithiumdimethylphosphids von Nöten ist, da jeglicher Rest von *n*-Butyllithium in späteren Reaktionen vermieden werden muss.<sup>[143]</sup> Über die in Abb. 6.32 gezeigte Syntheseroute war es möglich, einen pentadentaten tetrapodalen Liganden mit einem kohlenstoff-zentrierten Grundgerüst herzustellen, der zudem eine Reaktivitätsabstufung innerhalb der Phosphindonoren beinhaltet. Dieses sollte zu einer definierten Vorkoordination des fünfzähligen Liganden an Molybdän führen, was im Folgenden untersucht wurde.



**Abbildung 6.32.** Syntheseübersicht zur Darstellung des pentaPod-Liganden **74**. Dichlorpivalinsäure (**56**) wird mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol **69** reduziert und anschließend trifliert. Umsetzung mit  $\text{prPPLiP}$  liefert **73**, welches anschließend mit Lithiumdimethylphosphid in Gegenwart von  $n$ -Butyllithium zur Reaktion gebracht wird, um den pentaPod-Liganden **74** zu erhalten.

6.4.2. Koordination an  $[MoCl_3(thf)_3]$ 

**Abbildung 6.33.** Koordination des pentaPod-Liganden ( $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$ ) an  $[MoCl_3(thf)_3]$  führt selektiv zu dem *fac-trpd*-Isomer.

Die Koordination erfolgte wie auch bei den anderen pentaPod-Liganden an  $[MoCl_3(thf)_3]$ . Der pentaPod-Ligand verfügt hierbei über fünf Donoratome, während der Mo(III)-Precursor lediglich drei freie Koordinationsstellen besitzt. Um die definierte Bildung von *fac-trpd*- $[MoCl_3(P_2^{Me}PP_2^{Ph})]$  zu gewährleisten, wurde der Tripod-Teil des Liganden mit nukleophilen Dimethylphosphineinheiten funktionalisiert. Diese sollten im Gegensatz zu den Diphenylphosphingruppen des Trident-Teils bevorzugt an das Mo(III)-Zentrum koordinieren. Zur Charakterisierung der gebildeten paramagnetischen Mo(III)-Spezies wurden ESR-Spektren aufgenommen. Um eine Einschätzung der Koordinationsgeometrie zu erhalten, wurde ein qualitativer Vergleich mit dem ESR-Spektrum von  $[MoCl_3(SiP_3)]$  ( $SiP_3 = \text{Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan}$ ) durchgeführt. Da es sich bei  $SiP_3$  um einen Tripod-Liganden handelt, koordiniert er *facial* an das Molybdänzentrum.<sup>[102]</sup> Vergleicht man die beiden ESR-Spektren (Abb. 6.34), so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, was die Annahme unterstützt, dass der pentaPod Ligand durch die Einführung der kleinen, nukleophileren Phosphindonoren im Tripod-Teil ebenfalls *facial* koordiniert.

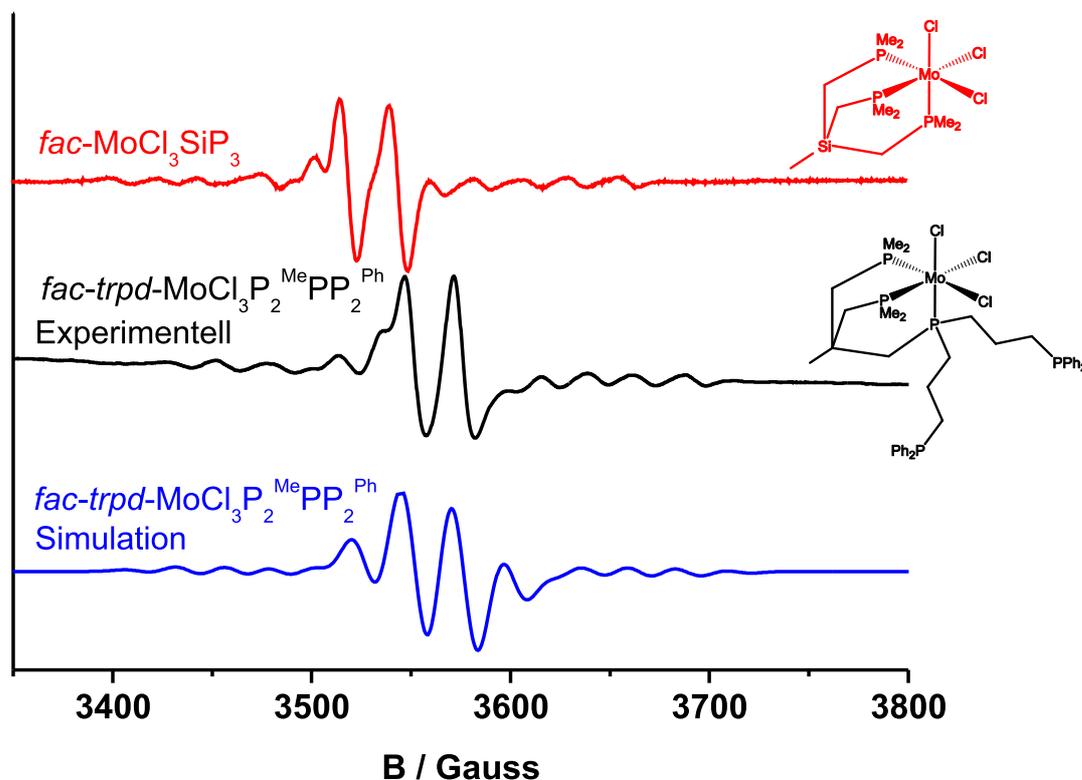


Abbildung 6.34. ESR-Spektren von  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$  (rot) und  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**75**) (schwarz) sowie Simulation (blau). Die starke Ähnlichkeit der beiden Spektren lässt auf die selbe Koordinationsgeometrie schließen. Parameter der Simulation:  $A(\text{Mo}) = 122.44$  MHz,  $A(\text{P}_2^{\text{Me}}) = 67.93$  MHz (2 Phosphine),  $A(\text{P}) = 67.63$  MHz,  $g\text{-Wert} = 1.96$ ,  $\text{Linienbreite} = 1.87$  mT.

### 6.4.3. Umsetzung zum Distickstoffkomplex

Die Umsetzung zum Distickstoffkomplex erfolgte analog zu den anderen pentaPod-Systemen mittels einer Natriumamalgamreduktion unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei wurde die direkte Umsetzung mit Natriumamalgam sowie die Triflatroute untersucht, da Letztere für den siliziumhaltigen pentaPod-Liganden zu einer starken Verbesserung der Ausbeute an Mono(distickstoff)komplex führte.

Bei der Zugabe von Silbertriflat zur  $\text{MoCl}_3$ -Reaktionslösung fiel ein roter Feststoff aus, welcher nicht abgetrennt werden konnte. Somit wurde die entstandene Suspension vollständig auf das Amalgam gegeben. Dieses führte dazu, dass auch elementares Silber gebildet wurde, was eine Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches zur Folge hatte. Nichtsdestotrotz konnte auf diesem Weg der  $\text{Mo-N}_2$ -pentaPod-Komplex erhalten werden. Allerdings zeigte die Verwendung von Silbertriflat im Gegensatz zu der direkten Natriuma-

malgamreduktion der Mo(III)-Stufe keine höhere Ausbeute der gewünschten Komplexspezies, so dass die direkte Reduktion bevorzugt wurde.

Der Mo(III)-Komplex **75** wurde in THF gelöst und auf Natriumamalgam gegeben. Nach der Aufarbeitung konnte ein sauberer Komplex isoliert werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass ein Komplex mit einem AA'XX'M-Aufspaltungsmuster gebildet wurde (s. Abb. 6.35). Das Spektrum konnte nach der etablierten Methode durch Analyse der AA'- und XX'-Halbspektren simuliert werden.<sup>[144]</sup> Diese Methode ist erforderlich, da das Auslesen von Kopplungskonstanten bei Spektren höherer Ordnung sehr komplex ist. Die auf diese Weise erhaltene Simulation wurde durch direkten Vergleich mit den Messdaten nochmals geprüft (s. Abb. 6.35). Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Die metallvermittelte *trans*-Kopplung stellt mit 83.4 ppm die stärkste Kopplung dar. Die *cis*-Kopplungen liegen in einem Bereich von -19.8-28.7 ppm und befinden sich damit in einem Bereich, der üblich für vergleichbare Systeme ist.<sup>[70, 87, 102]</sup>

**Tabelle 6.2.** Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) von **76**.

	$\delta/\text{ppm}$	$P_A$	$P_{A'}$	$P_X$	$P_{X'}$
$P_A$	-3.7				
$P_{A'}$	-3.7	27.4			
$P_X$	25.5	-19.8	83.4		
$P_{X'}$	25.5	83.4	-19.8	14.7	
$P_M$	12.4	28.7	28.7	20.4	20.4

Das Schwingungsspektrum von **76** zeigt eine intensive NN-Streckschwingung bei einer Frequenz von  $1929\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine sehr starke Aktivierung des Distickstoffs schließen lässt. Genauer gesagt handelt es sich hierbei um die stärkste Aktivierung, die je für einen Molybdän-Distickstoffkomplex mit einer Pentaphosphin-Umgebung gefunden wurde. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da der Komplex lediglich drei Alkylphosphine und zwei Arylphosphine enthält. Laut dem Broda-Plot würde man eher eine Aktivierung im Bereich von ca.  $1950\text{ cm}^{-1}$  erwarten.<sup>[86]</sup> Warum die Aktivierung so außergewöhnlich stark ist, konnte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse geklärt werden.

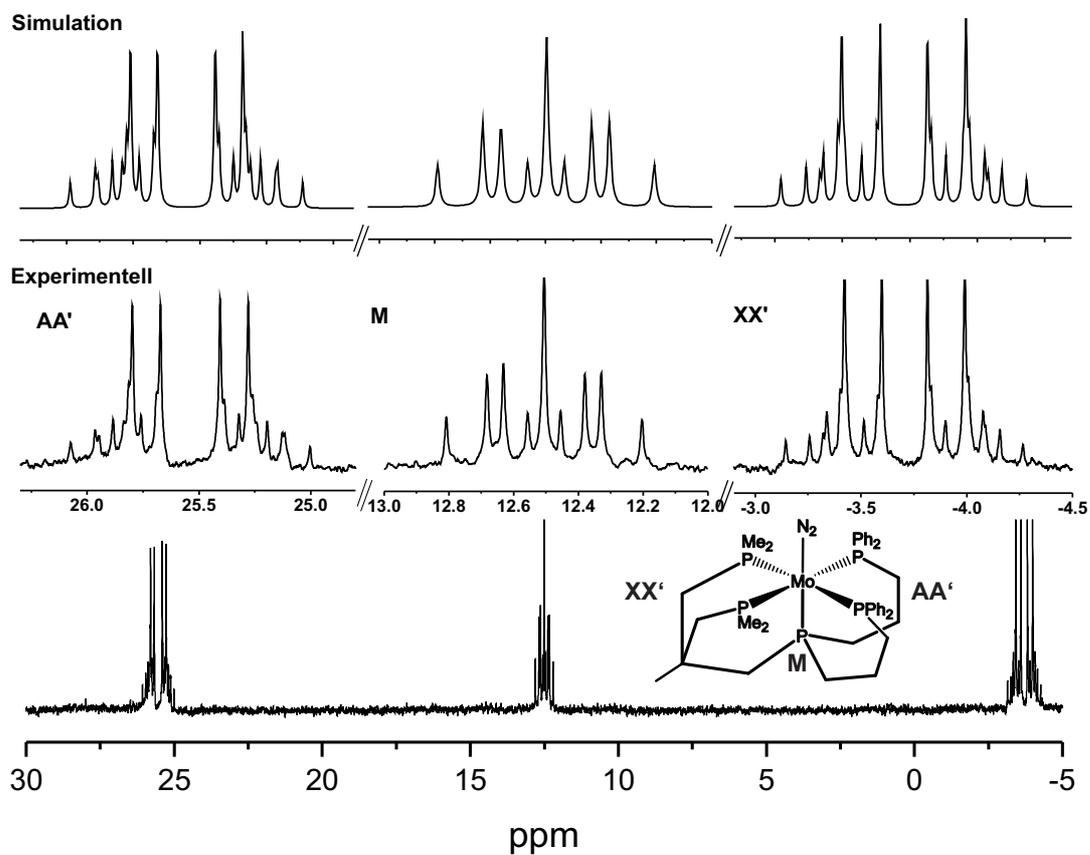


Abbildung 6.35.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von **76**. Gezeigt ist das Übersichtsspektrum (unten), eine Vergrößerung der AA', XX' und M-Signale (Mitte) sowie die Simulation des Spektrums (oben).

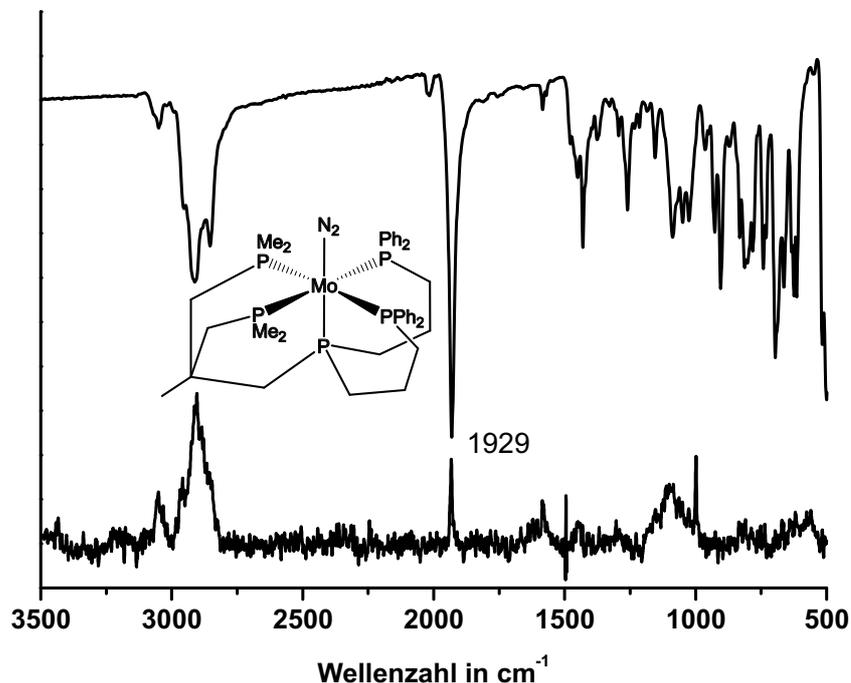


Abbildung 6.36. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von **76**.

#### 6.4.4. Einkristallstruktur

Es konnten durch langsames Eindampfen einer Benzol- $d_6$ -Lösung des Komplexes **76** Einkristalle gewonnen werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Eine Auswahl der wichtigsten Parameter ist in Tabelle 6.3 gezeigt.

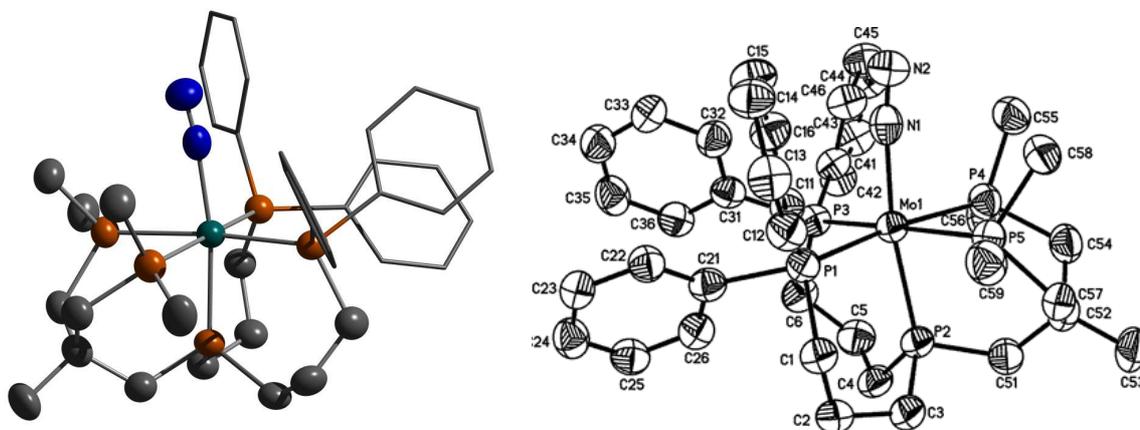
Verbindung **76** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Der NN-Bindungsabstand beträgt  $1.099(5)$  Å und ist somit etwas länger als in freiem  $N_2$  ( $1.0975$  Å).<sup>[145]</sup> Die Molybdän-Phosphor-Abstände in der äquatorialen Ebene befinden sich alle in einem sehr ähnlichen Bereich von  $2.4433$  bis  $2.4536$  Å. Betrachtet man hingegen das axiale Phosphoratom, so ist der Mo-P<sub>ax.</sub>-Abstand mit  $2.3868$  Å deutlich kürzer. Um eine bessere Einschätzung der Kristallstrukturdaten zu erhalten, wurden weitere Ergebnisse einiger Kristallstrukturanalysen von Molybdän-Distickstoffkomplexen mit einer Triphos/Diphos-Koordinationsumgebung in Tabelle 6.4 zusammengetragen.<sup>[70, 87, 98, 102]</sup> Diese Systeme zeigen alle Mo-P<sub>eq.</sub>-Abstände in einem ähnlichen Rahmen ( $2.44$ - $2.46$  Å). Interessanterweise tritt hier keine Verkürzung der Mo-P-Bindung zum axialen Phosphin auf. Ganz im Gegenteil kann für  $[MoN_2(SiP_3)(dppm)]$  (**51**) sogar eine Aufweitung der Bindung auf  $2.4741$  Å beobachtet werden. Letzterer Komplex eignet sich besonders als Vergleichssystem für Komplex **76**, da er mit drei Dimethyl- und zwei Diphenylphosphingruppen eine sehr ähnliche

**Tabelle 6.3.** Ausgewählte Parameter der Kristallstruktur von **76**.

Formel	C <sub>39</sub> H <sub>53</sub> MoN <sub>2</sub> P <sub>5</sub>
MW [g mol <sup>-1</sup> ]	800.62
Kristallsystem	Monoklin
T [K]	170(2)
Raumgruppe	P2 <sub>1/n</sub>
a [Å]	19.1665(14)
b [Å]	9.4485(5)
c [Å]	21.9647(14)
V [Å <sup>3</sup> ]	3802.7(4)
Z	4
D [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.398
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.586
Theta Werte [°]	1.242 bis 25.003
Gemessene Reflexe	32837
Unabhängige Reflexe	6707 [R(int) = 0.0889]
Parameter	429
GOF	1.076
Finale R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1072
R Indizes (gesamt)	R1 = 0.0834, wR2 = 0.1178

Umgebung des Metallzentrums vorgibt. Somit ist umso bemerkenswerter, dass sich für die Mo-P<sub>ax.</sub>-Bindungslänge ein Unterschied von 0.0873 Å ergibt, während die Mo-P<sub>eq.</sub>-Abstände kaum Differenzen aufweisen. Dieses deutet darauf hin, dass der axiale Donor in dem [MoN<sub>2</sub>(P<sub>2</sub><sup>Me</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>)]-Komplex sehr fest an das Molybdänzentrum gebunden ist. Beachtlicherweise führt dieses jedoch nicht zu einer Aufweitung der Mo-N-Bindung. Ganz im Gegenteil liegt diese mit 2.033(5) Å im unteren Durchschnittsbereich der ausgewählten Systeme. Es wird also deutlich, dass der axiale Donor durch die spezielle Topologie des pentaPod-Liganden in größere räumliche Nähe zum Molybdänzentrum gebracht wird und dieser somit auch eine stärkere Aktivierung des Distickstoffliganden bewirkt. Stellt man hier wieder einen Vergleich mit **51** an, so ist die Aktivierung in dem pentaPod-Komplex **76** um 23 cm<sup>-1</sup> stärker.

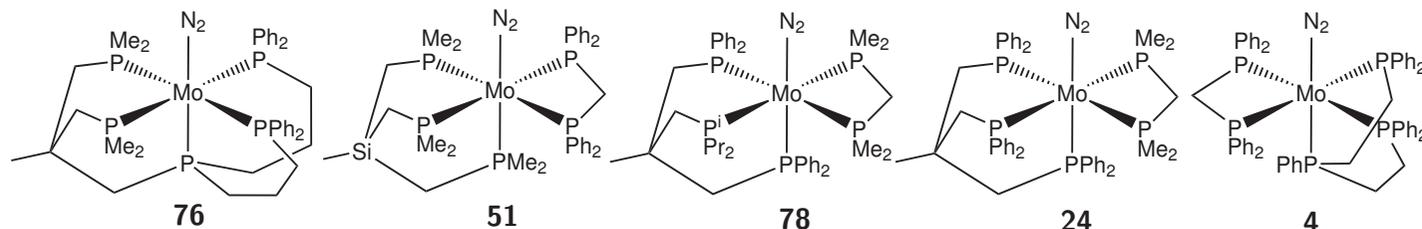
Auch bei den Bindungswinkeln gibt es einige Unterschiede zu den Vergleichssystemen. Hier fällt beispielsweise auf, dass der Mo-N-N-Winkel mit 174.1° sowie der P<sub>ax.</sub>-Mo-N-Winkel mit 170.9° sehr klein sind. Der N<sub>2</sub>-Ligand zeigt eine Neigung weg von den sterisch anspruchsvollen Diphenyl- hin zu den kleinen Dimethylphosphingruppen. Dieser Effekt ist stärker als in **51**, da hier der Diphos-Ligand eine andere Verknüpfung aufweist. Dieses



**Abbildung 6.37.** Kristallstruktur (links) und ORTEP-Plot (rechts) von **76**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Die Ellipsoide zeigen eine 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

führt dazu, dass bei **51** nur zwei Diphenylphosphingruppen oberhalb der äquatorialen Ebene und somit in Richtung zum  $N_2$  zeigen, während in **76** auf Grund der Verknüpfung mit dem axialen Phosphin alle Phenylringe in Richtung des Distickstoffs stehen. Dieses sorgt einerseits für eine bessere Abschirmung des  $N_2$ -Liganden, bewirkt aber in Kombination mit sterisch weniger anspruchsvollen Gruppen wie Dimethylphosphinen das beobachtete Abknicken.

**Tabelle 6.4.** Vergleich ausgesuchter N<sub>2</sub>-Komplexe mit Tripod-/Dipod- bzw. Trident-Dipod- Koordinationssphäre und **76**.



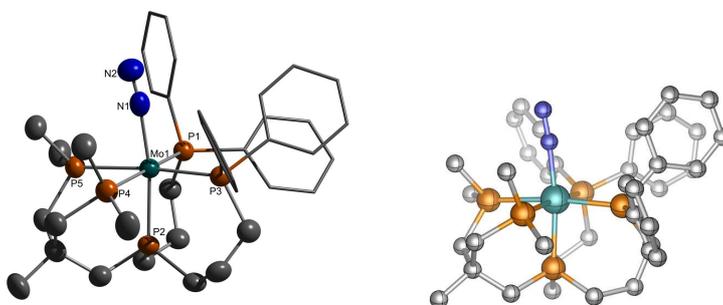
	[MoN <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> <sup>Me</sup> PP <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> )]	[MoN <sub>2</sub> (SiP <sub>3</sub> )P <sub>2</sub> ] <sup>[102]</sup>	[MoN <sub>2</sub> (trpd-1)P <sub>2</sub> ] <sup>[70]</sup>	[MoN <sub>2</sub> (tdppm)]P <sub>2</sub> <sup>[87]</sup>	[MoN <sub>2</sub> (dpepp)P <sub>2</sub> ]	
$\tilde{\nu}_{NN}$	1929	1952	1965	1980	1979	[cm <sup>-1</sup> ]
N-N	1.099(5)	0.938(4)	1.055(3)	1.069(8)	1.119(8)	[Å]
Mo-N	2.033(5)	2.099(3)	2.047(2)	2.066(6)	2.025(6)	[Å]
Mo-P <sub>ax</sub>	2.3868(12)	2.4741(7)	2.4439(5)	2.4454(16)	2.4214(18)	[Å]
Mo-P <sub>eq</sub> av.	24.481	24.392	24.490	24.621	24.599	[Å]
Mo-N-N	174.1(4)	176.8(3)	178.7(8)	176.7(6)	179.2(6)	[°]
P <sub>ax</sub> -Mo-N	170.93(11)	171.15(6)	174.35(5)	177.37(17)	167.04(15)	[°]
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>ax</sub>	85.01	87.21	85.438	85.871	-	[°]
Tripod av.						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>eq</sub>	82.05(5)	90.35(2)	85.158(2)	82.30(5)	-	[°]
Tripod						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>ax</sub>	90.92	-	-	-	80.15	[°]
Trident av.						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>eq</sub>	95.19(4)	-	-	-	97.86(6)	[°]
Trident						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>ax</sub>	-	96.61	97.050	97.32	98.23	[°]
Diphos av.						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>eq</sub>	-	68.83(2)	67.444(2)	66.86(6)	68.25(6)	[°]
Diphos						
P <sub>eq</sub> -Mo-P <sub>eq</sub> av.	91.27	100.32	103.684	105.366	96.87	[°]

6. Pentadentate tetrapodale Ligandensysteme

### 6.4.5. DFT-Rechnungen

Es wurden unterstützende DFT-Rechnungen durchgeführt. In diesem Fall bietet sich die Möglichkeit, die aus der Rechnung erhaltenen Daten mit der Kristallstruktur zu vergleichen und somit eine Einschätzung zu erhalten, wie exakt die gewählte Methode ist und ob sie auf verwandte Systeme angewendet werden kann. Ein Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Strukturen ist in Tabelle 6.5 gegeben.

**Tabelle 6.5.** Vergleich der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten mit der Kristallstruktur von **76**.



	$[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ exp.	$[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ sim.	
N-N	1.099(5)	1.145	[Å]
Mo-N	2.033(5)	1.998	[Å]
Mo-P <sub>ax.</sub>	2.3868(12)	2.3962	[Å]
Mo-P <sub>eq.</sub> av.	2.4481	2.4416	[Å]
Mo-N-N	174.1(4)	174.6	[°]
P <sub>ax.</sub> -Mo-N	170.93(11)	171.26	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> tripod av.	85.01	84.28	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> tripod	82.05(5)	82.84	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> trident av.	90.92	89.43	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> trident	95.19(4)	87.91	[°]

Betrachtet man die Mo-P-Bindungslängen, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der DFT-optimierten mit der Kristallstruktur. Die maximale Abweichung beträgt hier 0.0094 Å. Für die Mo-N- ( $\delta=0.035$  Å) und die N-N- Bindungslänge ( $\delta=0.046$  Å) ist die Abweichung etwas größer, aber immernoch in einem guten Rahmen. Der einzige signifikante Unterschied zwischen der DFT-optimierten und der Kristallstruktur zeigt sich in dem P<sub>eq.</sub>-Mo-P<sub>eq.</sub>-Bindungswinkel des tridentaten Teils. Dieser ist in der DFT-Struktur mit 87.91° deutlich kleiner als in der Kristallstruktur (95.19°). Dieses könnte daran liegen, dass die Phenylringe mehrere Energieminima besitzen und somit eine etwas

andere Stellung haben, was sich dann indirekt auf den Bindungswinkel auswirkt. Im Allgemeinen konnte jedoch gezeigt werden, dass die gewählte Methode sehr gute Ergebnisse liefert und für die Anwendung auf vergleichbare Systeme geeignet ist. Diese Erkenntnis ist enorm wichtig, da längst nicht für alle Systeme Kristallstrukturen erhalten werden konnten und die DFT hier wichtige strukturelle Informationen liefern kann.

#### 6.4.6. Synthese unter $^{15}\text{N}_2$

Die Synthese des Molybdän-Distickstoffkomplexes wurde analog zu dem  $^{14}\text{N}_2$ -Komplex auch mit  $^{15}\text{N}_2$  durchgeführt. Hierfür wurde die Natriumamalgamreduktion unter  $^{15}\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Der resultierende Komplex wurde NMR- und schwingungsspektroskopisch untersucht. In der Schwingungsspektroskopie kann man eine Verschiebung der  $\text{N}_2$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen beobachten (s. Abb. 6.38).

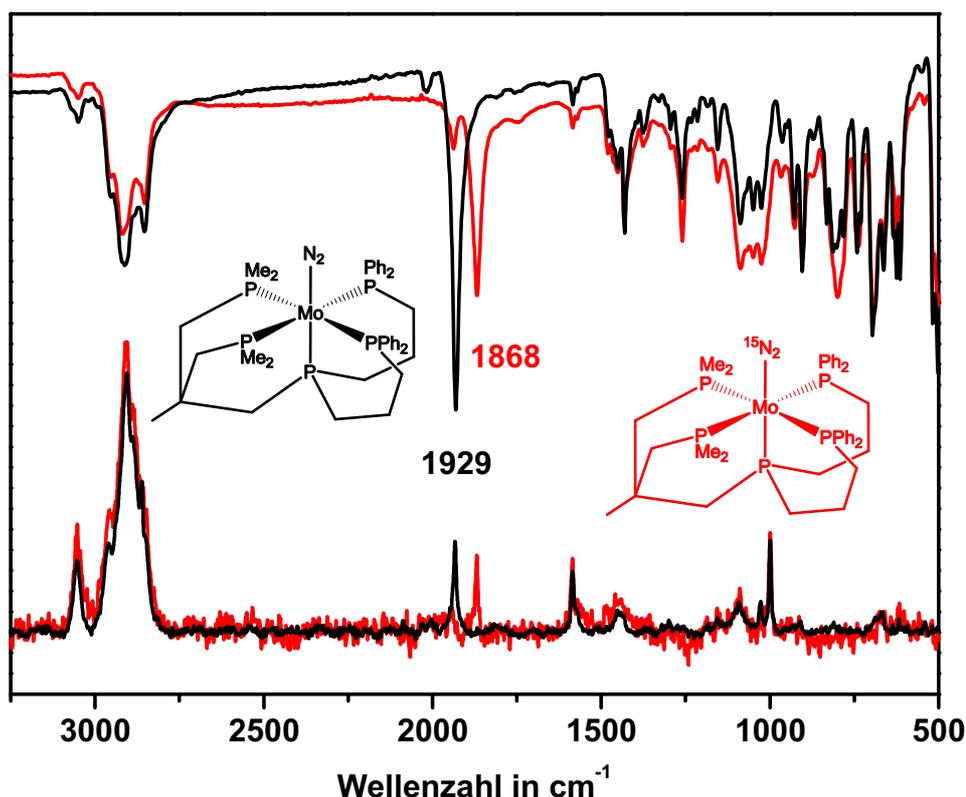


Abbildung 6.38. IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von **76** (schwarz) und  $[\text{Mo}^{15}\text{N}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  ( $^{15}\text{N}_2$ -**76**) (rot).

Der durch die Isotopsubstitution zu erwartende Shift lässt sich gemäß der Formel für einen harmonischen Oszillator berechnen:



Das  $^{15}\text{N}$ -NMR zeigt zwei Signale, die dem  $\text{N}_\alpha$  und dem  $\text{N}_\beta$  zugeordnet werden können (s. Abb. 6.40). Das Signal für das endständige  $\text{N}_\beta$ -Atom ist in ein Dublett mit einer N-N-Kopplungskonstante von  $^2J = 6.8\text{ Hz}$  aufgespalten, während das  $\text{N}_\alpha$ -Signal ein Multipllett zeigt. Dieses rührt von der zusätzlichen Kopplung mit den Phosphinen her.

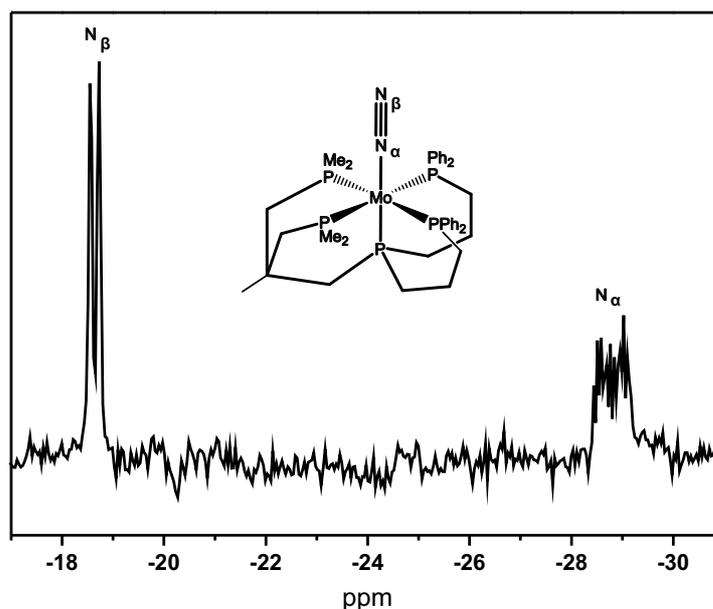
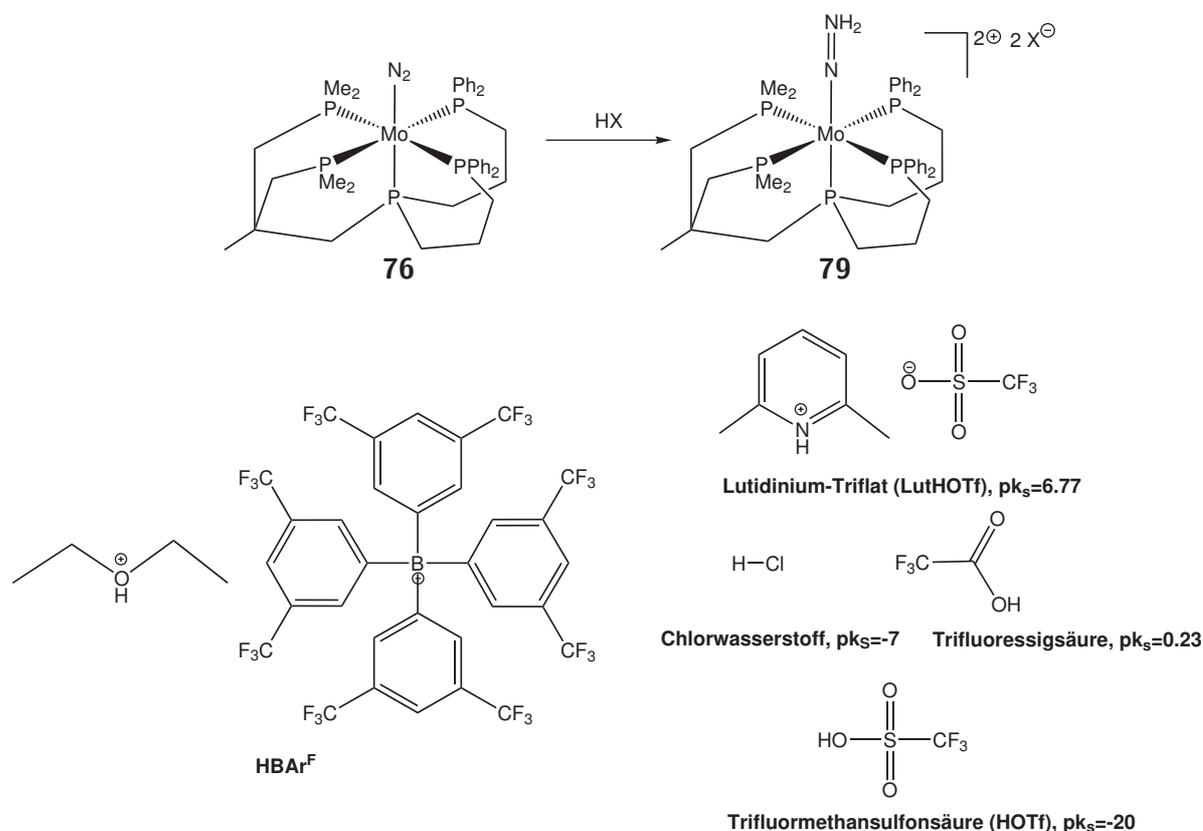


Abbildung 6.40.  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektrum von  $^{15}\text{N}_2$ -76.

### 6.4.7. Reaktivität gegenüber Säuren

Da nun zum ersten Mal ein Molybdän-Distickstoffkomplex mit einem Silizium-freien pentaPod-Liganden erhalten werden konnte, ist es von großem Interesse, ob dieser protonierbar ist und somit den ersten Schritt des Chatt-Zyklus toleriert. Diese Reaktion gibt einen ersten Hinweis darauf, ob die katalytische Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  mit diesem System möglich ist. Für die Protonierungsversuche wurden die in Abb. 6.41 dargestellten Säuren verwendet.

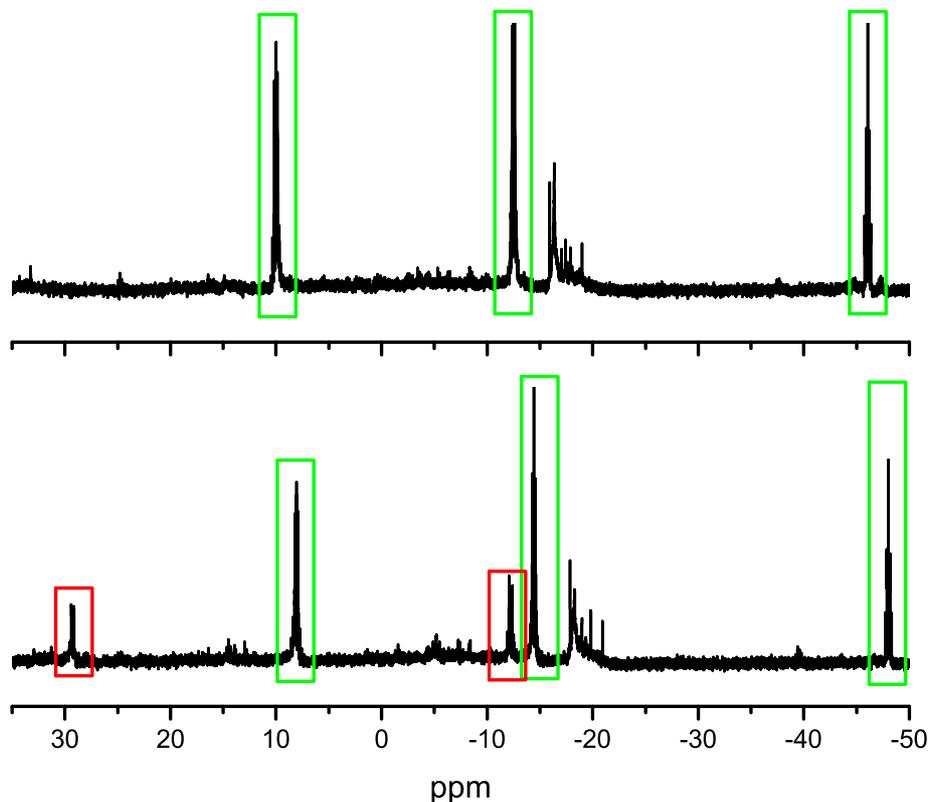


**Abbildung 6.41.** Umsetzung des Distickstoffkomplexes **76** mit einer Säure  $HX$  führt zum entsprechenden Hydrazido-Komplex **77**. Darstellung der für Protonierungsexperimente mit **76** verwendeten Säuren und ihrer  $pK_s$ -Werte (sofern bekannt).

### Reaktion mit LutHOTf

Lutidiniumtriflat (LutHOTf) besitzt einen  $pK_s$ -Wert von 6.77 und ist somit eine der schwächeren Säuren, die im Rahmen dieser Arbeit für Protonierungsreaktionen untersucht wurden. Die Umsetzung mit **76** förderte interessante Ergebnisse zu Tage.  $^{31}P$ -NMR-Untersuchungen zeigten, dass direkt nach Zugabe von LutHOTf zwei Komplex-Spezies gebildet werden. Die Messung wurde am nächsten Tag wiederholt und zeigte nur noch ein Produkt. Die Reaktion scheint also so langsam abzulaufen, dass ein Zwischenprodukt detektiert werden konnte.

Die Aufspaltung der Signale im  $^{31}P$ -NMR Spektrum zeigt eindeutig, dass die Penta-phosphinumgebung bei der Reaktion erhalten bleibt. Der Hochfeld-Shift der Signale, welcher für das *trans*-ständige Phosphin besonders ausgeprägt ist, weist auf die Umsetzung vom Distickstoff- zum Hydrazidokomplex hin. Um diese Hypothese zu überprüfen,



**Abbildung 6.42.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Produktes der Reaktion von **76** mit LutHOF. Messung sofort nach der Zugabe (unten) und Messung nach 24 h (oben). Das gebildete Zwischenprodukt ist rot markiert, der stabilere Komplex grün.

wurde die Protonierung mit LutHOF mit  $^{15}\text{N}_2$ -**76** durchgeführt. Mittels zweidimensionaler  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie konnte eindeutig gezeigt werden, dass der vermutete Hydrazido-Komplex nicht gebildet wurde. Es wurden keine Korrelationen im  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HSQC Spektrum erhalten, die für einen  $\text{NNH}_2$ -Komplex typisch sind. Im  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HMBC Spektrum wurden lediglich Korrelationen beobachtet, die eindeutig dem Lutidin zuzuordnen sind. Hierbei ist allerdings nicht klar, ob das Lutidin eventuell an den Komplex koordiniert oder ob die Signale lediglich vom freien Lutidin in der Lösung stammen. Weitere Informationen über die ablaufenden Reaktionen konnten mit Hilfe der *in situ* Flüssig-IR-Spektroskopie gewonnen werden, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Brückner am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock durchgeführt wurden. Der Aufbau ist in Abb. 6.43 dargestellt. Die IR-Zelle ist mit zwei Septen bestückt, die das langsame Zudosieren der Säure während der Messung ermöglichen. Zudem wurde die Zelle mit ei-

ner Wanne versehen, die mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann. Hierdurch werden Temperaturen von ca.  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb der Zelle gewährleistet, was den thermischen Zerfall des Komplexes verhindern soll.

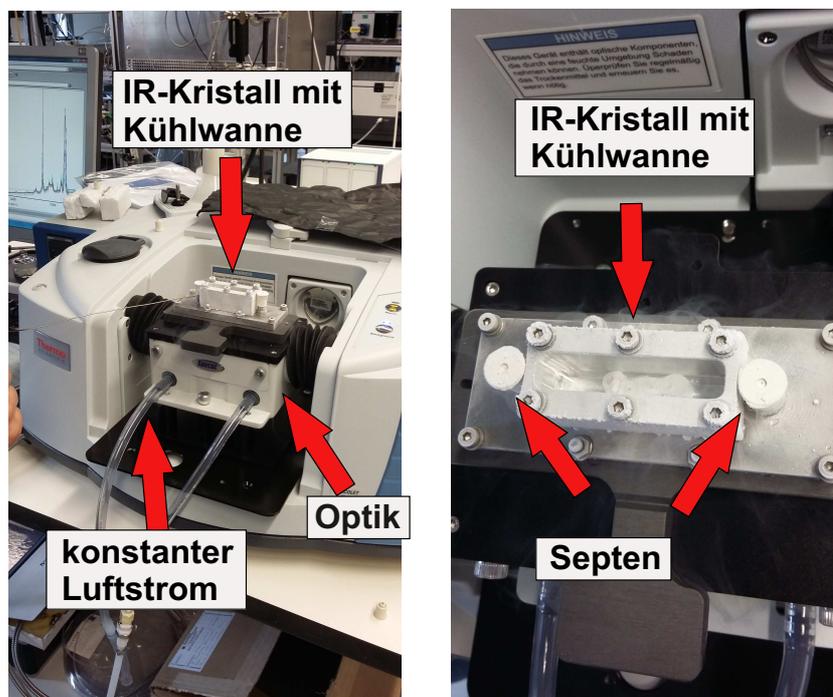
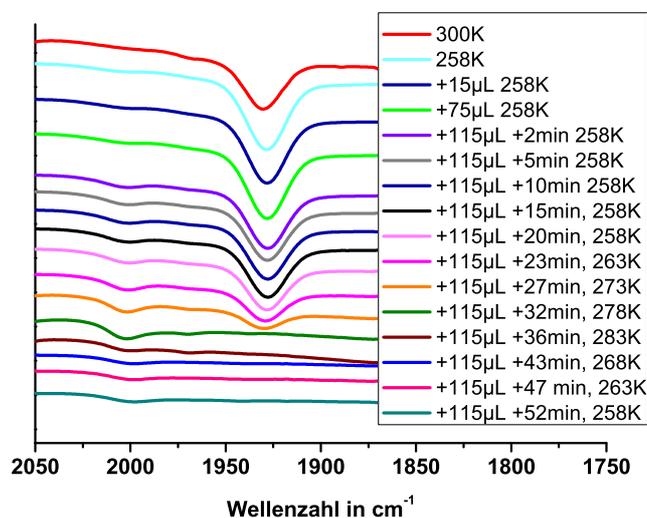


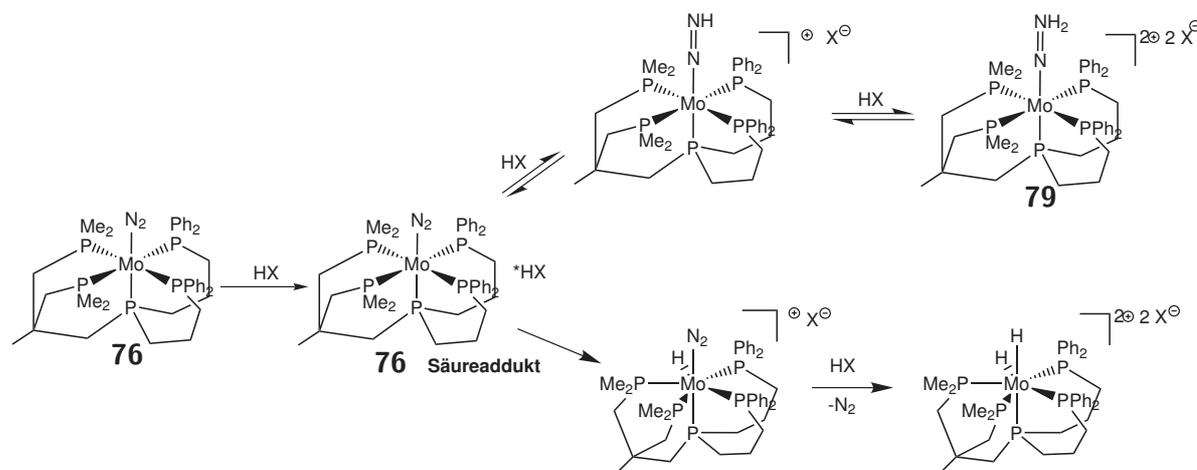
Abbildung 6.43. Aufbau für *in situ*-Tieftemperatur-Flüssig-IR-Messungen in Rostock.

Auch bei diesen Messungen zeigte sich, dass die Reaktion sehr langsam abläuft. Direkt nach der Zugabe war noch keine Veränderung des Spektrums zu beobachten. Erst nach Zugabe von  $115\text{ }\mu\text{l}$  LuthOTf (entspricht zwei Äquivalenten) konnte eine Abnahme der NN-Bande und eine Zunahme einer Bande bei  $2003\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Nach ca. 30 min Reaktionszeit sowie einer Erhöhung der Temperatur auf  $283\text{ K}$  ist die Reaktion abgeschlossen und keine  $\text{N}_2$ -Bande des Eduktes mehr sichtbar. Der Bereich des IR-Spektrums um die  $3200\text{ cm}^{-1}$  sollte die typischen NH-Schwingungen zeigen. Jedoch konnten hier keine Banden beobachtet werden. Es ist also auch bei diesen Messungen kein Hydrazido-Komplex entstanden. Die Bande bei  $2003\text{ cm}^{-1}$  stammt sehr wahrscheinlich von einer Mo- $\text{N}_2$ -Hyrido Spezies.<sup>[146]</sup> Längere Reaktion des Komplexes führt zur Zersetzung des gebildeten Komplexes. Dass die Bildung von Metall-Hyrido-Komplexen eine Konkurrenzreaktion zur Ligandprotonierung darstellt, wurde 1982 von HENDERSON *et al.* festgestellt.<sup>[62]</sup> Hierbei handelt es sich um eine irreversible Reaktion. Der gebildete Hyrido-Komplex kann anschließend mit einem weiteren Äquivalent Säure zu einem Dihyrido-Komplex reagieren, der keinerlei  $\text{N}_2$  mehr beinhaltet. Hierbei handelt es sich



**Abbildung 6.44.** NN-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums der *in situ* Messung während der Reaktion von **76** mit LutHOTf in Dichlormethan. Die NN-Bande des Ausgangskomplexes liegt bei  $1930\text{ cm}^{-1}$ . Es bildet sich eine neue Bande bei  $2003\text{ cm}^{-1}$  aus.

um das thermodynamisch stabilere Produkt. Um das kinetisch begünstigte Produkt, also den Hydrazido-Komplex zu erhalten, benötigt man eine schnelle Reaktion. Diese kann mit der schwachen Säure Lutidinium, wie aus den vorangegangenen Studien ersichtlich wird, nicht erreicht werden.

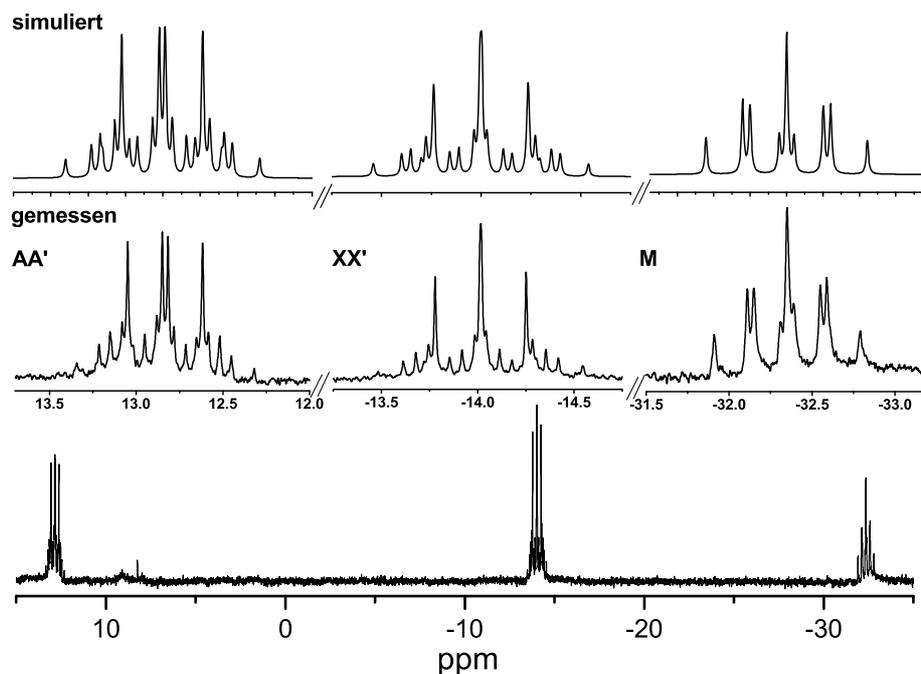


**Abbildung 6.45.** Schema zu den beiden Konkurrenzreaktionen, die während der Protonierung von **76** auftreten können. Oben: Reversible Bildung des Hydrazido-Komplexes. Unten: Irreversible Bildung des Hydrido- und Dihydrido-Komplexes.

### Reaktion mit HOTf

Trifluormethansulfonsäure stellt mit einem  $pK_s$ -Wert von -20 die stärkste der verwendeten Säuren dar. Die Reaktion erfolgt in THF bei  $-20^\circ\text{C}$ . Es ist sehr wichtig, keinen zu großen Überschuss der Säure zu verwenden, da sonst das THF polymerisiert und eine NMR-spektroskopische Untersuchung dann nicht mehr möglich ist. Nach Zugabe von HOTf war im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum eine Spezies zu erkennen, welche nach wie vor fünf Phosphindonoren besitzt, die ein  $AA'XX'M$ -Aufspaltungsmuster zeigen. Allerdings führt die Zugabe der Säure zu einem Shift sämtlicher Signale, der jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Während die Phosphine, welche sich in der äquatorialen Ebene befinden, einen Hochfeldshift von ca. 10 ppm zeigen, ist dieser für das axiale Phosphin mit ca. 45 ppm deutlich stärker, was sich mit dem *trans*-Effekt des protonierten Distickstoffliganden begründen lässt.

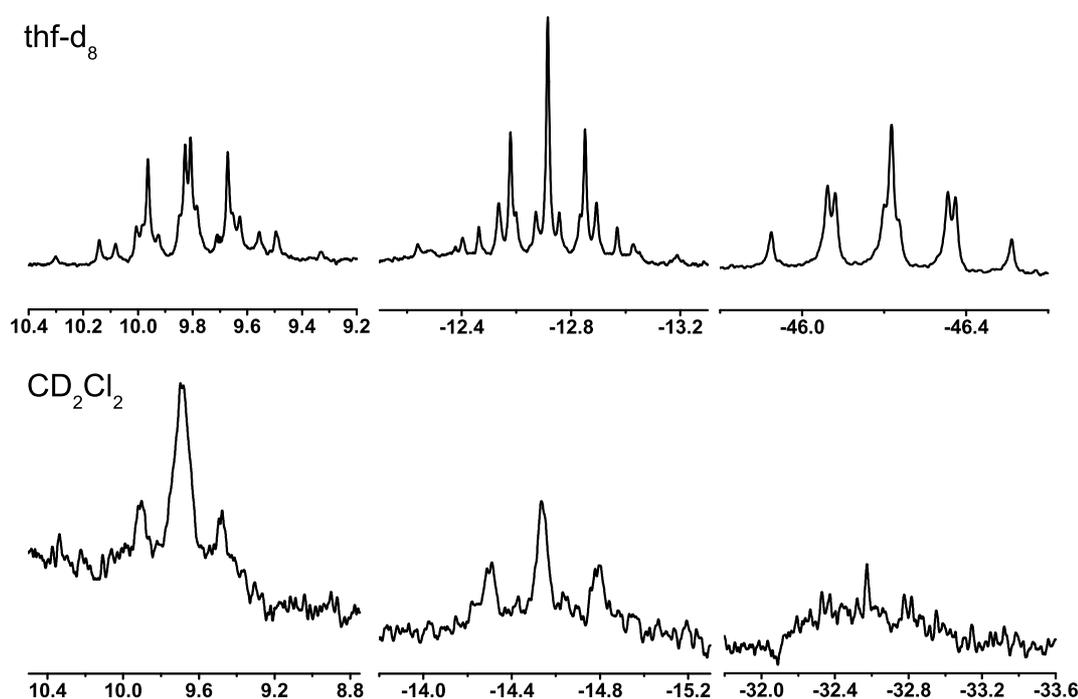
Das gleiche Experiment wurde ebenfalls mit dem  $^{15}\text{N}$ -substituierten Komplex  $^{15}\text{N}_2$ -**76** durchgeführt, um weitere Informationen über die Protonierung zu erhalten. Wie in Abschnitt 6.4.6 beschrieben, zeigt das zum Distickstoffliganden *trans*-ständige Phosphin eine zusätzliche Aufspaltung aufgrund der Kopplung mit den  $^{15}\text{N}$ -Kernen. Führt man nun eine Protonierungsreaktion durch, so sollte diese im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weiterhin vorhanden sein. Bei der Umsetzung von **74** mit HOTf in  $\text{thf-d}_8$  konnte zwar eine Verschiebung sämtlicher Phosphinsignale unter Erhalt der Pentaphosphinumgebung be-



**Abbildung 6.46.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach der Umsetzung von  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**76**) mit HOTf. Übersichtsspektrum (unten), Vergrößerung der Signale (Mitte) und Simulation (oben).

obachtet werden, jedoch fehlte die zusätzliche Aufspaltung. Zudem konnten sowohl im  $^{15}\text{N}$ -NMR als auch in 2D-Experimenten ( $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HSQC,  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HMQC) keine Hinweise auf eine NH-Funktion gefunden werden. Ähnliches wurde auch von *MOCK et al.* berichtet, die bei Protonierung eines Chrom-Distickstoffkomplexes, welcher einen makrozyklischen Liganden trägt, unter gleichen Bedingungen eine Abspaltung des  $^{15}\text{N}_2$ -Liganden beobachteten.<sup>[146]</sup> Dieses wirft die Frage auf, was die freigewordene Koordinationstelle besetzt. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei eventuell um einen Lösungsmittel-induzierten Effekt handeln könnte, wurde das Protonierungsexperiment unter identischen Bedingungen, allerdings in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  statt  $\text{thf-d}_8$ , wiederholt (s. Abb. 6.47). Tatsächlich konnte hierbei eine Kopplung des *trans*-Phosphins mit einem  $^{15}\text{N}$ -Kern beobachtet werden, was die Vermutung nahelegt, dass THF koordinieren kann und den Distickstoffliganden verdrängt. Allerdings zeigt sich hier auch eine große Instabilität des Hydrazido-Komplexes,

da dieser selbst bei Messungen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zu paramagnetischen Produkten zerfällt. Hierbei ist es denkbar, dass, wie auch schon bei der Reaktion mit Lutidiniumtriflat beobachtet, Metall-Hydrido Spezies gebildet werden. Die thermische Instabilität zeigt sich auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, wo deutliche Verunreinigungen auftreten und ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis vorliegt.



**Abbildung 6.47.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach der Umsetzung von  $[\text{Mo}^{15}\text{N}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  ( $^{15}\text{N}_2$ -**76**) mit HOTf in thf-d<sub>8</sub> (oben) und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (unten). Im Falle von Dichlormethan ist eine zusätzliche Aufspaltung des *trans*-Phosphins erkennbar.

### 6.4.8. Reaktion mit etherischer HCl

Chlorwasserstoff stellt eine Verbindung dar, die schon von GEORGE *et al.* erfolgreich für Protonierungsreaktionen an Distickstoffkomplexen genutzt wurde.<sup>[78]</sup> Jedoch führte dieses stets zu einer Koordination des Chloridgegenions an das Metallzentrum. Diese

Reaktion sollte bei dem hier untersuchten Komplex aufgrund der pentadentaten Koordinationskappe nicht möglich sein. Gasförmiges HCl hat einen  $pK_s$ -Wert von -7 und ist somit eine sehr starke Säure. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine 2 M etherische Lösung verwendet. Chlorid-Anionen weisen eine schlechte Solubilisierung in organischen Lösungsmitteln auf und sollten somit eine Isolierung der protonierten Komplexspezies erleichtern. Es konnte zwar ein gelber Feststoff isoliert werden, dieser zeigte jedoch keinerlei Hinweise auf den gewünschten Hydrazido-Komplex. Es kann lediglich die Zersetzung des Ausgangskomplexes beobachtet werden, womit die Eignung von HCl für dieses System ebenfalls nicht gegeben ist.

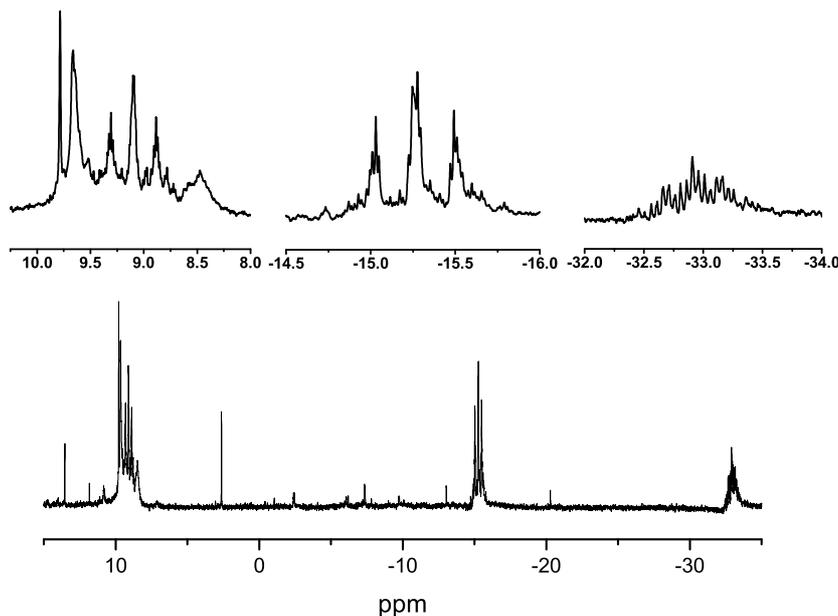
#### 6.4.9. Reaktion mit Trifluoressigsäure

Trifluoressigsäure stellt mit einem  $pK_s$ -Wert von 0.23 eine der schwächeren Säuren dar, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Durch die starke Aktivierung des Distickstoffliganden sollte eine Protonierung auch mit schwächeren Säuren erzielt werden können. Leider führte die Umsetzung mit Trifluoressigsäure zu einer Zersetzung des Komplexes.

#### 6.4.10. Reaktion mit $H\text{BAr}^F$

$H\text{BAr}^F$  stellt ein vielversprechendes Protonierungsreagenz dar, da es hiermit bereits PETERS und SÖNCKSEN *et al.* gelang, Distickstoffkomplexe zu protonieren.<sup>[45, 70]</sup> Hierbei spielt das große, sterisch stark gehinderte  $\text{BAr}^F$ -Anion eine wichtige Rolle, da eine Koordination desselbigen an das Metallzentrum effektiv unterdrückt wird. Der protonierte Ether stellt zudem eine starke Säure dar, die in der Lage ist, einen aktivierten Distickstoffliganden zu protonieren. Auch mit dieser Säure wurde ein Protonierungsexperiment sowohl an dem  $^{14}\text{N}$ - (**76**) als auch dem  $^{15}\text{N}$ -Komplex ( $^{15}\text{N}_2$ -**76**) durchgeführt. Für den  $^{14}\text{N}$ -Komplex konnte der Erhalt der Pentaphosphinumbgebung sowie ein Hochfeld-Shift der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Mit  $H\text{BAr}^F$  konnte jedoch nun erstmalig für das  $^{15}\text{N}$ -Analogon eine NH-Kopplung nachgewiesen werden und somit die Umsetzung zum Hydrazido-Komplex. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist die zusätzliche Aufspaltung des *trans*-Phosphins durch den  $^{15}\text{N}_2$ -Liganden zu beobachten (s. Abb. 6.48). Generell fällt jedoch auf, dass die Reinheit der erhaltenen Verbindung im Vergleich zu

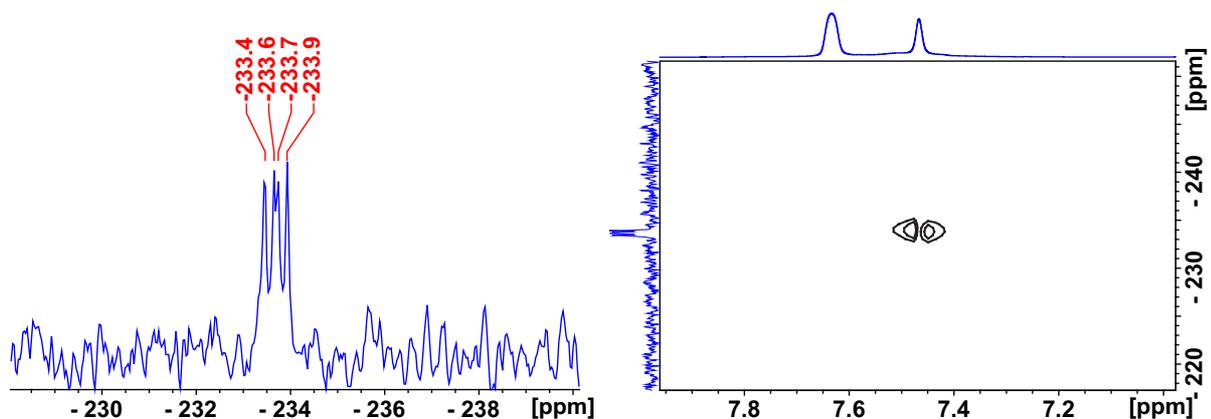
den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $^{14}\text{N}$ -substituierten Verbindung deutlich schlechter ist. Dieses liegt vermutlich in der thermischen Instabilität des gebildeten Hydrazido-Komplexes begründet. Es ist in den Spektren deutlich ein paramagnetischer Anteil erkennbar.



**Abbildung 6.48.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}^{15}\text{NNH}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})](\text{BAR}^F)_2$  gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Zur weiteren Charakterisierung wurden  $^{15}\text{N}$ -INEPT und  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektren aufgenommen.

Im  $^{15}\text{N}$ -INEPT-Spektrum erhält man ein Dublett vom Dublett, was die Kopplung des protonierten  $\text{N}_\beta$ -Atoms mit  $\text{N}_\alpha$  und dem *trans*-Phosphin zeigt (s. Abb. 6.49, links). Die Kopplung mit den äquatorialen Phosphinen hingegen ist so klein, dass sie unterhalb der Linienbreite liegt. Dieses lässt sich auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum beobachten: das *trans*-ständige Phosphin zeigt eine zusätzliche Aufspaltung durch den  $^{15}\text{N}$ -Kern, während die anderen Phosphinsignale kaum betroffen sind. Im  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HSQC-NMR zeigt sich genau ein Crosspeak, der die Kopplung zwischen dem  $\text{N}_\beta$  bei -234 ppm und den  $\text{NNH}_2$ -Protonen bei 7.45 ppm anzeigt (s. Abb. 6.49, rechts). Leider werden die entsprechenden Protonensignale im  $^1\text{H}$ -NMR stark von den  $\text{BAR}^F$ -Signalen überlagert, was eine Bestimmung der Kopplungskonstante und eine Integration der Signale unmöglich macht. Die Lage des  $^{15}\text{N}$ -Signals gibt Auskunft darüber, ob es sich wirklich um einen Hydrazido-



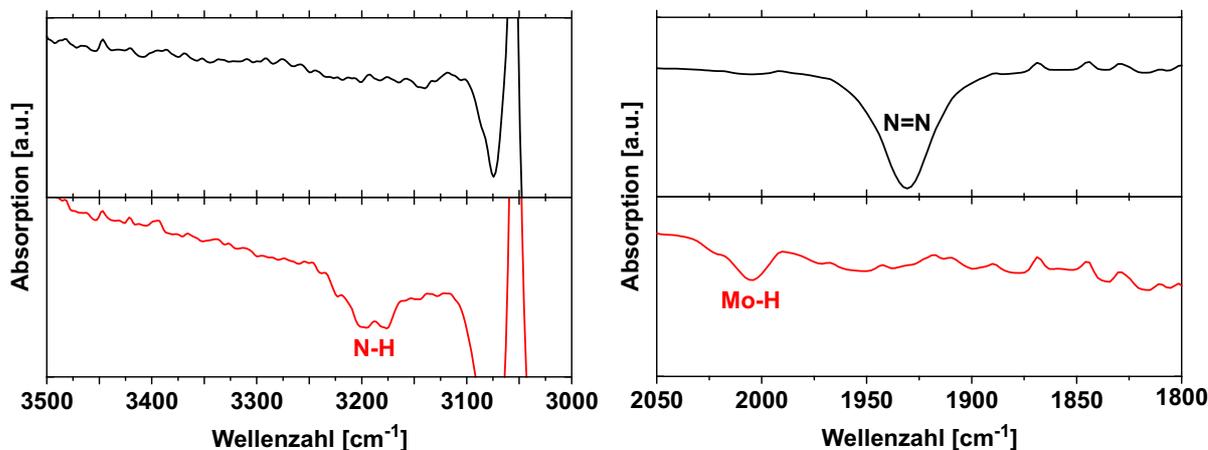
**Abbildung 6.49.**  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrum (links) sowie  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HSQC-NMR-Spektrum (rechts) von  $[\text{MoNNH}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})](\text{BAr}^F)_2$  (**79**) gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

oder eventuell um einen nur einfach protonierten Diazenido-Komplex handelt. Die Lage des Signals bei -234 ppm stimmt gut mit Hydrazido-Komplexen vergleichbarer Systeme überein.<sup>[147, 148]</sup> Die Bildung eines Diazenido-Intermediates kann somit ausgeschlossen werden.

Der  $\text{NNH}_2$ -Komplex weist eine thermische Instabilität auf, was eine Isolierung erschwert. Um zusätzliche Informationen über den Komplex zu erhalten, wurden Flüssig-IR-Experimente mit  $\text{HBar}^F$  in Dichlormethan durchgeführt. Hierbei konnte die Ausbildung von NH-Schwingungen im typischen Bereich (ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden (s. Abb. 6.50, links).

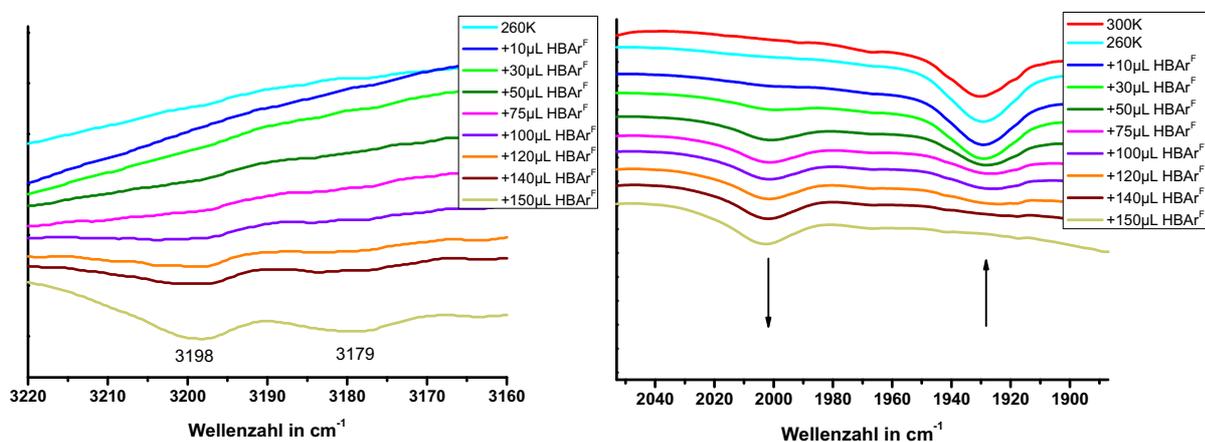
Wie erwartet verschwindet die NN-Streckschwingung bei  $1930\text{ cm}^{-1}$  nach Zugabe der Säure (s. Abb. 6.50). Dafür bildet sich mit geringer Intensität eine neue Bande bei  $2006\text{ cm}^{-1}$  aus. Dieser Wellenzahlenbereich ist typisch für  $\text{N}_2$ -Schwingungen eines Metall-Hydrido Distickstoff-Komplexes. Kürzlich zeigten *MOCK et al.* für einen Chrom-Distickstoffkomplex ein analoges Verhalten.<sup>[146]</sup> Vermutlich weist das Metallzentrum durch die starke Aktivierung eine erhöhte Elektronendichte auf, was den Angriff des Protons am Metallzentrum begünstigt. Schließlich kommt es dann zur Übertragung zweier Elektronen vom Metallzentrum auf das Wasserstoffatom und ein Hydrid wird gebildet. Diese Annahme kann auch durch Betrachtung der NMR-Spektren bestätigt werden. So ist im  $^1\text{H}$ -NMR deutlich eine paramagnetische Spezies auszumachen. Zudem finden sich Signale im negativen Bereich, was ebenfalls auf ein Hydrid hindeutet. Die Metall-Hydrido-Schwingung ist im IR Spektrum vermutlich von den sehr intensiven  $\text{BAr}^F$ -Schwingungen maskiert.

Ergänzend zu den stationären Raumtemperatur Flüssig-IR-Messungen wurden *in situ*-



**Abbildung 6.50.** Ausschnitte aus den Flüssig-IR-Spektren von **76** (oben) und **79** (unten). Gezeigt ist der Bereich, in dem NH-Streckschwingungen erwartet werden (links), sowie der Bereich, in dem typischerweise NN-Streckschwingungen zu finden sind (rechts). Die Messungen erfolgten bei Raumtemp. in Dichlormethan.

Tieftemperatur-Flüssig-IR-Studien durchgeführt. Für die Messung wurden 25 mg des Komplexes in 0.3 ml Dichlormethan gelöst und in die Zelle überführt. Vergleicht man das Raumtemperaturspektrum (Abb. 6.51, rechts, rote Kurve) mit dem entsprechenden Spektrum bei tiefen Temperaturen (hellblau), so fällt auf, dass die  $N_2$ -Bande deutlich schärfer ist. Anschließend wurde eine 0.41 M  $HBAr^F$ -Lösung in Dichlormethan in 10-20  $\mu\text{l}$ -Schritten in die Zelle injiziert. Leider verfügt dieses Setup über keine Möglichkeit, das Reaktionsgemisch zu vermengen, so dass hier allein die Diffusion eine Rolle spielt. Nach Zugabe der Säure wurde jeweils eine Minute gewartet. Hierbei fiel auf, dass die Reaktion extrem schnell abläuft. Schon bei einer Zugabe von 10  $\mu\text{l}$  Säure ist eine Abnahme des  $N_2$ -Bande und das Erscheinen einer Bande bei 2003  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Nach Zufügen von 75  $\mu\text{l}$  Säure, was einem Äquivalent entspricht, besitzen die Banden die gleiche Intensität. Nach 150  $\mu\text{l}$  (2 Äquivalenten) Säure ist die ursprüngliche  $N_2$ -Bande komplett verschwunden. Betrachtet man den NH-Bereich (s. Abb. 6.51, rechts), bilden sich ab einer Säurezugabe von 30  $\mu\text{l}$  zwei Banden bei 3198 und 3179  $\text{cm}^{-1}$  aus. Diese lassen sich den NH-Schwingungen des Hydrazido-Komplexes zuordnen. Anhand dieses Experimentes wird deutlich, dass bei geringen Säurekonzentrationen die Bildung der Metall-Hydrido-Spezies bevorzugt ist. Erst bei höheren Säurekonzentrationen kann die Bildung der Hydrazido-Spezies beobachtet werden.



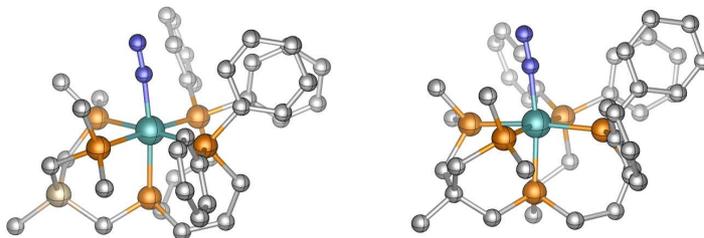
**Abbildung 6.51.** Ausschnitte aus den Flüssig-IR-Spektren der langsamen Umsetzung von **76** mit  $\text{HBAr}^F$  zu **79** (unten). Gezeigt ist der Bereich, in dem NH-Streckschwingungen erwartet werden (links) und der Bereich, in dem typischerweise NN-Streckschwingungen beobachtet werden (rechts). Die Messungen erfolgten bei 260K in Dichlormethan.

## 6.5. Vergleich von $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ und $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$

Nachdem es gelungen ist, mit **76** zum ersten Mal einen vollständig charakterisierten Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex mit einem pentaPod-Liganden zu erhalten, bietet sich ein Vergleich mit dem verwandten  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ -Ligandensystem an. Wie in Abschnitt 6.3 dargestellt, konnte mit dem Silizium-zentrierten Liganden ein Distickstoffkomplex mit einer Pentaphosphinumgebung und einer extrem hohen Aktivierung ( $1921\text{ cm}^{-1}$ ) erhalten werden, jedoch war eine Kristallisation nicht möglich. Ein Vergleich theoretischer und spektroskopischer Daten soll Hinweise darauf geben, ob es sich um eine isostrukturelle Verbindung handelt und den Einfluss des Silizium-Atoms im Ligandengerüst genauer identifizieren.

### 6.5.1. DFT-Rechnungen

Die DFT stellt ein wichtiges Tool in Hinblick auf die Strukturaufklärung dar. Anhand eines Vergleichs der Kristallstrukturdaten von **76** mit den entsprechenden Strukturinformationen aus DFT-Rechnungen konnte eine Methode gefunden werden, die die tatsächlichen Bindungslängen und -winkel sehr gut beschreibt (s. Abschnitt 6.4.5). Um nun einen ersten Vergleich zu ermöglichen, wurden DFT-Rechnungen für die beiden Molybdän-Distickstoffkomplexe  $[\text{MoN}_2(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**49**) und  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**76**) durchgeführt. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Vergleicht man die beiden Strukturen, so zeigen diese große Ähnlichkeit. Die einzige Auffälligkeit besteht darin, dass die Silizium-haltige Verbindung im Tripod-Teil etwas andere Bindungswinkel besitzt, die eine weniger starke Verzerrung hervorrufen als in dem kohlenstoffzentrierten Komplex. Der NN-Bindungsabstand ist für **49** etwas kürzer, wohingegen der Mo-P<sub>ax</sub>-Abstand etwas größer ist. Diese beiden Informationen sprechen dafür, dass der Distickstoffligand in **49** stärker aktiviert sein sollte als in **76**. Da sonst keine nennswerten Unterschiede vorliegen, kann man beide Komplexe durchaus als isostrukturell bezeichnen. Somit bietet sich eine vergleichende Untersuchung der experimentell erhaltenen Daten an.

**Tabelle 6.6.** Vergleich der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten von  $[\text{MoN}_2(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**49**) und  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**76**).

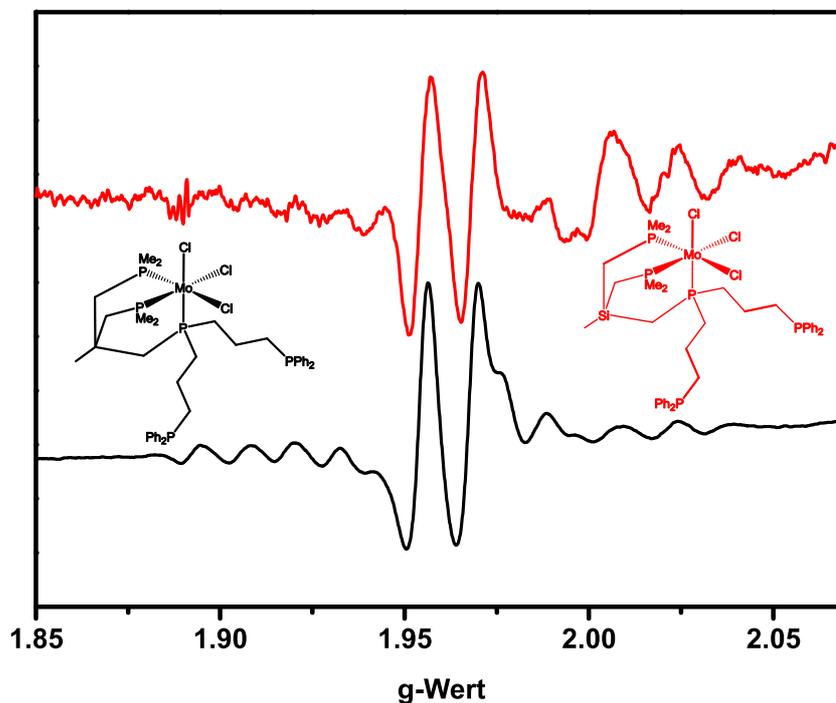
	$[\text{MoN}_2(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$	$[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$	
N-N	1.122	1.145	[Å]
Mo-N	2.002	1.998	[Å]
Mo-P <sub>ax.</sub>	2.4022	2.3962	[Å]
Mo-P <sub>eq.</sub> av.	2.446	2.4416	[Å]
Mo-N-N	175.1	174.6	[°]
P <sub>ax.</sub> -Mo-N	173.36	171.26	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> tripod av.	87.98	84.28	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> tripod	86.55	82.84	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>ax.</sub> trident av.	89.06	89.43	[°]
P <sub>eq.</sub> -Mo-P <sub>eq.</sub> trident	86.91	87.91	[°]

### 6.5.2. ESR-Spektroskopie

Da es sich bei  $[\text{Mo(III)X}_3\text{P}_3]$ -Komplexen um paramagnetische Verbindungen handelt, bietet sich die ESR-Spektroskopie als Untersuchungsmethode an. Hierfür wurden die Produkte untersucht, die durch Umsetzung von  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**46**) bzw.  $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**74**) mit  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  erhalten wurden. Die aufgenommenen ESR-Spektren sind in Abb. 6.52 gezeigt. Es wird deutlich, dass die beiden Spektren eine starke Ähnlichkeit zueinander aufweisen. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede im Bereich von 2.00-2.04. Hier fällt auf, dass bei der siliziumhaltigen Verbindung intensivere Signale auftreten, was auf eine weitere paramagnetische Spezies, z.B. ein Koordinationsisomer, hindeutet.

Um die Bildung von solchen Koordinationspolymeren während der Natriumamalgamreduktion zu reduzieren, wurde die sogenannte Triflat-Route etabliert. <sup>[96, 102]</sup> Hierbei kommt es bereits auf der Mo(III)-Stufe zu einer Pentaphosphin-Koordination. Diese Methode zeigte im Falle der Reduktion von **47** zu dem entsprechenden Mo(0)-Distickstoffkomplex eine deutliche Verbesserung des Verhältnisses von polymeren Strukturen zu definiertem Monodistickstoffkomplex (s. Abschnitt 6.3.2). Hierzu wurde der jeweilige Mo(III)-Komplex in THF gelöst und mit Silbertriflat versetzt. Nach dem Absetzen des

### 6.5. Vergleich von $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ und $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$



**Abbildung 6.52.** ESR Spektren von  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**47**) (oben, rot) und  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**75**) (unten, schwarz).

entstandenen Silberchlorids wurde eine Probe der überstehenden Lösung genommen, welche ebenfalls ESR-spektroskopisch untersucht wurde. Die so erhaltenen ESR-Spektren sind in Abb. 6.53 gezeigt. Durch die Pentaphosphin-Koordination und die Einführung des Triflats ändert sich die Umgebung des Molybdänzentrums drastisch, was auch im ESR-Spektrum sichtbar ist. Beide Spektren zeigen ein sehr ähnliches Signalmuster, das nur leicht verschoben vorliegt. Die Komplexsynthesen von **49** und **76** wurden unter den selben Bedingungen durchgeführt. In beiden Fällen wurde der entsprechende Distickstoffkomplex durch Natriumamalgamreduktion der Mo(III)-Stufe (**47** bzw. **75**) entweder mit oder ohne zuvorige Behandlung mit Silbertriflat unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhalten. Leider ist es nicht gelungen, Kristalle von **49** zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

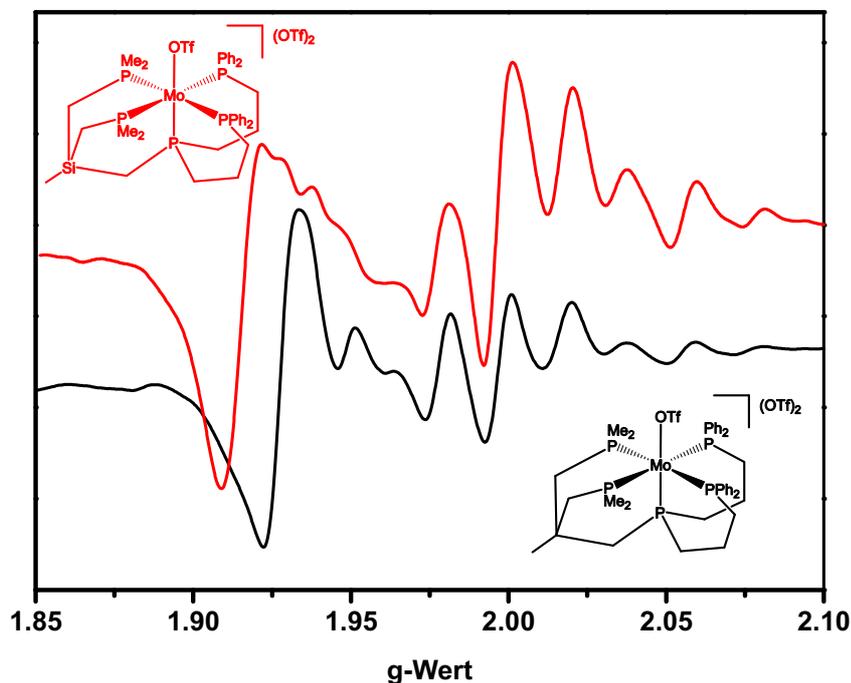


Abbildung 6.53. ESR-Spektren von  $[\text{MoOTf}(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})](\text{OTf})_2$  (rot) und  $[\text{MoOTf}(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})](\text{OTf})_2$  (schwarz). Die starke Ähnlichkeit der beiden Spektren lässt auf die gleiche Koordinationsgeometrie schließen.

### 6.5.3. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie stellt eine wertvolle Methode zur Charakterisierung der diamagnetischen Mo(0)-Distickstoffkomplexe dar. Besonders die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie bietet viele wichtige Strukturinformationen. So kann mittels des Aufspaltungsmusters der Signale eine Auskunft darüber erhalten werden, wie viele Phosphindonoren an das Metallzentrum in welcher Weise koordiniert sind.

Nach erfolgter Umsetzung wurden beide Verbindungen  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen zeigt sich ein AA'XX'M Spektrum, welches auf eine Pentaphosphinumgebung hinweist. Im Vergleich zu **76** erfahren die Signale von **49** einen Hochfeldshift, der für die verschiedenen Phosphindonoren unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Während die Signale für die Diphenylphosphine kaum verschoben sind ( $\Delta = 0.3$  ppm), ist der Effekt für das axiale Phosphin am deutlichsten ( $\Delta = 3.1$  ppm). Das Signal der Dimethylphosphine ist um 1 ppm verschoben. Dieser Hochfeld-Shift basiert auf der Substitution des Kohlenstoffs im Tripod-Teil des Ligandengerüsts durch ein Silizium-Atom.

6.5. Vergleich von  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  und  $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$

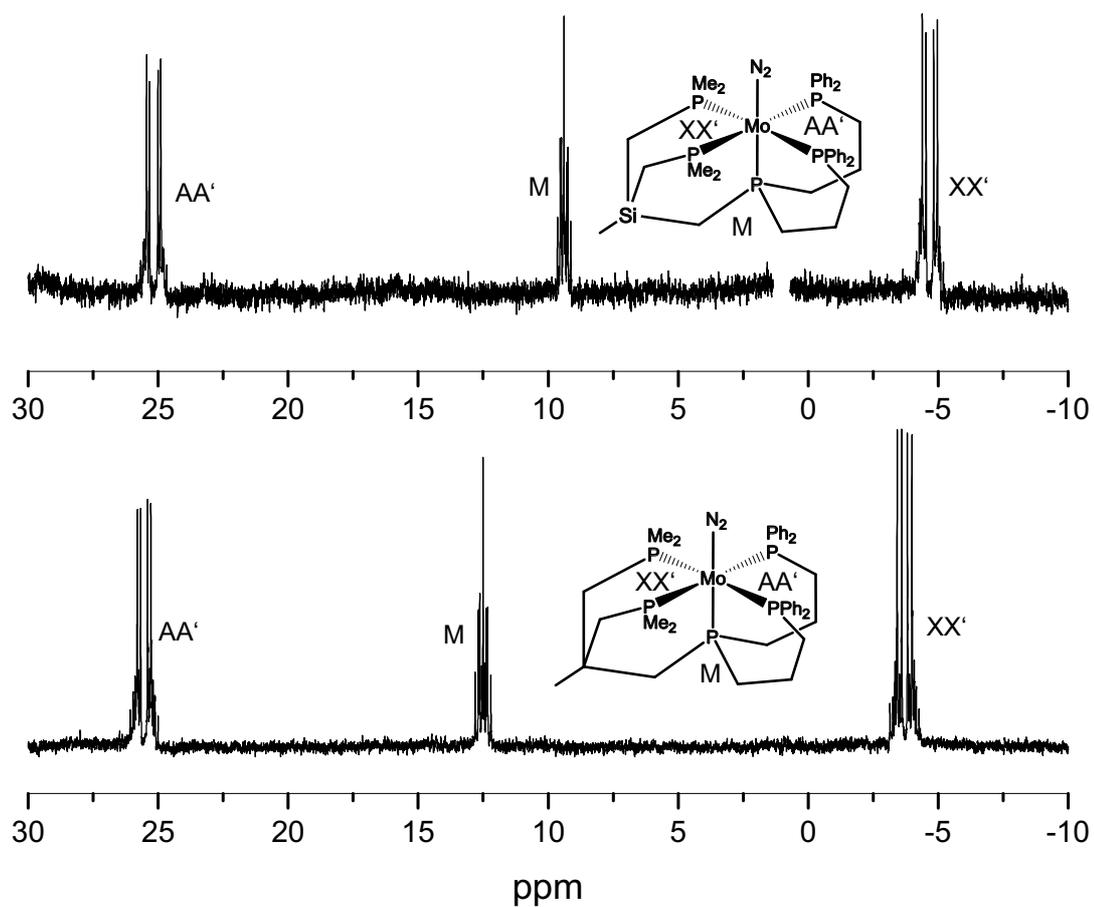
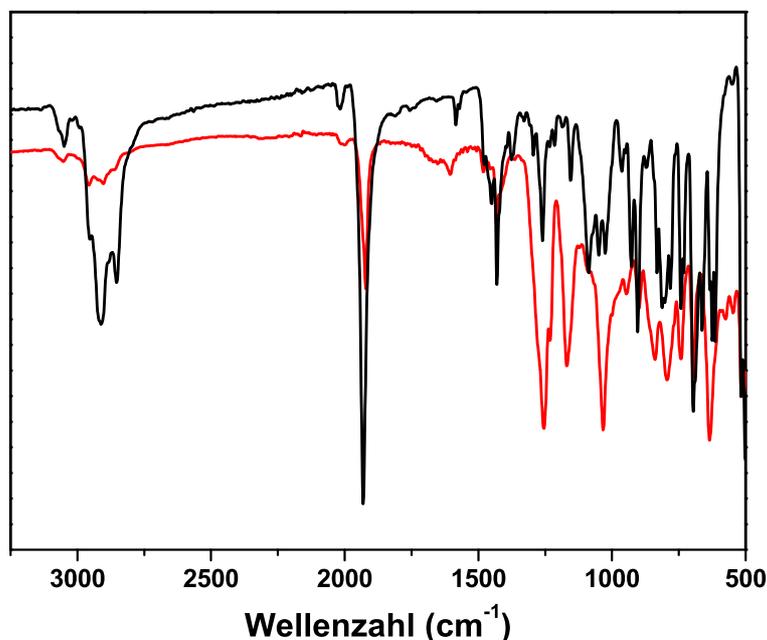


Abbildung 6.54.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{MoN}_2(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (49, oben) und  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (76, unten).

### 6.5.4. Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie erlaubt die Quantifizierung der Aktivierung eines Distickstoffliganden anhand der NN-Streckschwingungsfrequenz. Ein schwingungsspektroskopischer Vergleich der beiden Distickstoffkomplexe zeigt, dass die NN-Streckschwingung von **49** mit  $1921\text{ cm}^{-1}$  eine etwas stärkere Aktivierung zeigt als **76** mit  $1929\text{ cm}^{-1}$ . Dieses liegt vermutlich daran, dass das Silizium durch seine etwas anderen Si-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu C-CH<sub>2</sub> eine weniger stark verzerrte Koordinationsgeometrie ermöglicht. Hierdurch ist der Tripod-Teil weniger stark gespannt und kommt somit der idealen „oktaedrischen“ Koordinationsgeometrie näher. Dieses lässt sich aus den DFT-Rechnungen schließen (s. Abschnitt 6.5.1) und zeigt sich auch in dem P<sub>ax</sub>-Mo-N-Bindungswinkel, der in **49** um ca. 2° näher an dem idealen Winkel von 180° liegt. Ansonsten zeigen die beiden Spektren eine gute Übereinstimmung. Im Fingerprint-Bereich fallen einige Unterschiede auf, die von den Si-C-Schwingungen stammen. Ein Raman-Spektrum von **49** konnte aufgrund starker Fluoreszenz nicht erhalten werden.



**Abbildung 6.55.** IR-Spektren von [MoN<sub>2</sub>(SiP<sub>2</sub><sup>Me</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>)] (**49**, rot) und [MoN<sub>2</sub>(P<sub>2</sub><sup>Me</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>)] (**76**, schwarz).

## 6.6. Zusammenfassung Teil III

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden Synthesewege für vier verschiedene pentaPod-Liganden ( $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**),  $H-P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**40**),  $SiP_2^{Me}PP_2^{Ph}$  (**46**) und  $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$  (**74**)) vorgestellt. Für alle Systeme konnte eine Koordination an  $[MoCl_3(thf)_3]$  erreicht werden. Die Umsetzung der Verbindungen mit Natriumamalgam lieferte stark unterschiedliche Ergebnisse. Im Falle der beiden reinen Diphenylphosphin-substituierten Liganden  $P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**39**) und  $H-P_2^{Ph}PP_2^{Ph}$  (**40**) konnte lediglich ein Koordinationspolymer isoliert werden. Aufgrund der fehlenden Reaktivitätsunterschiede innerhalb der Phosphindonoren des Ligandensystems konnte kein Monodistickstoffkomplex erhalten werden. Unter Verwendung von  $SiP_2^{Me}PP_2^{Ph}$  (**46**), welcher zwei Dimethylphosphingruppen beinhaltet, konnte ein Monodistickstoffkomplex generiert werden, der eine Pentaphosphinumgebung besitzt. Die Schwingungsspektroskopie zeigte hierbei eine starke Aktivierung des  $N_2$ -Liganden von  $1921\text{ cm}^{-1}$ . Eine Protonierung der Komplexspezies war nicht möglich, da das Silizium im Grundgerüst mit Protonensäuren nicht kompatibel ist. Die Aktivierung des Distickstoffliganden konnte anhand der Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes mit  $AlMe_3$  gezeigt werden.

Mit dem pentaPod-Liganden  $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$  war es das erste Mal möglich, einen definierten Monodistickstoffkomplex mit der in dieser Arbeit präsentierten Ligandenarchitektur zu erhalten und diese mittels Einkristallstrukturanalyse zu bestätigen. Die erhaltenen strukturellen Daten wurden diskutiert und mit denen bekannter Tripod/Dipod-Systeme verglichen. Hierbei zeigte sich, dass durch das spezielle Design des pentaPod-Liganden der *trans*-Phosphindonor effektiv an das Mo-Zentrum gebunden wird. Die  $Mo-P_{ax}$ -Bindungslänge in **76** ist im Vergleich zu Tripod/Dipod-Systemen mit äquivalenter Koordinationumgebung drastisch verkürzt. Bemerkenswerterweise führt diese Verkürzung nicht zu einer Aufweitung der Mo-N-Bindung. Das sogenannte „Strapping“ des *trans*-Phosphins über die Phosphindonoren in der äquatorialen Ebene führt nicht nur zu einer erhöhten Stabilität, sondern sorgt auch für eine hohe Aktivierung des Distickstoffliganden. Der erhaltene Komplex weist im IR-Spektrum eine NN-Streckschwingungsfrequenz von  $1929\text{ cm}^{-1}$  auf, was die bisher stärkste Aktivierung eines  $N_2$ -Liganden an einem vollständig charakterisierten Molybdän-Komplex mit einer Pentaphosphinumgebung darstellt. Es wurden Untersuchungen zur Umsetzung dieses Komplexes mit Säuren vorgestellt, wofür das  $^{15}N$ -Analogon synthetisiert wurde. Im Falle der Verwendung von  $HBar^F$  und HOTf als Säure war es möglich, einen Hydrazidokomplex zu generieren.

Dieser erwies sich allerdings als thermisch instabil und nicht isolierbar, so dass *in situ* Charakterisierungsmethoden (NMR- und Flüssig-IR-Spektroskopie) angewendet wurden. Diese belegten neben der Bildung des Hydrazido-Komplexes auch die Anwesenheit einer Hydrido-Spezies. Jedoch wurde kein Austausch des *trans*-Liganden beobachtet. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung, um einen effektiven *single-site* Katalysator für die synthetische Stickstofffixierung zu erzeugen, der nicht durch Austauschreaktionen gehemmt wird.



## **Teil IV.**

# **Untersuchung der katalytischen Aktivität**



## 7. Ammoniak- und Hydrazinentwicklung

Die Synthese eines neuen *single-site* Katalysators für die synthetische Stickstofffixierung ist höchst anspruchsvoll. Der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Komplex  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (**76**) hat in den vorangegangenen Protonierungsexperimenten vielversprechende Ergebnisse gezeigt. Um nun zu untersuchen, ob das System als Katalysator für die Umsetzung von Distickstoff in Ammoniak fungieren kann, sollten katalytische Testläufe durchgeführt werden. Hierbei sollte auch untersucht werden, ob es sich um einen distalen oder einen alternierenden Reaktionsmechanismus handelt. Dieses ist besonders interessant, da bisher kein katalytisches auf Mo(0) basierendes System bekannt ist, welches während des Katalysezyklusses keine Ligandenaustauschreaktionen durchläuft. Es ist also möglich, dass bestimmte Zwischenstufen nicht gebildet werden können oder andere Reaktionswege im Vergleich zu dem klassischen Chatt-System begünstigt sind. Deshalb ist es neben der Quantifizierung von gebildetem Ammoniak auch relevant zu testen, ob und wenn ja in welchen Mengen Hydrazin entstanden ist. Hydrazin kann beispielsweise gebildet werden, wenn die Mo(IV)-Nitrido-Stufe energetisch ungünstig ist.

Für ein Katalyseexperiment sind theoretisch eine große Vielzahl an Kombination von Protonen- und Elektronenquellen sowie weiteren Reaktionsparametern wie z.B. Lösungsmitteln oder Temperatur möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei vielversprechendsten Kombination, die mit anderen Systemen bereits zur Entwicklung von Ammoniak führten,<sup>[23, 45, 56]</sup> an **76** getestet.

### 7.1. Methoden zur katalytischen Erzeugung von Ammoniak

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Reaktionsbedingungen zur katalytischen Generierung von Ammoniak untersucht (aufgeführt: Elektronenquelle, Protonen-

quelle, Temperatur, Lösungsmittel):

- **nach Schrock:** Decamethylchromocen und Lutidinium-BAr<sup>F</sup> bei Raumtemp. in Toluol<sup>[47]</sup>
- **nach Peters:** Kaliumgraphit und HBar<sup>F</sup> bei -78 °C in Ether<sup>[45]</sup>
- **nach Nishibayashi:** Decamethylchromocen und Lutidinium-Triflat bei Raumtemp. in Toluol<sup>[56]</sup>

### 7.1.1. Ammoniakentwicklung nach Schrock

Das Schrock-System stellt eines der älteren Systeme dar. Ein typisches Katalyseexperiment unter Schrock-Bedingungen sieht folgendermaßen aus:<sup>[23]</sup> Der Komplex sowie Lutidinium-BAr<sup>F</sup> (48 Äquivalente) werden in 0.6 mL Heptan gelöst bzw. suspendiert. Anschließend wird bei Raumtemperatur mit einer Rate von 1.7 mL pro Stunde eine Lösung von 36 Äquivalenten Decamethylchromocen (CrCp<sub>2</sub>\*) in 10 mL Heptan hinzugegossen. Nach einstündigem Rühren erfolgt die Untersuchung auf NH<sub>3</sub>. Die Wahl des Lösungsmittels spielt bei Umsetzungen nach SCHROCK eine enorm wichtige Rolle. Das unpolare Heptan sorgt dafür, dass immer nur sehr wenig der Säure, welche sich als Suspension mit dem Komplex im Kolben befindet, in Lösung geht. Dadurch wird verhindert, dass die Säure direkt mit dem Reduktionsmittel zu Wasserstoff abreagiert. Hierfür ist auch die sehr langsame Zutropfrate notwendig.

### 7.1.2. Ammoniakentwicklung nach Peters

PETERS *et al.* konnten den ersten Eisen-Distickstoffkomplex synthetisieren, der katalytisch Ammoniak generiert. Da Eisen-N<sub>2</sub>-Komplexe deutlich instabiler sind als vergleichbare Molybdän-Komplexe, erfolgt das Katalyseexperiment unter komplett anderen Bedingungen. So wird die Reaktion nicht bei Raumtemperatur, sondern bei -78 °C durchgeführt. Zudem wird mit Diethylether ein deutlich polareres Lösungsmittel verwendet. Ein Experiment unter Peters-Bedingungen verläuft folgendermaßen: Der Komplex wird in wenig Diethylether gelöst und bei -78 °C mit HBar<sup>F</sup> in wenig Ether versetzt. Nach kurzer Reaktionszeit wird ebenfalls bei -78 °C eine Suspension von Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>) in wenig Ether sehr langsam hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wird 60 min bei -78 °C

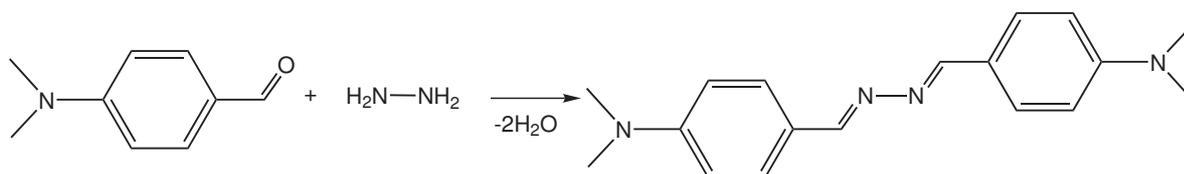
gerührt und dann anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Es wurden auch Reaktionen untersucht, bei denen zuerst das  $\text{KC}_8$  hinzugegeben wird und danach die Säure auf einmal zugefügt wird.

### 7.1.3. Ammoniakentwicklung nach Nishibayashi

Bei NISHIBAYASHI *et al.* sieht ein Katalyseexperiment wie folgt aus: Der Komplex und Lutidinium-Triflat werden vorgelegt und in wenig Toluol gelöst. Anschließend wird langsam eine Cobaltocen-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei neuesten Versuchen hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Collidinium-Triflat anstelle von Lutidinium-Triflat eine höhere Ammoniakausbeute liefert.

## 7.2. Hydrazinnachweis

Um die Hydrazinentwicklung zu untersuchen, wurde die *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-Methode (auch DMAB-Test genannt) verwendet. Hierfür wurde zuerst das sogenannte Ehrlich-Reagenz hergestellt: 50 mg DMAB wurden in 40 mL 10%iger Salzsäure gelöst. Versetzt man dieses Reagenz mit einer Hydrazin-haltigen Lösung, so wird mittels einer doppelten Iminkondensation ein gelber Farbstoff gebildet, welcher UV/Vis-spektroskopisch quantifiziert werden kann (Abb. 7.1).



**Abbildung 7.1.** Die Reaktion von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Hydrazin verläuft über eine doppelte Iminkondensation. Es wird ein intensiv gelber Farbstoff gebildet, welcher mittels UV/Vis-Spektroskopie quantifiziert werden kann.

Mittels einer Kalibriergeraden ist es so möglich, unbekannte Hydrazinkonzentrationen der Testlösungen zu bestimmen. Für die Kalibriergerade wurde eine Verdünnungsreihe mit einer 10 mM Hydrazin-Dihydrochlorid-Lösung als Stammlösung erstellt und UV/Vis-spektroskopisch vermessen. Bei den Messungen wurde Folgendermaßen vorgegangen:

**Tabelle 7.1.** Angaben zur Messung der Kalibriergeraden für die Hydrazinbestimmung.

V (Stammlsg./ $\mu\text{L}$ )	V ( $\text{H}_2\text{O}/\mu\text{L}$ )	Absorption	n( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ )	V(Küv)/mL	c( $\text{N}_2\text{H}_4$ )
0	300	-0.0019	0	3.3	0
25	275	0.0451	0.000025	3.3	0.0072
50	250	0.1011	0.000050	3.3	0.0144
75	225	0.1167	0.000075	3.3	0.0216
100	200	0.1813	0.000100	3.3	0.0288
200	100	0.3424	0.000200	3.3	0.0576

- Eine Menge der Hydrazin-Dihydrochlorid-Stammlösung wurde in eine Quartz-Küvette pipettiert (entsprechend Tabelle 7.1.)
- Mit dest. Wasser wurde auf ein Gesamtvolumen von 300  $\mu\text{l}$  aufgefüllt.
- 3 mL des Ehrlich Reagenzes hinzugeben
- 15 min warten und dann messen

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Hydrazin-Konzentration und der Absorption lässt sich aus folgender Gleichung bestimmen:

$$\text{Absorption} = 5.8628 \cdot c(\text{N}_2\text{H}_4) + 0.00888$$

$$c(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{\text{Absorption} - 0.00888}{5.8628}$$

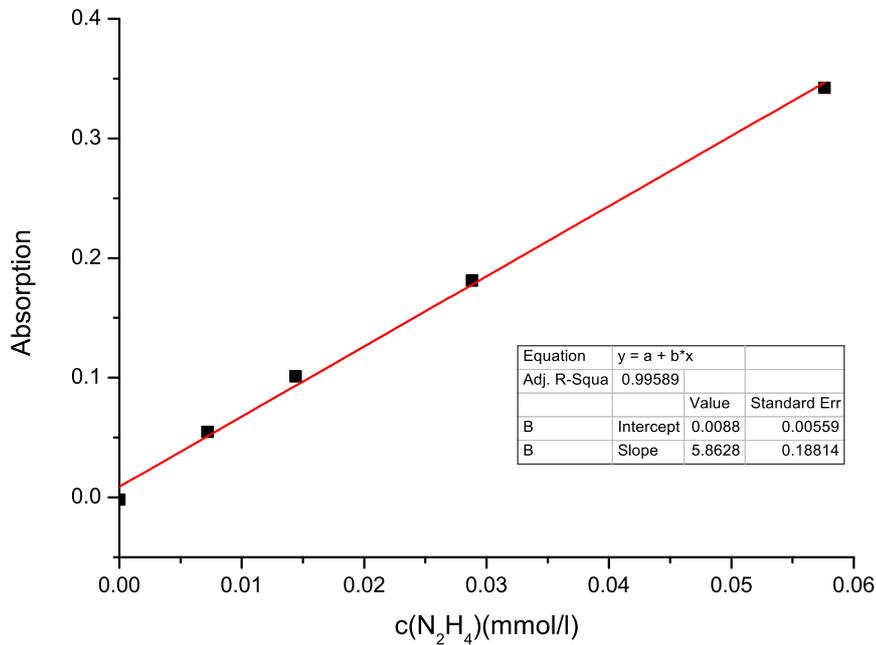
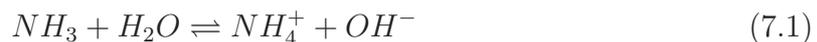


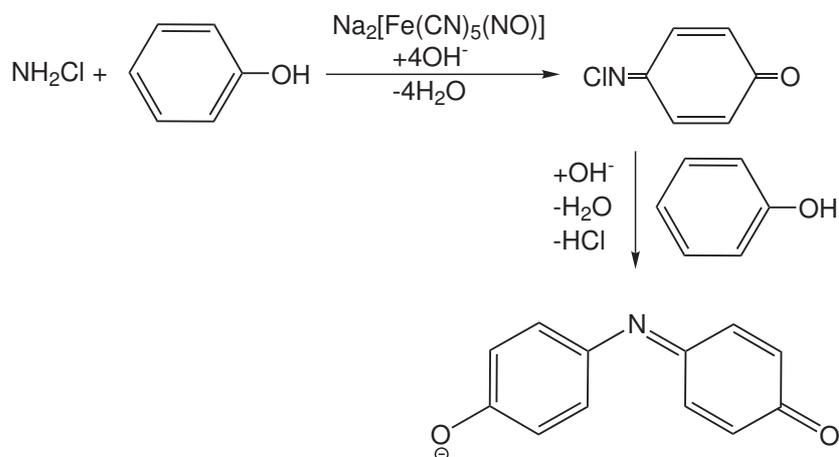
Abbildung 7.2. Kalibriergerade für die UV/Vis-spektroskopische Detektion von Hydrazin.

### 7.3. Ammoniaknachweis

Zur Untersuchung und Quantifizierung von während eines katalytischen Umlaufs gebildetem Ammoniak wurde die Indophenol-Methode angewandt, wobei die Berthelot-Reaktion abläuft. Da die Reaktion in einem äußerst basischen Milieu stattfindet, liegt das  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  Gleichgewicht in wässriger Lösung komplett auf der Seite des Ammoniaks (Gleichung 7.1). Dieser wird anschließend mit Hypochlorit umgesetzt (Gleichung 7.2).



Das so gebildete Chloramin kann unter katalytischer Einwirkung von Nitroprussid mit zwei Äquivalenten Phenol zum intensiv blau gefärbten Indophenol reagieren, welches



**Abbildung 7.3.** Synthese von Indophenol mittels der Berthelot-Reaktion.

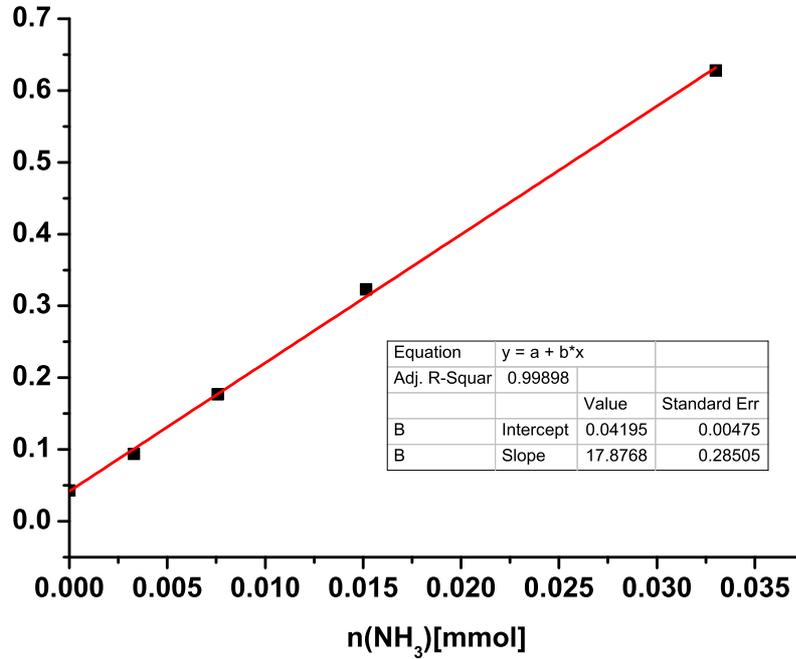
anschließend UV/Vis-spektroskopisch quantifiziert werden kann. Die Nachweisgrenze für dieses Verfahren liegt bei ca.  $3.5 \text{ mg mL}^{-1}$  und kann durch der Flow-Injection-Spektrophotometrie sogar auf bis zu  $0.005 \text{ mg mL}^{-1}$  gesteigert werden.<sup>[149]</sup> Somit stellt diese Methode einen sehr sensitiven Nachweis für Ammoniak bzw. Ammonium dar.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden zunächst folgende Lösungen hergestellt:

- **Lösung 1:** 1.00 g Phenol wurden zusammen mit 5 mg Nitroprussid in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst
- **Lösung 2:** 0.5 g Natriumhydroxid und 678  $\mu\text{l}$  Natriumhypochlorit-Lösung wurden in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst
- **1 M Natriumhydroxid-Lösung:** 4.00 g Natriumhydroxid auf 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$
- **1 mM Ammoniumchlorid-Lösung:** 5.35 mg Ammoniumchlorid auf 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$

Lösung 1 und 2 wurden frisch angesetzt und kühl aufbewahrt. Wie auch bei dem Hydrazin-Nachweis wurde eine Kalibriergerade erstellt. Hierzu wurden die Proben nach folgendem Protokoll präpariert:<sup>[95]</sup>

- 1.5 mL Lösung 1
- 300  $\mu\text{l}$  Ammoniumchlorid-Lösung (Konzentration entsprechend Tabelle 7.2)
- 1.50 mL Lösung 2



**Abbildung 7.4.** Kalibriergerade für die UV/Vis-spektroskopische Detektion von Ammoniak.

Die Reihenfolge der Zugabe ist sehr wichtig und muss unbedingt eingehalten werden. Die Messung erfolgte nach 30 min, da dann die Bildung des Farbstoffes vollständig abgeschlossen ist.

**Tabelle 7.2.** Parameter zur Erstellung einer Kalibriergeraden zur Quantifizierung der  $\text{NH}_3$ -Konzentration.

V (Stammlsg./ $\mu\text{L}$ )	V ( $\text{H}_2\text{O}/\mu\text{L}$ )	Absorption	$n(\text{NH}_4\text{Cl})$	V(Küv)/mL	$c(\text{NH}_3)$
0	300	0.043	0	3.3	0
10	290	0.094	0.000010	3.3	0.0033
25	275	0.177	0.000025	3.3	0.0076
50	250	0.323	0.000050	3.3	0.0152
100	200	0.628	0.000100	3.3	0.033

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Ammoniak-Konzentration und der Absorption lässt sich aus folgender Gleichung bestimmen:

$$\text{Absorption} = 17.876 \cdot c(\text{NH}_3) + 0.04195$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{\text{Absorption} - 0.04195}{17.876}$$

## 7.4. Ergebnisse der katalytischen Testläufe

Ein typischer Aufbau eines Katalyseexperiments besteht aus einem Schlenkkolben, in dem der Distickstoffkomplex eingewogen und gelöst wurde. Dieser wurde mit zwei Tropftrichtern versehen, von dem einer die Protonen- und einer die Elektronenquelle beinhaltet. Dieser Aufbau ermöglicht sowohl die schnelle Zugabe der Komponenten als auch ein langsames Zutropfen, je nachdem welche Versuchsanordnung verfolgt wird. Eine übliche Einwaage des Komplexes lag zwischen 2 und 10 mg. Die Methode zum Austreiben des Ammoniaks wurde von Henning Broda adaptiert und erfolgt nach der vollständigen Zugabe der Protonen- und Elektronenquellen.<sup>[95]</sup>

Hierbei wird zunächst im Gegenstrom eine HCl-Falle (6 mL einer 1 M HCl) angebracht, durch die ein sehr geringer, konstanter N<sub>2</sub>-Strom geleitet wird. Im nächsten Schritt erfolgt das Versetzen des Reaktionsgemisches mit festem KOH, welches dafür sorgt, dass in der Lösung in Form von Ammonium vorliegender Ammoniak sich verflüchtigt und über den Gasstrom in die HCl-Falle überführt wird. Dieser Prozess erfolgt über Nacht. Anschließend wird die HCl-Falle neutralisiert und die resultierende Lösung auf ihren Hydrazin- und Ammoniakgehalt überprüft (s. Abschnitt 7.3 und 7.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, das Reaktionsgemisch direkt mit einer wässrigen HCl-Lösung zu versetzen und die wässrige Phase zu untersuchen. Da mit diesem Verfahren die wässrige Phase stets eine Färbung aufwies, war eine direkte Quantifizierung mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht möglich.

### 7.4.1. Bestimmung der Hydrazin-Konzentration

Da Hydrazin im Gegensatz zu Ammoniak keine flüchtige Substanz ist (Siedepunkt: 113 °C), kann es nicht durch einen N<sub>2</sub>-Strom in die HCl-Falle transferiert werden, und somit nicht durch einen N<sub>2</sub>-Strom in die HCl-Falle transferiert werden kann. Es erfolgte also die Versetzung des Reaktionsgemisches mit HCl und die direkte Untersuchung der wässrigen Phase, welche leider bereits eine leichte Färbung aufwies. Diese zeigte allerdings Absorptionsmaxima in einem anderen Bereich als das Farbreagenz der Hydrazin-Untersuchung. Um die erhaltene Lösung auf Hydrazin zu untersuchen, wurden 300 µL der Probe mit 3 mL des Ehrlich-Reagenzes versetzt. Nach 15 Minuten wurde die Lösung UV/Vis-spektroskopisch vermessen. Für Katalyseexperimente nach Schrock (s. Abschnitt 7.1.1) und Nishibayashi (s. Abschnitt 7.1.3) konnte keine Hydrazinentwicklung

beobachtet werden. Für das Experiment nach Peters-Bedingungen konnte eine Ausbeute an Hydrazin von 1.8% festgestellt werden, was ebenfalls im Rahmen des Fehlers liegt und somit nicht signifikant ist. Die Konzentration wurde nach Tabelle 7.3 bestimmt.

**Tabelle 7.3.** Auswertung eines Experimentes zur Hydrazinentwicklung.

	Peters
Absorption	0.0176
c(Küvette)	0.0015
V(Küvette)	3.3
n(Küvette)	$4.95 \cdot 10^{-6}$
V(Probe)	300 $\mu$ l
V(Falle)	7 mL
$V(\frac{Falle}{Probe})$	23
n(total)	$1.139 \cdot 10^{-4}$
n(eingesetzt)	0.00624
Ausbeute	1.8%

Da keine Bildung von Hydrazin nachgewiesen werden konnte, wird die Reduktion des Distickstoff-Liganden an  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  nicht nach einem alternierenden, sondern nach einem distalen Reaktionsmechanismus ablaufen (s. Abschnitt 2.1.3). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur.<sup>[6]</sup>

### 7.4.2. Bestimmung der Ammoniak-Konzentration

Um den  $\text{NH}_3$ -Gehalt der HCl-Falle zu bestimmen, wurden Proben nach folgender Anleitung präpariert, wobei die Reihenfolge wieder von großer Bedeutung ist:

- 1.5 mL Lösung 1
- 150  $\mu$ l 1 M NaOH
- 150  $\mu$ l Probe
- 1.5 mL Lösung 2

Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wurden die Proben dann UV/Vis-spektroskopisch vermessen und anhand der Kalibriergerade die Konzentration an gebildetem Ammoniak bestimmt. Im Folgenden werden die durchgeführten Experimente beschrieben und ausgewertet.

### Umsetzung nach Schrock

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität nach SCHROCK wurden 8 mg des Komplexes in 5 mL Toluol gelöst. Als Säure wurden 220 mg Lutidinium-BAr<sup>F</sup> in 5 mL Toluol suspendiert und in einen Tropftrichter überführt. Die Elektronenquelle stellten 55 mg Decamethylchromocen in 5 mL Toluol dar, welche ebenfalls in einen Tropftrichter überführt wurde. Nun wurden langsam gleichmäßig aus beiden Tropftrichtern parallel die Säure und die Elektronenquelle zu der Komplexlösung gegeben. Da die Suspension den Tropftrichter verstopfte, war das Einstellen einer konstanten Tropfrate unmöglich. Es wurde trotzdem versucht, die Zugabe innerhalb von 6h zu erzielen. Das Austreiben des Ammoniaks erfolgte nach Rühren über Nacht wie unter Abschnitt 7.4 beschrieben. Leider konnte unter diesen Bedingungen kein Ammoniak gefunden werden. Es ist hierbei denkbar, dass das Lutidin durch Koordination an das Metallzentrum eventuell zur Zerstörung der katalytisch aktiven Spezies führt, was im Einklang mit den Protonierungsexperimenten wäre (s. Abschnitt 6.4.7).

### Umsetzung nach Nishibayashi

Das Katalyseexperiment nach NISHIBAYASHI wurde mit einem apparativen Aufbau äquivalent zu dem nach SCHROCK-Bedingungen durchgeführt. Hierbei wurden 8 mg Komplex in 5 mL Toluol gelöst. Als Protonenquelle diente Lutidiniumtriflat (247 mg in 5 mL Toluol) und als Elektronenquelle Decamethylchromocen (110 mg in 5 mL Toluol). Auch unter diesen Bedingungen konnten lediglich sehr geringe Mengen Ammoniak gefunden werden, die im Fehlerbereich der Indophenol-Methode liegen. Die katalytischen Versuche nach SCHROCK und NISHIBAYASHI legen somit nahe, dass die Kombination aus Lutidin und Decamethylchromocen keine geeigneten Bedingungen für den pentaPod-N<sub>2</sub>-Komplex darstellen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Reaktivitätsstudien, die im Vorfeld durchgeführt wurden. Hierbei zeigte Lutidin eine extrem langsame Umsetzung. Zudem konnte keine Bildung eines Hydrazido-Komplexes beobachtet werden (s. Abschnitt 6.4.7). Es gab lediglich Hinweise auf die Entstehung einer Hydrido-N<sub>2</sub>-Spezies, die aber keine katalytische Aktivität zeigt.

## Umsetzung nach Peters

Die katalytische Umsetzung unter PETERS-Bedingungen ist nach den Vorversuchen zur Reaktivität gegenüber Säuren ein vielversprechendes Experiment (s. Abschnitt 6.4.7). Hier wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, mit der Säure  $\text{HBAr}^F$  einen Hydrazido-Komplex zu erhalten (s. Abschnitt 6.4.10). Das Katalyseexperiment unterscheidet sich in den eingesetzten Protonen ( $\text{HBAr}^F$ )- und Elektronenquellen ( $\text{KC}_8$ ) deutlich von denen von SCHROCK und NISHIBAYASHI. Auch die synthetischen Bedingungen sind komplett unterschiedlich zu den erstgenannten Systemen. 1.3 mg des Komplexes wurden in 0.5 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 121 mg  $\text{HBAr}^F$  in 2 mL Diethylether vollständig zu der Komplexlösung gegeben. Hierbei wird also zunächst der Komplex in die entsprechende Hydrazido-Spezies überführt. Anschließend wird ebenfalls bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Suspension aus 15 mg  $\text{KC}_8$  in 1 mL Diethylether hinzugegeben. Nach kurzer Reaktionszeit von 1h erfolgt die Aufarbeitung. Hierbei konnte das erste Mal Ammoniak UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Auswertung der Messung ist in Tabelle 7.4 gezeigt. Es konnten 0.8 Äquivalente Ammoniak generiert werden. Hierbei handelt es sich um deutlich substöchiometrische Mengen. Der Ansatz von PETERS z.B. variiert im Vergleich zu SCHROCK und NISHIBAYASHI die Temperatur, das Lösungsmittel, die Reaktionszeit und die Reagenzien. Es wird deutlich, dass jedes Katalysatorsystem eigener Reaktionsbedingungen für die katalytische Umsetzung bedarf.

**Tabelle 7.4.** Auswertung des Katalyseexperiments unter PETERS-Bedingungen. 100% Ausbeute entsprechen einem Äquivalent Ammoniak.

	Peters
Absorption	0.1865
c(Küvette)	0.00809
V(Küvette)	3.3
n(Küvette)	$2.667 \cdot 10^{-5}$
V(Probe)	150 $\mu\text{l}$
V(Falle)	7 mL
$V\left(\frac{\text{Falle}}{\text{Probe}}\right)$	47
n(total)	$1.25 \cdot 10^{-3}$
n(eingesetzt)	0.0016
Ausbeute	78%

## 7.5. Diskussion

Die ersten Versuche, mit dem Komplex **76** katalytisch Ammoniak zu generieren, waren leider nicht erfolgreich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass es von Nöten ist, die Methode zur Freisetzung von gebildetem Ammoniak bzw. Hydrazin zu überprüfen. Es wäre sehr interessant, z.B. den PNP-Pincer Komplex von NISHIBAYASHI nach der Broda'schen Aufarbeitungsmethode zu untersuchen, um zu testen, ob Nishibayashis Ergebnisse hiermit reproduziert werden können. Allerdings ist besonders in Hinblick auf die Hydrazin-Untersuchung trotzdem eine Alternative gefragt. So erfolgt die Isolierung des Ammoniaks z.B. bei PETERS *et al.* durch einen Vakuumtransfer der Reaktionslösung in eine HCl-Falle. Anschließend wird eine Kalium-*tert*-Butanolat-Lösung in 1,2-Dimethoxyethan auf den Rückstand gegeben. Nach kurzem Rühren erfolgt ein erneuter Vakuumtransfer. Anschließend wird das Lösungsmittel der HCl-Falle im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Es ist allerdings fraglich, ob auf diesem Wege Hydrazin in die Falle überführt werden kann. Eventuell ist zusätzliches Erwärmen von Nöten. Hierzu sollten in Zukunft weitere Untersuchungen gemacht werden.

Eine weitere potenzielle Ungenauigkeit entsteht bei der Einwaage des Distickstoffkomplexes, da besonders in einer Glovebox die Waagen gewissen Schwankungen unterliegen, die durchaus im Bereich von einigen Milligramm liegen können. Hierfür bietet es sich also an, den Komplex in ein außerhalb der Glovebox auf einer Feinwaage gewogenes Gefäß zu überführen, auszuschleusen, und so das exakte Gewicht zu bestimmen. Die Mengen, die dann beim Überführen in den Schlenkkolben verloren gehen könnten, sollten innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Generell zeigt sich, besonders im Vergleich zu den Tripod/Dipod-Systemen, die Henning Broda untersucht hat, dass der hier dargestellte pentaPod-Distickstoffkomplex das Potential besitzt, Ammoniak zu generieren. Dieser Katalysator stellt das erste Chatt-ähnliche System mit einer Pentaphosphinumgebung dar, mit dem signifikante Mengen Ammoniak generiert werden konnten, wenn auch substöchiometrisch. Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die unerwünschte Nebenreaktion der Metallprotonierung dar, welche bei den Protonierungsversuchen beobachtet werden konnte. Hierfür ist es notwendig, geeignete Katalysebedingungen zu finden, die diese Reaktion unterdrücken. Da kein Hydrazin nachgewiesen werden konnte, läuft die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak mit **76** höchstwahrscheinlich nach einem distalen Reaktionsmechanismus ab. Allerdings ist

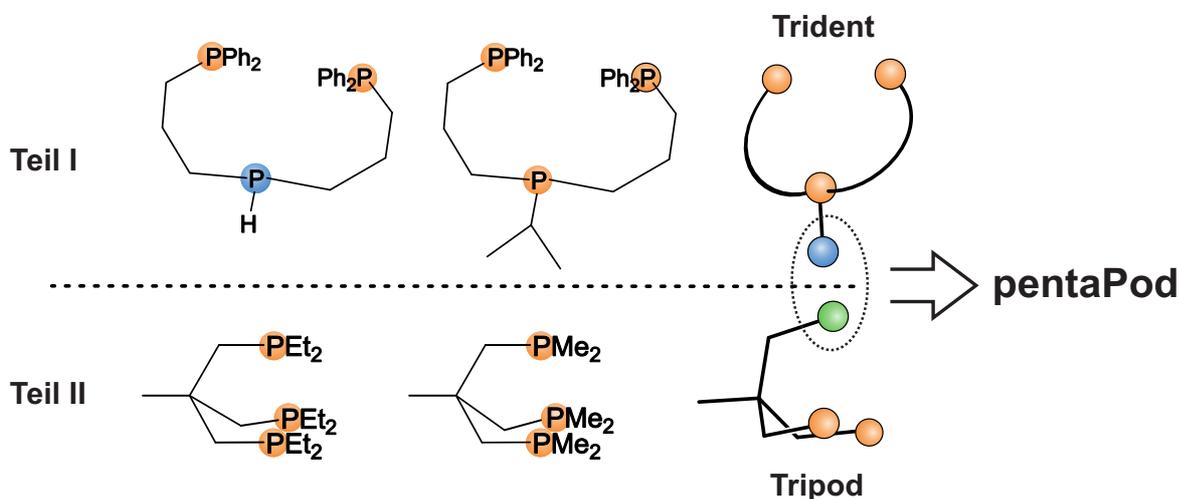
es in diesem Zusammenhang wünschenswert, weitere Zwischenstufen zu isolieren und zu charakterisieren. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bietet sich als Säure für weitere Katalyseexperimente  $\text{HBAr}^F$  an, da diese die besten Ergebnisse gezeigt hat. Auch scheinen tiefe Temperaturen den Reaktionsverlauf zu begünstigen. Nun muss noch ein geeignetes Lösungsmittel und eine Elektronenquelle gefunden sowie die Reaktionszeit angepasst werden, um eine katalytische Umsetzung mit dem hier präsentierten Komplex **76** zu erhalten.



## 8. Fazit und Ausblick

### 8.1. Fazit

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese tridentater Phosphinliganden mit einer zentralen PH-Funktion vorgestellt. Diese neue Ligandenklasse ist nicht nur in Hinblick auf ihre Koordinationseigenschaften an Mo(III)- und Mo(0)-Zentren interessant, sondern bildet auch den ersten Baustein für den Aufbau pentadentater tetrapodaler (pentaPod) Ligandensysteme (s. Abb. 8.1, oben). Es war möglich in Gegenwart von bidentaten Coliganden Monodistickstoffkomplexe zu synthetisieren, die eine moderate Aktivierung des Distickstoffliganden aufweisen. Die neuen Liganden zeigen ein sehr gutes Koordinationsverhalten und sind somit für als Synthesebaustein für pentaPod-Liganden geeignet.



**Abbildung 8.1.** Ein pentaPod-Ligand ist formal eine Fusion aus einem Trident- und einem Tripod-Liganden. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden tridentate Liganden in Hinblick auf ihre Koordinationseigenschaften untersucht, während sich der zweite Teil mit der Synthese und Koordination tripodaler Liganden beschäftigt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau geeigneter tripodaler Phosphinliganden, die den zweiten Baustein für einen pentaPod-Liganden darstellen

(s. Abb. 8.1, unten). Hierbei wurden synthetische Bedingungen zur Einführung neuer Phosphindonoren (Dimethyl- und Diethylphosphin) erarbeitet, die für den Aufbau eines pentaPod-Liganden eine essentielle Rolle spielen. Diese Phosphine erweisen sich durch ihren geringen sterischen Anspruch sowie eine erhöhte Nukleophilie im Vergleich zu bisher verwendeten Systemen als vielversprechende neue Liganden. Es konnten in Gegenwart eines bidentaten Coliganden zwei neue Monodistickstoffkomplexe synthetisiert werden. Diese neuen Komplexe zeigen eine starke Aktivierung des  $N_2$ -Liganden. Das Dimethylphosphin-Derivat erwies sich hierbei als besonders geeignet und ist somit ein idealer Baustein für einen pentaPod-Liganden.

Basierend auf den Ergebnissen aus Teil I und II wurde im dritten Teil der Arbeit die Synthese und Koordination von pentaPod-Liganden präsentiert. Das Design und Tuning dieser Liganden sowie die Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Mo(0)-Komplexe sind die Kernthemen dieser Arbeit. Die Liganden sowie durchgeführte Reaktionen sind in Abb. 8.2 schematisch dargestellt. Zunächst wurden zwei Liganden synthetisiert, die vollständig mit Diphenylphosphineinheiten substituiert sind. Sie unterscheiden sich lediglich in der Verwendung eines Neopentyl- bzw. Isobutylgrundgerüsts im Tripod-Teil. Durch den fehlenden Reaktivitätsunterschied innerhalb der Phosphindonoren kommt es während der Koordination nicht zur Ausbildung definierter Monodistickstoffkomplexe, sondern zu Koordinationspolymeren. Um diese unerwünschte Reaktion zu verhindern, wurde das Ligandendesign variiert, in dem der Tripod-Teil mit nukleophilen Dialkylphosphinen funktionalisiert wurde. Hierdurch entsteht eine abgestufte Reaktivität, die eine *faciale* Vorkoordination des pentaPod-Liganden an den Mo(III)-Precursor begünstigt. In diesem Zusammenhang wurden zwei weitere pentaPod-Liganden vorgestellt. Der erste Ligand basiert hierbei auf einem siliziumzentrierten Grundgerüst. Dieser zeigt die gewünschte abgestufte Reaktivität. Durch Zugabe von Silbertriflat konnte bereits auf der Mo(III)-Stufe eine Fünffach-Koordination des pentaPod-Liganden erzielt werden. Weiterhin konnte ein Monodistickstoffkomplex mit diesem Liganden erhalten werden, der eine starke Aktivierung zeigte ( $1921\text{ cm}^{-1}$ ). Allerdings zeigte sich, dass Protonierungsreaktionen mit einem siliziumhaltigen Liganden nicht möglich sind, da es hier zu einem Angriff des Säureanions kommt, was zur Zerstörung des Komplexes führt. Eine höhere Stabilität zeigte der unsymmetrische, kohlenstoffzentrierte  $P_2^{Me}PP_2^{Ph}$ -Ligand. Die Umsetzung der Mo(III)-Verbindung mit Natriumamalgam lieferte den ersten Monodistickstoffkomplex mit einem pentaPod-Liganden, dessen Geometrie durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Die pentaPod-Komplexe besitzen eine komplett neue Architektur im Vergleich zu bekannten Chatt-

Systemen. Mit NN-Streckschwingungsfrequenzen von 1921 und 1929  $\text{cm}^{-1}$  zeigen die neuen Mo(0)-Distickstoffkomplexe mit pentaPod-Liganden die stärkste Aktivierung eines Distickstoffliganden, die je für einen Molybdän-Monodistickstoffkomplex mit einer Pentaphosphinumgebung gefunden wurde. Damit konnte gezeigt werden, dass das PentaPod Design die erwarteten Vorteile durch die Vereinigung eines Tripods mit einem Trident Liganden mit sich bringt. Weiterhin wurde die Reaktivität mit Säuren untersucht. Durch die Substitution des Silizium- durch ein Kohlenstoffatom konnte die Stabilität des Komplexes gegenüber Säuren erhöht werden. Hierdurch war es möglich, einen Hydrazido-Komplex zu generieren, welcher das erste Intermediat des Chatt-Zyklus darstellt. Hierbei findet im Gegensatz zu den klassischen Chatt-Systemen kein Ligandenaustausch statt. Dieses bietet großes Potential, um Einblicke in den ablaufenden Reaktionsmechanismus zu erhalten, da keine störenden Nebenreaktionen mit dem Säureanion oder Lösungsmittelmolekülen auftreten sollten.

Der letzte Teil beschäftigte sich mit der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften dieses neuen Systems bezüglich der Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$ . Hierbei wurden die Reaktionsbedingungen verschiedener bekannter Systeme adaptiert. Es konnte bereits gezeigt werden, dass der präsentierte Mo-pentaPod Komplex zur Generierung von substöchiometrischen Mengen (0.8 Äq) Ammoniak in der Lage ist. Es konnte kein Hinweis auf die Bildung von Hydrazin gefunden werden, was den Ablauf der Katalyse über einen alternierenden Reaktionsmechanismus ausschließt. Dies ist eine gute Grundlage, auf die durch Optimierung der katalytischen Bedingungen und Modifikation des Liganden weiter aufgebaut werden kann.

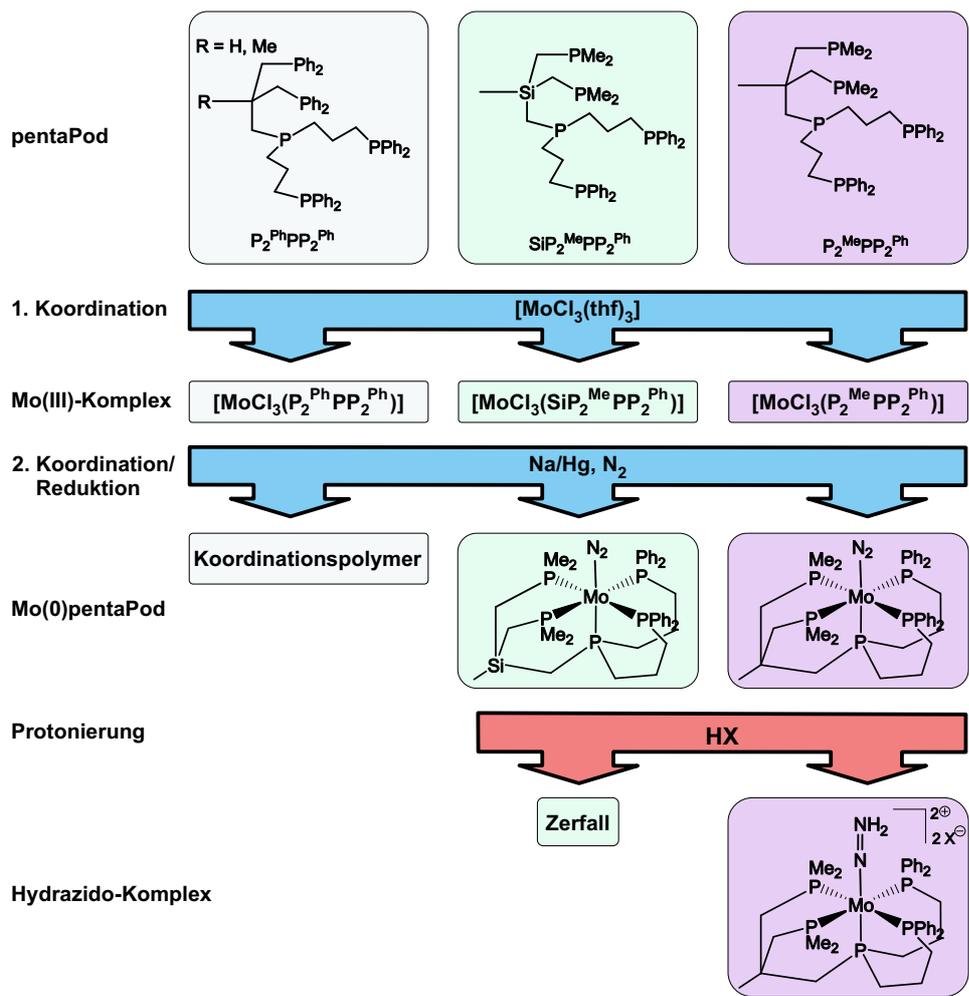


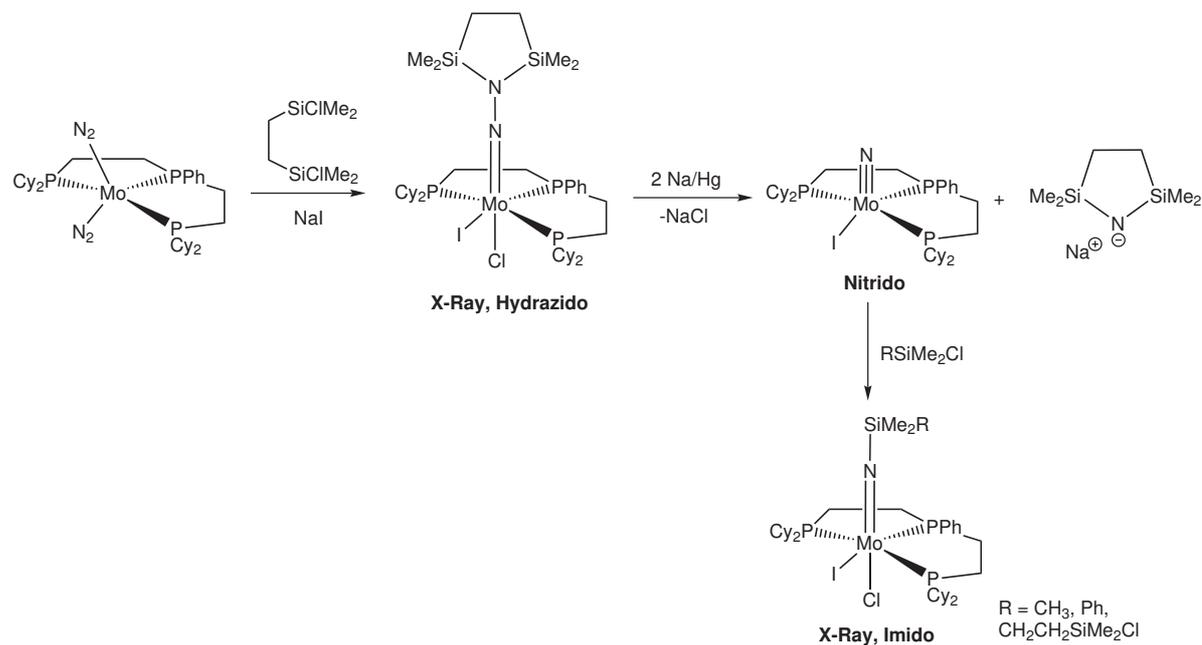
Abbildung 8.2. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier pentaPod-Liganden hergestellt und deren Koordination an  $[MoCl_3(thf)_3]$  untersucht. Anschließend wurden die Mo(III)-Komplexe einer Natriumamalgam-(Na/Hg) Reduktion unter  $N_2$ -Atmosphäre unterzogen. Die gebildeten Mo(0)-Distickstoffkomplexe wurde auf ihre Reaktivität gegenüber Säuren untersucht.

## 8.2. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine komplett neue Architektur für Chatt-ähnliche Molybdändistickstoffkomplexe etabliert werden. Damit stehen einem nun alle Möglichkeiten offen, dieses System eingehend zu untersuchen und weiterzuentwickeln. Nächstes Ziel wäre es, weitere Intermediate eines möglichen  $N_2$ -Katalysezyklusses zu generieren und zu charakterisieren, womit durch die Synthese des Hydrazido-Komplexes bereits begonnen wurde. Die Annahme eines distalen Reaktionsmechanismus könnte mit dem Nachweis weiterer Zwischenstufen gestützt werden. Um stabilere Intermediate zu erhalten, bietet sich eine Derivatisierung des Distickstoffliganden an. So besteht beispielsweise die Möglichkeit,  $N_2$  katalytisch zu Silylamin umzusetzen. Diese Reaktion ist seit 1972 bekannt und wurde seitdem kontinuierlich verbessert.<sup>[150–154]</sup> Mechanistisch läuft dieser Prozess über einen Radikalmechanismus ab, bei dem Intermediate durchlaufen werden, die auf einen gemischten distalen und alternierenden Reaktionspfad hindeuten. Kürzlich untersuchte die Gruppe um MÉZAILLES die Umsetzung eines Mo(0)-Bisdickstoffkomplexes mit einem tridentaten Phosphinliganden mit Bis(chlorodimethylsilyl)ethan.<sup>[155]</sup> Hierbei konnten sie ein zyklisches Silylamin am Distickstoffliganden erhalten, welches zu einer hohen Stabilität des Hydrazido-Intermediats führte (s. Abb. 8.3). Durch Umsetzung mit Natriumamalgam war es möglich, den entsprechenden Nitrido-Komplex zu erhalten. Dabei wird das Silylamin freigesetzt und der Distickstoff gespalten. Durch Reaktion mit einem weiteren Chlorosilan konnte dann der Imido-Komplex erhalten werden, der ebenfalls eine hohe Stabilität zeigte. Interessanterweise zeigen diese Intermediate, dass für das Mo-Trident-System die Silylierung nicht über einen radikalischen Mechanismus verläuft. Dieses könnte somit auch für den Mo- $N_2$ -pentaPod Komplex eine elegante Möglichkeit sein, um stabile Intermediate zu generieren.

HIDAI *et al.* beschäftigten sich mit der Generierung von Diazoalkan-Molybdän-Komplexen ausgehend von Hydrazido-Verbindungen, welche anschließend mit Aldehyden oder Ketonen zur Reaktion gebracht werden.<sup>[156]</sup> Dieses stellt eine neue Methode zur N-C-Bindungsknüpfung an Distickstoffkomplexen dar und sollte ebenfalls zu einer erhöhten Stabilität der Intermediate führen.

Einen weiteren wichtigen Aspekt für zukünftige Arbeiten stellt die Untersuchung der katalytischen Aktivität des neuen Mo- $N_2$ -pentaPod-Komplexes bezüglich der Umwandlung von Distickstoff in Ammoniak basierend auf den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen dar. Hierzu sollten elektrochemische Untersuchungen an dem Komplex durchge-



**Abbildung 8.3.** Umsetzung des Mo-Bis(distickstoff)komplexes mit Bis(chlorodimethylsilyl)ethan führt zu einer stabilen Hydrazido-Stufe. Durch Einwirkung von Natriumamalgam kann die NN-Bindung gebrochen werden, wodurch der Nitrido-Komplex sowie das freie Silylamin entstehen. Durch erneute Umsetzung mit einem Chlorosilan kann der Imido-Komplex generiert werden.<sup>[155]</sup>

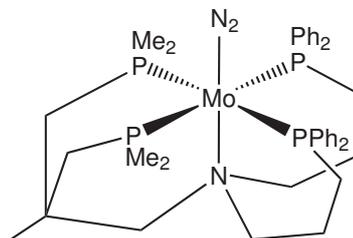
führt werden, um die Reduktions- und Oxidationsprozesse, die während des Zyklusses ablaufen, zu begreifen. Somit können die Reaktionsbedingungen und insbesondere die Potentiale der entsprechenden Elektronenquelle angepasst werden, um schließlich die katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak zu bewerkstelligen. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit bereits viele Erkenntnisse gewonnen werden, wie ein zukünftiges Katalyseexperiment aussehen sollte. Hierbei ist es von großer Bedeutung, die Metallprotonierung, die während der Generierung des Hydrazido-Komplexes als Nebenreaktion auftritt, zu unterdrücken. Wie HENDERSON gezeigt hat, ist die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Metall-Hydrido-Komplexes unabhängig von der Säurekonzentration, während die Bildung des Hydrazido-Komplexes eine Abhängigkeit zeigt.<sup>[62]</sup> Bei niedriger Säurekonzentration ist die Bildung des Hydrido-Komplexes bevorzugt. Erst ab einer Säurezugabe von ca. 6 Äquivalenten tritt fast ausschließlich die Umsetzung zum Hydrazido-Komplex auf. Im Gegensatz zum Chatt-System findet bei dem pentaPod-Komplex kein Ligandenaustausch statt, so dass die Bildung des Hydrazido-Komplexes eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, während die Bildung des Hydrido-Komplexes irreversibel ist und zur Zerstörung der katalytisch aktiven Spezies führt. Hieraus ergibt sich,

dass zukünftige Testläufe mit einem hohen Überschuss an Säure durchgeführt werden sollten. Die Protonierungsversuche sowie die katalytischen Testläufe haben gezeigt, dass folgenden Reaktanden und Reaktionsbedingungen geeignet sind:

- Protonenquelle:  $\text{HBAr}^F$ , 1000 Äquivalente
- Elektronenquelle:  $\text{KC}_8$
- Lösungsmittel: kein THF, event. Diethylether
- Temperatur: möglichst tief ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ )

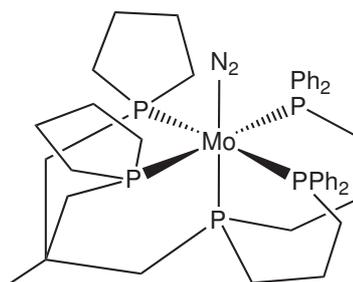
Zudem muss der Aufbau für die Katalyseexperimente weiter verbessert werden, da mit einem Tropftrichter die Dosierung kleiner Mengen der benötigten Suspensionen äußerst ungenau ist. Auch bei der Gewinnung des Ammoniaks und dem Hydrazinnachweis besteht noch Verbesserungsbedarf. Hier sollte die Methode von PETERS getestet werden, bei dem der Ammoniak mit Vakuumtransfer in die HCl-Falle überführt wird.<sup>[45]</sup> Mit diesen Verbesserungen besitzt das System ein großes Potential für die katalytische Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$ .

Die synthetische Modifikation des pentaPod-Liganden ist eine weitere Option, um die Katalysator-Eigenschaften zu optimieren. Hierbei bieten sich verschiedene Möglichkeiten. So kann zum einen der *trans*-ständige Phosphindonor gegen ein Stickstoffatom ausgetauscht werden (s. Abb. 8.4). Dieses sollte laut DFT-Rechnungen zu einer weiteren Steigerung der Aktivierung des Distickstoffliganden führen. Interessanterweise zeigen Phosphine, selbst wenn sie eine Substitution mit drei Alkylresten erfahren, immer noch  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften, was zur Ausbildung einer Rückbindung und somit einer geringeren  $\text{N}_2$ -Aktivierung führt. Dieser Effekt tritt bei einem entsprechenden tertiären Amin nicht auf. Dieses stellt einen reinen  $\sigma$ -Donor dar. Bei der Synthese eines N-pentaPod-Systems wird allerdings die Koordination eine große Herausforderung darstellen, da Amine als harte Lewisäuren nicht gut an das sehr weiche  $\text{Mo}(0)$ -Zentrum binden. Hierbei ist also das „Strapping“ in höchstem Maße erforderlich. Da das Amin auf der  $\text{Mo}(\text{III})$ -Stufe laut HSAB-Prinzip gut koordinieren sollte, könnte hier die Triflat-Route den erwünschten Effekt bringen. Durch die bereits auf der  $\text{Mo}(\text{III})$ -Stufe erzielte vierfache Fixierung über die in der äquatorialen Ebene befindlichen Phosphine sollte das Amin fest genug gebunden sein, um eine Dekoordination während der Reduktion zu verhindern.



**Abbildung 8.4.** Ein auf einem *trans*-Amidino basierender pentaPod-Ligand sollte zu einer noch stärkeren Aktivierung des Distickstoffliganden führen.

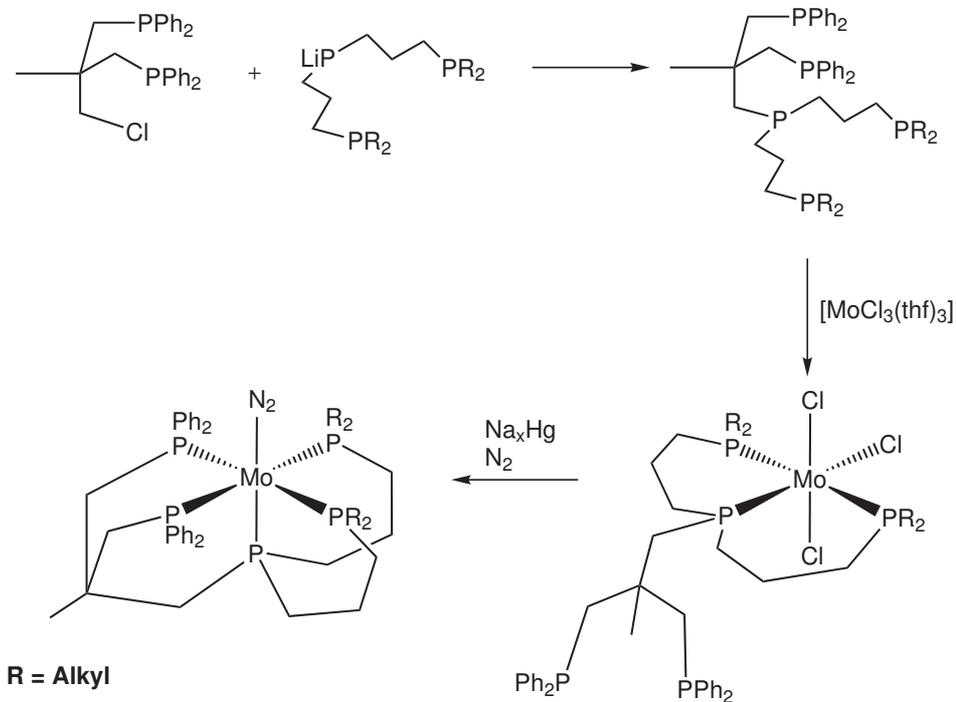
In Hinblick auf die Metallprotonierung könnte es von Nöten sein, den Distickstoffliganden und das Metallzentrum sterisch stärker abzuschirmen. Hierfür würde sich die Verwendung von Phospholan-Liganden anbieten, da diese eine hohe Nucleophilie aufweisen sollten (Alkylphosphindonoren) und zudem sterisch ein gutes Mittelmaß zwischen z.B. den zu anspruchsvollen Diisopropylphosphinen und den wenig anspruchsvollen Dimethylphosphinen darstellen.



**Abbildung 8.5.** Phospholan-Liganden erscheinen aufgrund ihrer Nucleophilie und des mittleren sterischen Anspruchs als geeignet, um eine Abschirmung und gute Aktivierung des Distickstoffliganden zu bewerkstelligen.

Eine weitere interessante Möglichkeit die Koordinationsbedingungen zu variieren, ist die sogenannte „inverse Route“. Hierbei erfolgt die Reaktivitätsabstufung in genau umgekehrter Form, d.h. der Trident-Teil des pentaPod-Liganden wird mit den nucleophileren Alkylphosphindonoren ausgestattet, während der Tripod-Teil Diarylphosphindonoren trägt. Dieses sollte dazu führen, dass selektiv die *meridional* koordinierte Mo(III)-Spezies gebildet wird. Hierbei ergibt sich der Vorteil, dass der Mo(III)-Precursor sich keiner Umlagerung unterziehen muss, da er bereits *meridional* koordiniert ist. Allerdings muss sich bei diesem Ansatz der Trident-Teil des pentaPod-Liganden während der Amalgamreduktion umlagern. Dass eine solche Reaktion möglich ist, konnte bereits mit tridentaten Liganden gezeigt werden.<sup>[78, 105]</sup> Interessant ist hierbei, ob die inverse Funktionalisierung einen Einfluss auf die Bildung des Komplexes und insbesondere die

Aktivierung des Liganden hat.



**Abbildung 8.6.** Bei der „inversen“ Route trägt der Trident-Teil des pentaPod-Liganden die nukleophileren Alkylphosphine und koordiniert somit zunächst *meridional*.

In dieser Arbeit wurde der erste Mo-N<sub>2</sub>-Komplex mit einem pentadentaten tetrapodalen Phosphinliganden vorgestellt. Das neue Design bietet viel Raum für weitere Untersuchungen. Die präsentierten Ergebnisse sind die Grundlage für die Entwicklung von effektiven *single site* Katalysatoren, mit denen eine effiziente Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak nach dem Chatt-Zyklus in greifbare Nähe rückt.



## 9. Methoden

### 9.1. Spektroskopische Methoden

#### 9.1.1. NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker AVANCE III HD Pulse Fourier Transform Spektrometer bei folgenden Frequenzen:

- 400.13 MHz für  $^1\text{H}$ -Messungen
- 161.98 MHz für  $^{31}\text{P}$ -Messungen
- 100.62 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Messungen
- 376.50 MHz für  $^{19}\text{F}$ -Messungen
- 40.56 MHz für  $^{15}\text{N}$ -Messungen

Die Referenzierung erfolgte entweder gegen das Lösungsmittelsignal ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 5.32$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6 = 7.16$  ppm,  $\text{thf-d}^8 = 1.72, 3.58$  ppm), TMS ( $\delta^1\text{H} = 0$  ppm),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $\delta^{15}\text{N} = 0$  ppm) oder 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta^{31}\text{P} = 0$  ppm), welche als substitutiver Standard dienen.

#### 9.1.2. Schwingungsspektroskopie

Die Aufnahme der MIR- Spektren im Bereich von  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  erfolgte an einem ATR-Spektrometer der Firma Bruker. Raman-Spektren wurden mit einem IFS 66/CS NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer mit einem Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker (Meßbereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $20\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Die Aufnahme der Flüssig-IR-Spektren erfolgte mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ . Die in situ Messungen wurden am LIKAT in Rostock

mit einem Nicolet iS10 von Thermo Scientific mit einer modifizierten Gateway-ATR-IR Reaktionszelle von specac durchgeführt.

## 9.2. Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente C, H, N und S wurden an einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt. Der Gehalt an Halogenen wurde nach der Methode von Schöniger mit einem E536 Potentiographen von Metrohm, Herisau unter Verwendung von ionenselektiven Elektroden bestimmt.<sup>[157]</sup>

## 9.3. Kristallstrukturbestimmung

Die Datenbestimmung erfolgte bei 200 K unter Verwendung von Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durch ein Image Plate Diffraction system (IPDS) der Firma STOE & CIE. Die Lösung der Strukturen wurde mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-2014 durchgeführt.<sup>[158]</sup> Die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F<sup>2</sup> und SHELXL-97 bzw. SHELXL-2014. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2 U_{eq}(\text{C})$  (1.5 für Methyl-H-Atome) durch ein Reitermodell verfeinert. Das P-H Wasserstoffatom wurde isotrop verfeinert. Für **76** wurde zudem eine numerische Absorptionskorrektur mit X-Red Version 1.31 und X-Shape 2.11 des X-Area Programm-Paketes durchgeführt (Tmin/max: 0.8529/0.9384).

## 9.4. DFT-Rechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem Orca-Programmpaket 3.03 durchgeführt.<sup>[159]</sup> Die Geometrie-Optimierung erfolgte mit dem Funktional PBE0,<sup>[160]</sup> da dieses sehr gute Ergebnisse für Geometrien von Komplexen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe gezeigt hat.<sup>[161, 162]</sup> Der Ahlrichs-Basissatz def2-TZVP<sup>[163]</sup> in der relativistischen Rekontraktion<sup>[164]</sup> wurde für alle Atome angewendet. Weiterhin wurden der ZORA-Hamiltonian<sup>[165, 166]</sup> und die RIJCOSX-Näherung<sup>[167]</sup> unter Verwendung des def2-Hilfsbasissatzes von Weigend<sup>[168]</sup> verwendet. Zusätzlich wurde Grimmes Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ) eingesetzt.<sup>[169–172]</sup>

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1. Verwendete Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über folgenden Trocknungsmitteln getrocknet und unter Argonatmosphäre vor Benutzung destilliert:

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

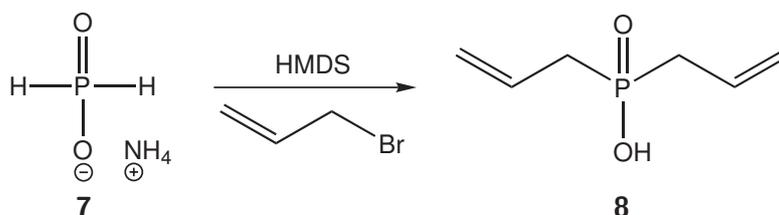
Alle weiteren Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität verwendet.

### 10.2. Allgemeines

Sämtliche Synthesen wurden unter Schlenkbedingungen mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lagerung der empfindlichen Chemikalien erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun).

## 10.3. Ligandensynthesen

### 10.3.1. Diallylphosphinsäure<sup>[83]</sup> (**8**)



Die Synthese erfolgte mit einer kleinen Modifikation in der Aufarbeitung nach BUJARD *et al.*:<sup>[83]</sup>

Es wurden 60.6 mL (720 mmol) Allylbromid, 75.6 mL (360 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) und 15.0 g Ammoniumhypophosphit **7** in 300 mL Toluol gelöst und über Nacht refluxiert. Anschließend wurde über Celite filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Danach wurden 120 mL einer 1:1 Dichlormethan : Methanol-Mischung hinzugegeben und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und drei Mal mit je 120 mL 4 M Salzsäure gewaschen. Die wässrige Phase wurde noch drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

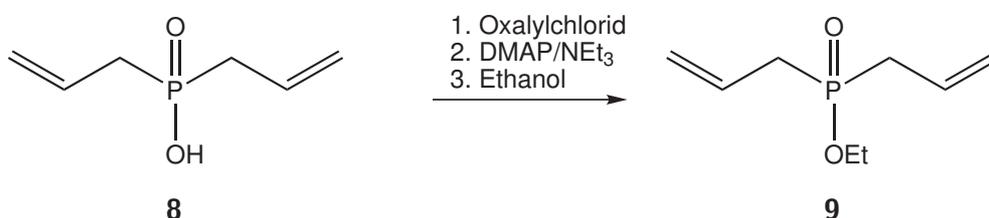
**Ausbeute:** 21.1 g (145 mmol, 81 %) Lit.: 62 %<sup>[83]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 11.51 (s, 1H, P-OH, konzentrationsabhängig), 5.84-5.73 (m, 2H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.20-5.15 (m, 4H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.59 (q, 4H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = 51.25 (s, 1P, HO-P=O) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 127.60 (d, 2C), 120.42 (d, 2C), 33.90 (d, 2C) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	49.32	7.59
Gefundener Wert	48.53	8.03

10.3.2. Ethyldiallylphosphinat<sup>[83]</sup> (**9**)

Die Synthese erfolgte mit einer Modifikation der Reaktionszeiten nach BUJARD *et al.*:<sup>[83]</sup>

Es wurden 21.1 g (145 mmol) Diallylphosphinsäure **8** in 200 mL Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit 38.1 mL (435 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Dazu wurden 20 Tropfen Dimethylformamid gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 355 mg (2.88 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) sowie 20.2 mL (145 mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C gekühlt und es wurden langsam 8.79 mL (145 mmol) Ethanol hinzugegossen. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Es wurde mit *n*-Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein braunes Öl erhalten.

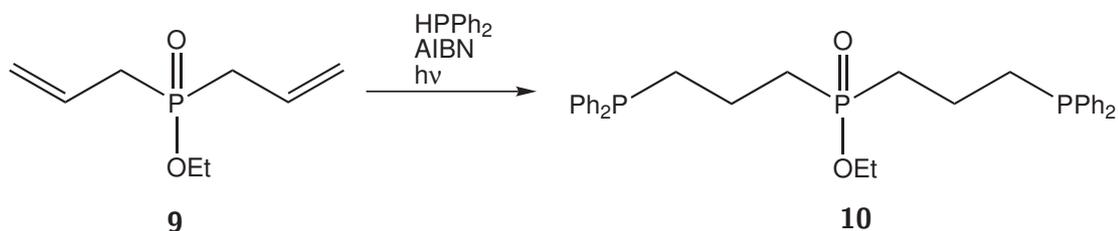
**Ausbeute:** 19.6 g (106 mmol, 73 %), Lit.: 51 %<sup>[83]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 5.80\text{-}5.68$  (m, 2H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.19-5.12 (m, 4H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 4.04 (quintett, 2H, <sup>3</sup>J = 7.05 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.56 (q, 4H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.05 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 49.79$  (s, 1P, EtO-P=O) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 126.85$  (d, 2C, J = 9.02), 119.69 (d, 2C, J = 12.63), 60.12 (d, 1C, J = 6.88), 32.86 (d, 2C, J = 89.07), 15.88 (d, 1C, J = 5.74) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	55.17	8.68
Gefundener Wert	47.86	7.56

10.3.3. Ethyl-bis-(3-(diphenylphosphino)-propyl)phosphinat<sup>[84]</sup> (10)

Es wurden 10.0 g (53.8 mmol) Ethyldiallylphosphinat **9** mit 25 mL (134 mmol) Diphenylphosphin versetzt. Dazu wurde über einen Zeitraum von einer Woche täglich eine Spatelspitze AIBN gegeben. Die Reaktion wurde während der gesamten Zeit mit einem Baustrahler bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges Diphenylphosphin i. Vak. bei 170 °C abdestilliert. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat, 1:3 mit 2 % Methanol,  $R_f = 0.5$ ). Das Produkt wurde als hellgelbes, hochviskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 11.1 g (20.3 mmol, 38 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 7.40$ -7.27 (m, 20H, aromatische Protonen), 3.90 (quintett, 2H, <sup>3</sup>J = 7.06 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.10 (m, 4H, P-(CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.80-1.59 (m, 8H, P-((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7.04 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm.

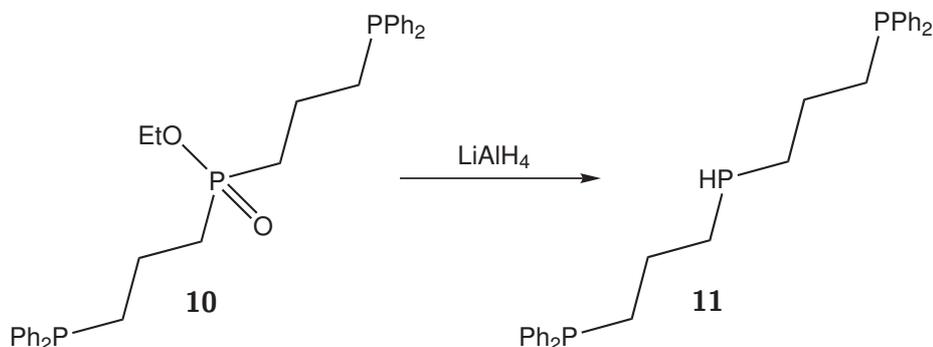
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta = 49.79$  (t, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz, 1P, EtO-P=O), -16.90 (d, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 2.0 Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 138.09$  (m, C<sub>q</sub>), 132.72 (m, C<sub>arom.</sub>), 128.52 (m, C<sub>arom.</sub>), 60.12 (d, J = 6.88, OEt), 29.32 (m, P-((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 18.78 (m, P-((CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 16.62 (m, CH<sub>3</sub>)

IR:  $\tilde{\nu} = 3050$  (m, CH arom.), 2979, 2933, 2898, (m, CH aliph.), 1584 (m, C-C), 1480, 1453, 1433 (P-C) cm<sup>-1</sup>.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	70.32	6.82
Gefundener Wert	69.52	7.22

### 10.3.4. Bis(diphenylphosphinopropyl)phosphin (prPPHP, **11**)<sup>[84, 173–176]</sup>



Es wurden 6.3 g (11.5 mmol) Ethyl-bis-(3-(diphenylphosphino)-propyl)phosphinat **10** in 40 mL Diethylether gelöst und langsam unter Eiskühlung zu einer Suspension von 5.22 g (138 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 mL Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h gerührt. Es wurden sehr langsam unter Eiskühlung erst nacheinander 10 mL entgastes Wasser, 20 mL einer 15%-igen, entgasten Natriumhydroxidlösung und 10 mL entgastes Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das prPPHP **11** wurde als farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 3.99 g (8.12 mmol, 72 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.58-7.17 (m, 20H, R-PPh<sub>2</sub>), 3.56-2.59 (m, 1H, P-H), 2.08 (t, 4H, PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.81-1.39 (m, 8H, 2 PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

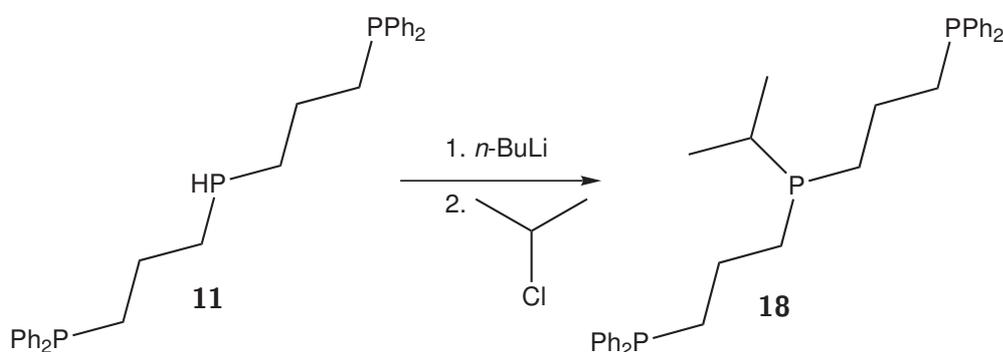
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H-NMR}-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  = -16.93 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>), -72.96 (s, 1P, PH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 138.68 (d, J<sub>CP</sub> = 12.97 Hz, P-C-CH-CH-CH), 132.72 (d, J<sub>CP</sub> = 18.45 Hz, P-C-CH-CH-CH), 128.56 (s, P-C-CH-CH-CH), 128.44 (d, J<sub>CP</sub> = 6.64 Hz, P-C-CH-CH-CH), 29.38 (dd, J<sub>CP</sub> = 8.27 Hz, J<sub>CP</sub> = 12.15 Hz, PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 24.69 (dd, J<sub>CP</sub> = 9.92 Hz, J<sub>CP</sub> = 17.33 Hz, PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 21.76 (dd, J<sub>CP</sub> = 10.27 Hz, J<sub>CP</sub> = 12.98 Hz, PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3050$  (m, CH-Valenz arom.), 2925 (m, CH-Valenz aliph.), 2267 (m, PH-Valenz), 1480, 1432 (s, P-Aryl, P-Alkyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	74.1	6.8
Gefundener Wert	74.0	7.1

### 10.3.5. prP<sup>i</sup>prPP (18)



Es wurden 300 mg (0.82 mmol) prPPHP (**11**) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C langsam mit 0.40 mL (1.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Es wurde 1h bei 0 °C gerührt. Die leuchtend orange Lösung wurde anschließend bei 0 °C zu einer Lösung aus 236 mg (3.00 mmol) 2-Chlorpropanol in 5 mL THF gegeben, so dass möglichst eine Entfärbung stattfand. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 10 mL entgastes Wasser dazugegeben und 30 min gerührt. Die wässrige Phase wurde mit einer Spritze entfernt und das Lösungsmittel der org. Phase i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 322 mg (0.609 mmol, 74 %)

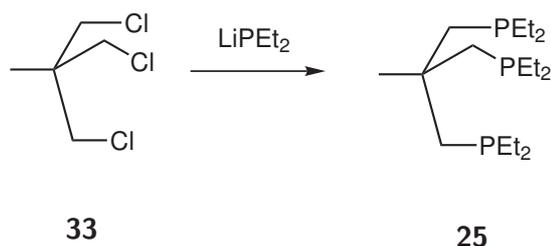
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 7.32\text{-}7.13$  (m, 20H, R-PPh<sub>2</sub>), 2.06- 1.97 (m, 4H, PH-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.49-1.27 (m, 9H, <sub>2</sub> P-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) und P-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.87-0.82 (2d, <sup>2</sup>J<sub>CH</sub> = 12.9 Hz, 6H, P-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta = -15.87$  (s, 1P, P<sup>i</sup>pr), -16.86 (s, 2P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 139.20$  (2d, J = 13.9 Hz, 2C, quart. C), 132.76 (2d, J = 18.5 Hz, 4C, CH arom.), 128.47 (d, J = 13.2 Hz, 4C, CH

arom.), 29.80 (2d,  $J = 12.1$  Hz, 4C, CH<sub>2</sub>), 26.19 (2d,  $J = 16.1$  Hz, 4C, CH<sub>2</sub>), 24.44 (d,  $J = 10.3$  Hz, 2C, CH<sub>3</sub>), 22.90 (2d,  $J = 17.2$  Hz, 4C, CH<sub>2</sub>), 18.99 (d,  $J = 13.2$  Hz, 1C, CH) ppm.

### 10.3.6. Tris(diethylphosphinomethyl)ethan (tdepme, 25)



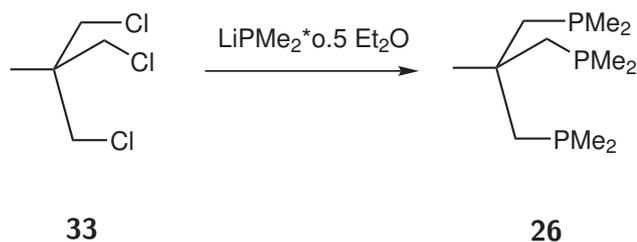
388 mg (4.04 mmol) Lithiumdiethylphosphid wurden in 25 mL THF suspendiert. Bei -78 °C wurden 232 mg (1.32 mmol) Tris(chloromethyl)ethan (**33**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 90 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 15 mL *n*-Pentan aufgenommen. Es wurde über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 308 mg (0.91 mmol, 69 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 1.39$  (m, 6H, CH<sub>2</sub>-PEt<sub>2</sub>), 1.28 (m, 12H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.95 (m, 21H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>-Backbone)ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta = -22.99$  (s, 3P, PEt<sub>2</sub>)ppm.

### 10.3.7. Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme, 26)



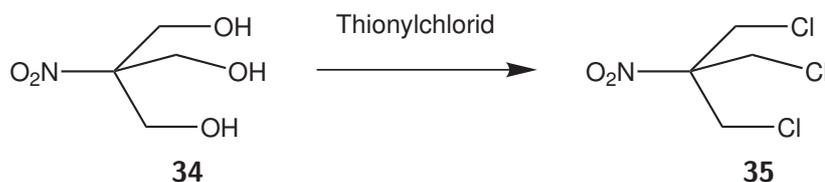
Eine Lösung von 1.10 g (10.0 mmol)  $\text{LiPMe}_2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$  in 50 mL THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 4.0 mL (10.0 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Dazu wurden 548 mg (3.13 mmol) 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan gegeben. Nach 15 min wurde auf Raumtemp. erwärmt und 90 min gerührt. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 10 mL entgastem Wasser und 10 mL Diethylether. Nach 30 minütigem Rühren wurde das Wasser mit einer Spritze und das verbleibende Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 610 mg (2.42 mmol, 77 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 1.55$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 3.76$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{-PMe}_2$ ), 0.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Backbone}$ ), 0.92 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.99$  Hz, 18H,  $\text{P-CH}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -61.15$  (s, 3P,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

### 10.3.8. 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)-2-nitropropan (**35**)<sup>[177]</sup>



Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von FORT *et al.*:<sup>[177]</sup>

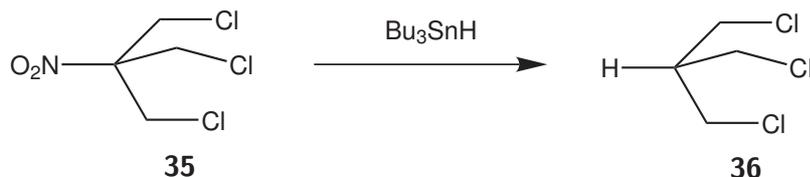
Es wurden 20.0 g (132 mmol) 2-(Hydroxymethyl)-2-nitropropan-1,3-diol (**34**) in 34 mL Pyridin gelöst und über 2h bei  $48^\circ\text{C}$  mit 30.2 mL (417 mmol) Thionylchlorid versetzt. Es wurde 24h bei RT gerührt. Anschließend wurde auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und das entstehende  $\text{SO}_2$  in Wasser eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 400 mL Eiswasser gegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Es wurde aus 400 mL Ethanol umkristallisiert und mit 4 Spatellöffeln Aktivkohle versetzt. Anschließend wurde durch eine Extraktionshülse abfiltriert und das Reaktionsgemisch eingengt. Das Produkt wurde auskristallisiert und erneut aus 60 mL Ethanol umkristallisiert. Es wurde 3 Tage i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 14.5 g (70.2 mmol, 53 %), Lit.: 73 %<sup>[177]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.1$  (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 92.79$  (s, quartäres C), 42.12 (s, 3C,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ) ppm.

### 10.3.9. 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)propan (**36**)<sup>[178]</sup>



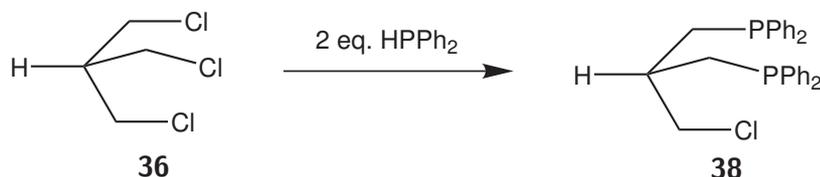
Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von LATOUR *et al.*:<sup>[178]</sup>

Es wurden 9.08 g (44.0 mmol) 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)-2-nitropropan (**35**) und 1.43 g (8.70 mmol) AIBN in 40 mL Benzol gelöst und mit 14.1 g (65.6 mmol) Tributylzinnhydrid versetzt. Die Lösung wurde unter Schlenkbedingungen 24 h refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und eine Destillation i. Vak. ( $5 \times 10^{-2}$  mbar,  $22^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3.17 g (21.8 mmol, 72 %), Lit.: 87 %<sup>[178]</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 3.72$  (d, 6H,  $^3\text{J} = 5.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$ ), 2.45 (septett, 1H,  $^3\text{J} = 5.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$ ) ppm.

### 10.3.10. (2-(Chloromethyl)propan-1,3-diyl)bis(diphenylphosphin) (**38**)<sup>[70]</sup>



Es wurden 6.05 g (32.5 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 13.6 mL (34.0 mmol) 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Es wurde 30 min bei RT gerührt. Die erhaltene tiefrote Lösung wurde mit 30 mL THF verdünnt und über 3h bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 2.60 g (16.3 mmol) 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)propan

(**36**) in 50 mL THF gegeben. Es wurde weitere 22 h gerührt. Anschließend wurden 20 mL entgastetes Wasser zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde 60 min gerührt. Danach wurde das Wasser mit einer Spritze abgezogen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Toluol:*n*-Hexan 1:0.7).

Ausbeute: 3.65 g (7.93 mmol, 44 %), Lit.: 49 %<sup>[70]</sup>

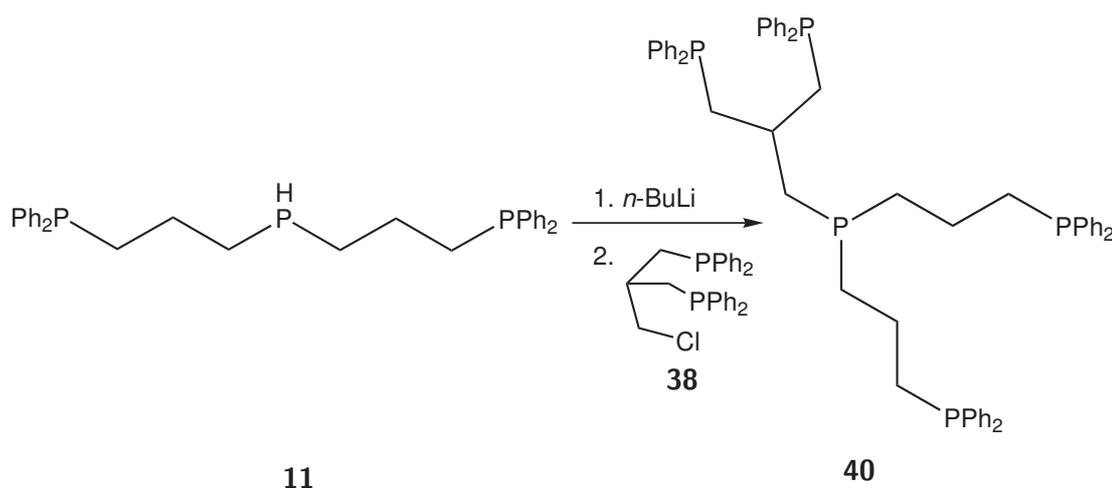
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.41-7.29 (m, 20H, aromatische Protonen), 3.86 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, Cl-CH<sub>2</sub>), 2.37 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>), 1.85 (m, 1H, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  = -22.35 (s, 1P, PPh<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  = 138.50-128.41 (m, 24C, aromatische Kohlenstoffatome), 50.36 (m, 1C, CH<sub>2</sub>-Cl), 35.40 (m, 1C, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 32.46 (m, 2C, CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	73.0	5.9
Gefundener Wert	73.6	6.5

### 10.3.11. HP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup> (**40**)



Es wurden 547 mg (1.12 mmol) prPPHP **11** in 30 mL THF gelöst und mit 0.45 mL (1.12 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Es wurde 60 min bei 0 °C

gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam bei 0 °C zu einer Lösung von 518 mg (1.12 mmol) 2-(Chloromethyl)propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin) **38** in 10 mL THF gegeben. Es wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurden 10 mL entgastes Wasser hinzugegeben und 2h gerührt. Da keine Phasentrennung zu beobachten war, wurden 20 mL Diethylether hinzugefügt. Das Wasser wurde mit einer Spritze und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Toluol:Cyclohexan 3:1, dann 100 % Ethylacetat zum Eluieren,  $R_f = 0.15$ ). Es wurde **40** als ein farbloses, hochviskoses Öl erhalten.

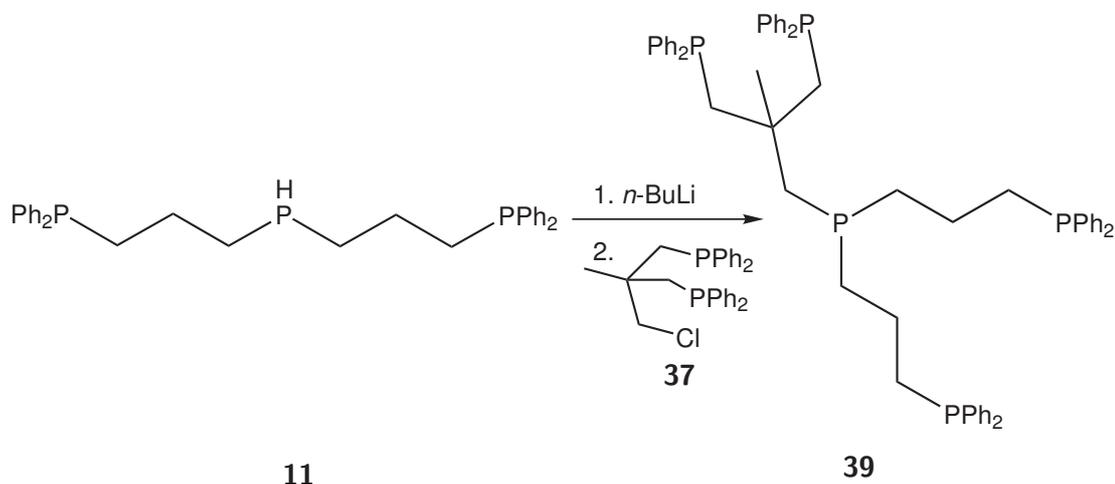
Ausbeute: 378 mg (0.415 mmol, 37 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.41\text{-}7.22$  (m, 40H, H arom.), 2.49-2.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$  Tripod), 2.09-1.97 (m, 5H, H backbone,  $\text{CH}_2\text{P}_{\text{centr.}}$ ), 1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ), 1.52-1.18 (m, 8H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -16.66$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$  trident), -22.06 (s, 2P,  $\text{PPh}_2$  Tripod), -39.07 (s, 1P,  $\text{P}_{\text{centr.}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 139.01$  (m,  $\text{C}_{q,\text{arom.}}$ ), 132.77 (m,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.40 (m,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 36.37 (m,  $\text{CH}_2$ ), 31.05 (m, CH), 29.57 (m,  $\text{CH}_2$ ), 29.07 (m,  $\text{CH}_2$ ), 22.43 (m,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	76.5	6.5
Gefundener Wert	76.8	6.8

10.3.12.  $\text{MeP}_2^{\text{Ph}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (39)

Es wurden 290 mg (0.79 mmol) prPPHP **11** in 15 mL THF gelöst und bei 0°C mit 0.38 mL (0.94 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde diese Lösung langsam bei 0°C zu einer Lösung aus 875 mg (0.79 mmol) Methyl(2-methyldiphenylphosphin)-1-chlor-3-diphenylphosphinopropan in 20 mL THF gegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 mL Wasser und 30 min Rühren wurden zur besseren Phasentrennung 10 mL Diethylether hinzugegeben und das Wasser mit einer Spritze abgezogen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Toluol:Cyclohexan, 3:1,  $R_f = 0.05$ ). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 250 mg (0.27 mmol, 34 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.47\text{--}7.21$  (m, 40H, arom.), 2.41 (dd, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.3$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 3.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$  trpd), 2.03 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}_{\text{centr}}$  trident), 1.62 (d, 2H,  $^2J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}_{\text{centr}}$  trpd), 1.49-1.33 (m, 8H, 2x  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 0.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -16.88$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$  trident),  $-25.56$  (d, 2P,  $^4J_{\text{P-P}} = 2.48$  Hz,  $\text{PPh}_2$  tripod),  $-42.65$  (m, 1P, zentrales P) ppm.

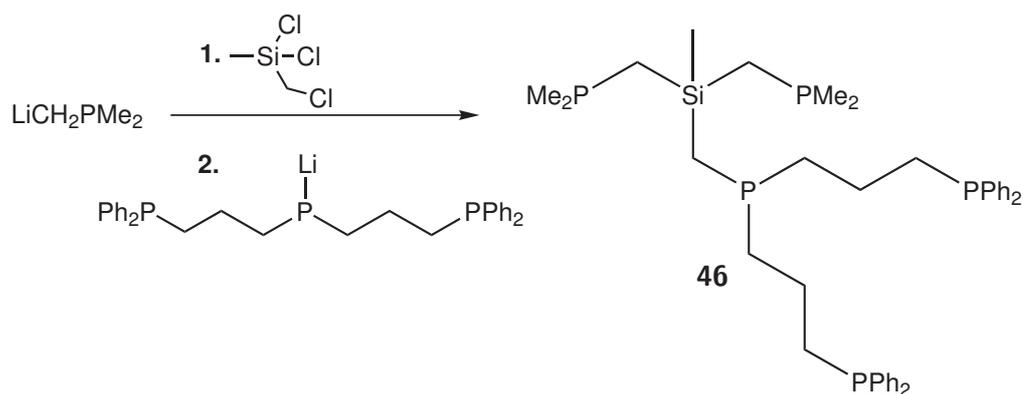
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 140.20$  (dd,  $J=7.2$  Hz,  $J=12.7$  Hz,  $\text{C}_q$  arom.), 1139.18 (dd,  $J=9.6$  Hz,  $J=13.9$  Hz,  $\text{C}_q$  arom.), 133.11 (dd,  $J=3.7$  Hz,  $J=20.2$  Hz, C  $\text{PPh}_2$  meta), 132.76 (dd,  $J=10.6$  Hz,  $J=18.6$  Hz  $\text{PPh}_2$  ortho, para), 128.46 (m,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$

tripod), 42.68 (td,  $J=8.9$  Hz,  $J=16.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}_{\text{centr.}}$ ), 41.92 (m, ), 38.36 (q,  $J=13.8$  Hz 1C,  $\text{C}_q$  tripod), 29.73 (m, 4C, 2x  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ), 29.06 (m, 1C,  $\text{CH}_3$ ), 22.49 (dd,  $J=13.5$  Hz,  $J=17.3$  Hz, 2C, 2x  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ ) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3067, 3049$  (m, CH arom.), 2922, 2801 (m, CH aliph.), 1570 (m, CC), 1479, 1451, 1432 (s, PC)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	76.6	6.7
Gefundener Wert	77.0	7.1

### 10.3.13. $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ (46)



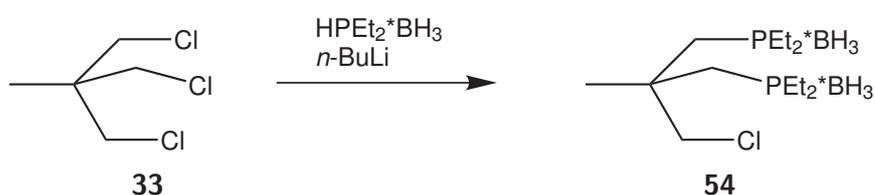
Es wurden 0.60 g (7.32 mmol)  $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$  in 20 mL Diethylether suspendiert. Dazu wurden langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  0.60 g (3.66 mmol) Dichloro(chloromethyl)silan in 3 mL Diethylether gegeben. Es wurde 4 h gerührt, wobei die Temperatur  $-50^\circ\text{C}$  nicht übersteigen sollte. Es wurden 1.80 g (3.66 mmol) prPPHP **11** in 20 mL THF gelöst und mit 1.49 mL (3.66 mmol) einer 2.5 M BuLi-Lösung in *n*-Hexan langsam versetzt. Es wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die BuLi-Phosphin-Lösung bei  $-50^\circ\text{C}$  zur Silan-Lösung getropft, so dass sich die Lösung stets entfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei eine langsame Erwärmung auf Raumtemperatur stattfand. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Ether versetzt. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein hochviskoses, hellgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1.43 g (2.06 mmol, 57 %)

EA	C(%)	H(%)	Cl(%)
Theoretischer Wert	65.9	7.7	0
Gefundener Wert	47.6	5.8	4.3

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -16.69$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ),  $-37.01$  (t,  $^4J_{PP} = 4.3$  Hz, 1P,  $\text{P}_{\text{centr.}}$ ),  $-54.59$  (d,  $^4J_{PP} = 4.3$  Hz, 2P,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

### 10.3.14. $\text{Me}(\text{PEt}_2)_2\text{Cl}$ (54)



Es wurden 500 mg (4.81 mmol) Boran-Diethylphosphinaddukt in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 2.00 mL (5.00 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde diese Lösung langsam bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus 420 mg (2.40 mmol) 1,3-Dichloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan in 10 mL THF gegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde 4h unter Reflux gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt waren, wurden 10 mL Wasser hinzugegeben und für 30 min gerührt. Die wässrige Phase wurde mit 3x5 mL Diethylether extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat, 10:1,  $R_f = 0.2$ ). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 156 mg (0.50 mmol, 21 %)

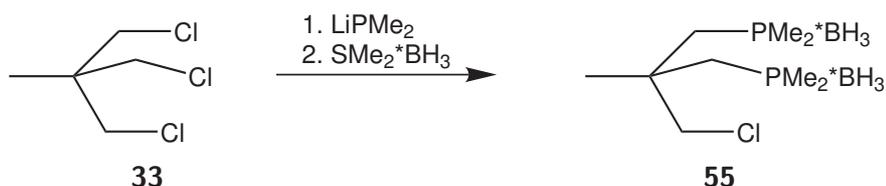
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 3.73$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 1.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-PEt}_2$ ), 1.59 (m, 8H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Backbone}$ ), 1.04 (m, 12H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ), 0.47 (bm, 3H,  $\text{P-BH}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 14.35$  (m, 2P,  $\text{PEt}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 54.93$  (t,  $^3J_{CP} = 5.48$  Hz, 1C, C-Cl), 31.54 (dd,  $^1J_{CP} = 27.9$  Hz,  $^3J_{CP} = 5.70$  Hz, 2C,  $\text{CH}_2\text{-PEt}_2$ ), 24.29 (t,  $^3J_{CP} = 4.07$  Hz, 1C,  $\text{CH}_3\text{-Backbone}$ ), 18.19 (m, 4C,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ), 6.60 (m, 4C,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	50.3	11.4
Gefundener Wert	53.8	11.0

### 10.3.15. Me(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl (**55**)



Es wurden 200 mg (2.94 mmol) Lithiumdimethylphosphid in 10 mL THF gelöst. Bei -78 °C wurden 258 mg (1.47 mmol) Dichloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan (**33**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemp. gebracht und für 90 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und bei 0 °C mit Dimethylsulfid-Boran-Addukt versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, Toluol,  $R_f = 0.4$ ). Das Produkt konnte als weißer Feststoff erhalten werden.

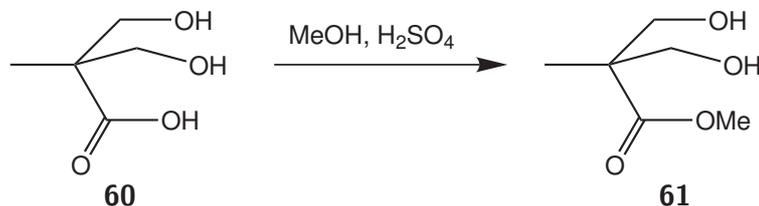
Ausbeute: 60.0 mg (0.240 mmol, 16 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 3.67$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.21-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-PMe<sub>2</sub>), 1.29-1.25 (m, 16H, CH<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>), 0.95-0.05 (breites m, 6H, BH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta = 0.36$  (m, 2P, PMe<sub>2</sub>\*BH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 54.49$  (m, 1C, CH<sub>2</sub>Cl), 39.93 (s, 1C, C<sub>q</sub>), 35.86 (m, 2C, CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>), 24.36 (m, 1C, CH<sub>3</sub>), 14.25 (m, 4C, PMe<sub>2</sub>) ppm.

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	42.5	10.7
Gefundener Wert	53.7	12.0

10.3.16. (Hydroxy(hydroxymethyl)propansäuremethylester (**61**))<sup>[131]</sup>

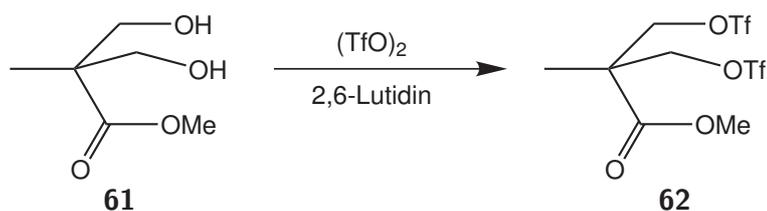
Es wurden 10.0 g (74.6 mmol) Hydroxy(hydroxymethyl)propansäure **60** in 100 mL Methanol suspendiert. Unter Rühren wurden 0.45 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 72 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Ethylacetat und 10 mL Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde 3x mit je 40 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **61** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 10.7 g (72.2 mmol, 97 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 3.77$  (dd, 1H, J=11.4Hz, J=36.7Hz), 3.73 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 3.33 (bs, 2H, OH), 1.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 176.33$  (s, 1C, CO), 67.76 (s, 2C, CH<sub>2</sub>OH), 52.15 (s, 1C, OCH<sub>3</sub>), 49.19 (s, 1C, C<sub>q</sub>), 17.11 (s, 1C, CH<sub>3</sub>) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3394$  (vb, OH-Valenz), 2977, 2952, 2887 (w, CH Alkyl), 1713 (s, CO-Valenz), 1372 (m, OMe-Deformation), 1227 (m, C-C Gerüstschwingung), 1131 (m, C-C-Rocking) cm<sup>-1</sup>.

10.3.17. 2-Methyl-2,3-bis(trifluormethansulfonyloxy)propansäuremethylester (**62**)<sup>[131]</sup>

Es wurden 3.25 g (21.9 mmol) Hydroxy(hydroxymethyl)propansäuremethylester in 40 mL Dichlormethan und 8 mL 2,6-Lutidin gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 8 mL (47.6 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt und 3h gerührt. Es wurden weitere 40 mL Dichlormethan zugesetzt und drei Mal mit je 60 mL 3%iger HCl gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 0.040-0.063 mm, *n*-Hexan:Ethylacetat 20:1). Das Produkt wurde als bräunliches Öl erhalten.

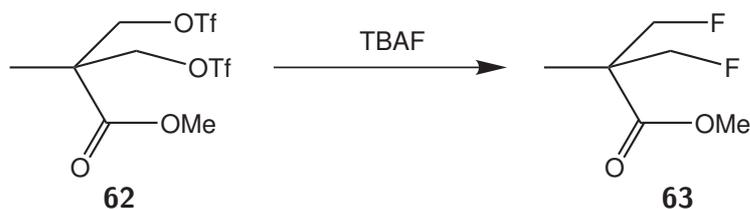
Ausbeute: 4.76 g (11.5 mmol, 53 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.66$  (dd, 1H,  $J=10.2\text{ Hz}$ ,  $J = 80.7\text{ Hz}$ ), 3.82 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

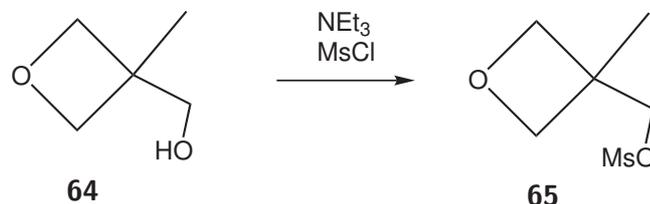
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 171.26$  (s, 1C, CO), 119.85 (q,  $J_{\text{CF}} = 319.7\text{ Hz}$ , 2C,  $\text{CF}_3$ ), 75.78 (s, 2C,  $\text{CH}_2\text{OTf}$ ), 54.75 (s, 1C,  $\text{OCH}_3$ ), 48.39 (s, 1C,  $\text{C}_q$ ), 18.63 (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2991, 2961$  (w, CH Alkyl), 1742 (s, CO-Valenz), 1415 (s,  $\text{SO}_2$  asymmetrisch), 1244, 1201, 1140 (vs,  $\text{CF}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 10.3.18. Bis(fluoromethyl)propansäuremethylester (**63**)<sup>[131]</sup>



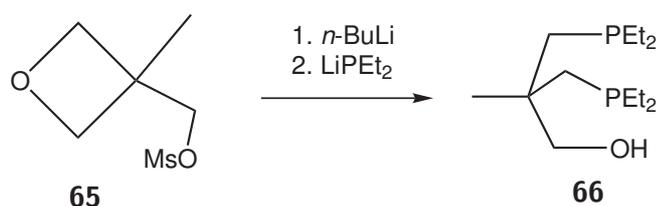
Es wurden 4.00 g (9.71 mmol) **62** in 80 mL THF gelöst. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 20 mL (20.0 mmol) 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 5 mL wurden 80 mL Dichlormethan hinzugegeben. Es wurde drei Mal mit je 60 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es konnte kein Produkt erhalten werden.

**10.3.19. (3-Methyloxetan)methylmethansulfonat (65)<sup>[138]</sup>**

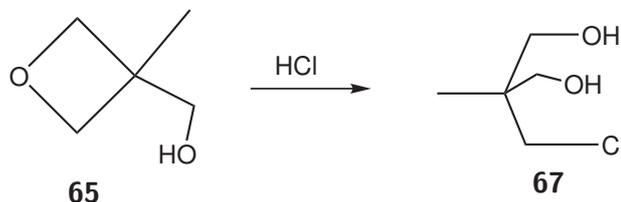
Es wurden 5.00 g (48.9 mmol) (3-Methyloxetan)methanol (**64**) in 60 mL Toluol gelöst und mit 7.60 mL Triethylamin versetzt. Dazu wurden langsam unter Eiskühlung 4.20 mL (54.2 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Es wurde 1h bei 0 °C und dann über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit 40 mL einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung und 40 mL Brine gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 650 mg (3.61 mmol, 14 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 4.35 (m, 4H, Oxetan), 4.21 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OMs), 2.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-SO), 1.29 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**10.3.20. Bis(diethylphosphinomethyl)(hydroxymethyl)ethan (66)**

Es wurden 570 mg **65** in 20 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 1.27 mL (3.17 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt. Bei Raumtemp. wurden 690 mg (7.61 mmol) Lithiumdiethylphosphid in 20 mL THF innerhalb von 30 min zugegeben. Unter Rückfluss wurde für 2h erhitzt. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es konnte kein Produkt erhalten werden.

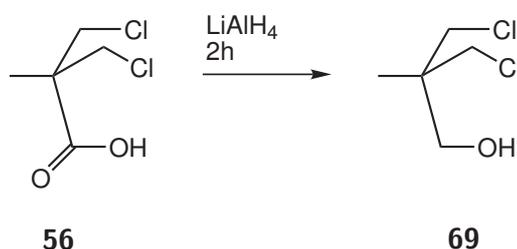
10.3.21. 2-(Chloromethyl)-2-methylpropan-1,3-diol (**67**)<sup>[179]</sup>

Es wurden 10 g (97.9 mmol) **64** in 100 mL THF gelöst und mit 25 mL konz. HCl versetzt. Es wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die Lösung wurde mit 400 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Es wurde 3 x mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.81 g (70.8 mmol, 72 %), Lit.: 81 %<sup>[179]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 3.57$  (m, 6H, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>OH), 2.94 (s, 2H, OH), 0.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H}-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta = 66.62$  (s, 2C, CH<sub>2</sub>OH), 47.87 (s, 1C, CH<sub>2</sub>Cl), 40.31 (s, 1C, C<sub>q</sub>), 16.44 (s, 1C, CH<sub>3</sub>) ppm.

10.3.22. 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan-1-ol (**69**)

Es wurden 10.1 g (59.4 mmol) Dichlorpivalinsäure (**56**) in 60 mL Diethylether gelöst und langsam bei 0 °C zu einer Suspension von 4.06 g (107 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 mL Diethylether gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 500 mL 0.5 M HCl gegossen. Die wässrige Phase wurde 3x mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Es wurde 3x mit je 50 mL Wasser

gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte destillativ ( $10^{-1}$  mbar,  $58^\circ\text{C}$ ).

Ausbeute: 7.78 g (49.5 mmol, 83 %)

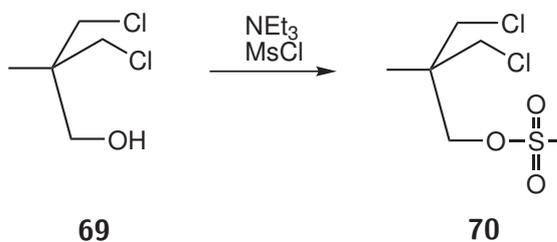
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 3.49$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3.48 (d, 2H,  $^3\text{J} = 5.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.83 (t, 1H,  $^3\text{J} = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 0.99 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 65.28$  (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 48.65 (s, 2C,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 42.10 (s, 1C, quartäres C), 18.15 (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3371$  (OH-Valenz), 2958, 2933, 2875 (CH-Valenz)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	38.24	6.42
Gefundener Wert	37.68	6.26

### 10.3.23. 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropylmethansulfonat (70)



Es wurden 2.00 g (12.7 mmol) 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan-1-ol (**69**) in 100 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.80 mL (20.0 mmol) Triethylamin versetzt. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurden langsam 1.28 mL (16.5 mmol) Mesylchlorid zugetropft. Nach 20 minütigem Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wurde noch 4d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde 3x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend 3x mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.94 g (12.5 mmol, 98 %)

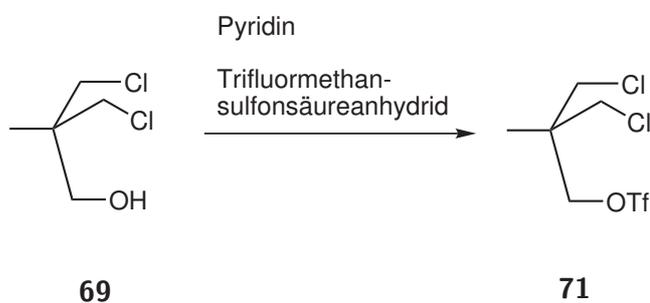
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.07$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OMs}$ ), 3.50 (m, 4H,  $2\times\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.97 (s, 3H, Mesyl- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 71.07$  (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{-OMs}$ ), 47.68 (s, 2C,  $2\times\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 41.24 (s, 1C,  $\text{C}_q$ ), 37.23 (s, 1C, Mesyl- $\text{CH}_3$ ), 18.18 (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3028, 2977, 2963, 2940$  (m, CH-Valenzen), 1473, 1437 (m,  $\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 1351, 1338 (s, asymmetrische  $\text{SO}_2$  Streckschwingung), 1170 (s, S=O symm.), 958 (s, S-O-C assym.), 826 (s, S-O-C symm.)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)	S(%)
Theoretischer Wert	30.65	5.14	13.64
Gefundener Wert	29.71	5.14	13.34

### 10.3.24. 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropyltrifluormethansulfonat (71)



Es wurden 5.00 g (31.8 mmol) 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropan-1-ol (**69**) in 300 mL Dichlormethan gelöst. Dazu wurden 15 mL Pyridin gegeben. Die Lösung wurde auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit 10.0 g (35.4 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 30 mL Dichlormethan versetzt. Es wurde 4h bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 600 mL einer eisgekühlten gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte destillativ ( $10^{-2}$  mbar,  $58\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ausbeute: 4.20 g (14.5 mmol, 46 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.43$  (d,  $^4J = 0.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OTf}$ ), 3.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

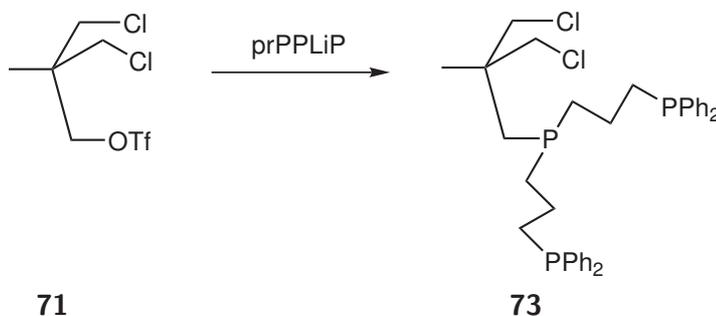
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 136.37$  (s, 1C,  $\text{CF}_3$ ), 77.63 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{OTf}$ ), 47.06 (s, 2C,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 41.62 (s, 1C, quart. C), 18.06 (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = -74.74$  (s, 3F) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2978, 2963$  (m, CH-Valenz aliphatisch), 1466 (CH), 1413, 1245, 1203, 1142 (s, S=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)	S(%)
Theoretischer Wert	24.93	3.14	11.09
Gefundener Wert	24.99	3.01	9.92

### 10.3.25. (3,3'-((3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropyl)phosphindiyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(diphenylphosphine) (73)



Es wurden 2.00 g (4.11 mmol) prPPHP (**11**) in 20 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 1.64 mL (4.11 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend bei -78 °C zu einer Lösung aus 1.19 g (4.11 mmol) 3-Chloro-2-(chloromethyl)-2-methylpropyltrifluormethansulfonat (**71**) in 20 mL THF gegeben. Es wurde 90 min gerührt, wobei man die Lösung sich langsam auf Raumtemp. erwärmen ließ. Nach Zugabe von 20 mL entgastem Wasser und 20 mL Diethylether wurde noch 30 min gerührt. Die wässrige Phase wurde mit einer Spritze herausgezogen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelb-bräunliches Öl erhalten, welches in Toluol

aufgenommen und über Kieselgel filtriert wurde. Es wurde ein farbloses, hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.23 g (3.56 mmol, 87 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.34\text{--}7.20$  (m, 20H, H arom.), 3.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.02 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-P}_{\text{centr.}}$ ), 1.50–1.35 (m, 8H, 2x  $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.32 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 4.24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-P}$  tripod), 0.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

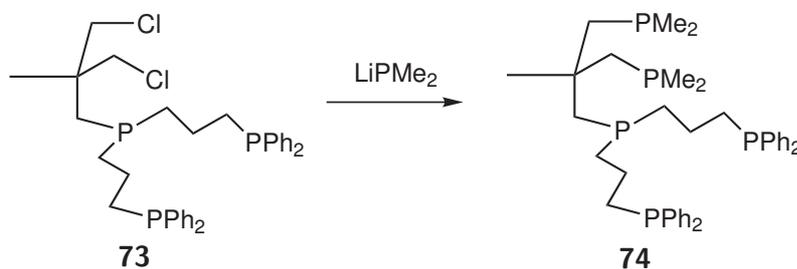
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -16.79$  (s, 2P,  $\text{PPh}_2$ ),  $-42.46$  (s, 1P,  $\text{P}_{\text{centr.}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 139.03$  (dd, 4C,  $\text{C}_q$  arom.), 132.77 (dd, 8C,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 128.56 (m, 12C,  $\text{C}_{\text{meta,para}}$ ), 51.32 (d, 2C,  $^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz), 40.23 (d, 2C,  $^2J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz,  $\text{C}_q$  tripod), 34.37 (d, 1C,  $^1J_{\text{CP}} = 19.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}_{\text{centr.}}$  tripod), 29.67 (m, 4C,  $\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 22.41 (dd, 2C,  $^2J_{\text{CP}} = 14.2$  Hz, 17.2 Hz,  $\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) 21.73 (d, 1C,  $^3J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3051$  (m, CH arom.), 2930, 2891 (m, CH aliph.), 1586 (w, CC), 1481, 1433 (m, PC)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	67.2	6.6
Gefundener Wert	67.2	6.9

### 10.3.26. $\text{P}^{\text{Me}_2}\text{PP}^{\text{Ph}_2}$ (74)



Eine Lösung von 520 mg (3.69 mmol)  $\text{LiPMe}_2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$  in 20 mL THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.90 mL (4.74 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach fünfminütigem Rühren wurde langsam eine Lösung aus 1.20 g (1.92 mmol)  $\text{MeClClprPPP}$  in 15 mL THF zugetropft.

Nach 15 min wurde das Kältebad entfernt und es wurde weitere 90 min gerührt. Anschließend wurden 10 mL entgastetes Wasser und 10 mL Diethylether zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Wasser mit einer Spritze abgezogen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (1.83 mmol, 95 %)

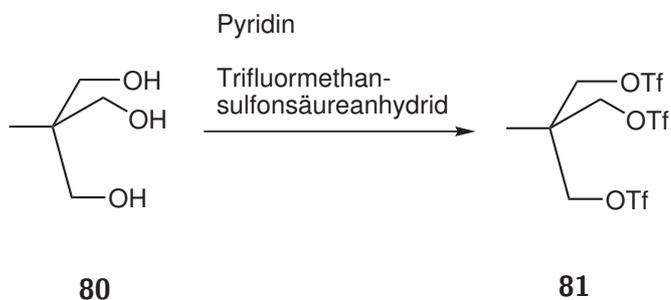
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.43\text{-}7.27$  (m, 20H, H arom.), 2.10 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}_{\text{centr.}}$ ), 1.49-1.37 (m, 14H,  $\text{CH}_2\text{P}(\text{tripod})$ , 2x  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 0.89-0.86 (m, 15H, 2x  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3$  backbone) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = -16.43$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), -41.76 (m, 1P,  $\text{P}_{\text{centr.}}$ ), -60.83 (m, 2P,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 139.59$  (m, 4C, ArC-1), 133.18 (ddd,  $J = 18.53$  Hz, 7.10 Hz, 1.8 Hz, 8C, ArC-2,6), 128.98 (d,  $J = 4.61$  Hz, 4C, ArC-4), 128.90 (d,  $J = 6.54$  Hz, 8C, ArC-3,5), 48.05 (ddd,  $^1J_{\text{CP}} = 14.9$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 8.4$  Hz, 2C, C-( $\text{CH}_2\text{-P}(\text{CH}_3)_2$ )<sub>2</sub>), 42.67 (dt,  $^1J_{\text{CP}} = 16.74$  Hz,  $^2J = 8.54$  Hz, 1C, C- $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 38.11 (td,  $^2J_{\text{CP}} = 13.4$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz, 1C,  $\text{C}_q$  tripod), 30.56 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 12.68$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 12.71$  Hz, 2C, P-( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ )<sub>2</sub>), 30.13 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 12.14$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 12.12$  Hz, 2C, P-( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ )<sub>2</sub>), 28.89 (td,  $^3J_{\text{CP}} = 8.71$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 8.69$ , 1C,  $\text{CH}_3$ ), 23.03 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 17.0$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 14.2$  Hz, 2C, P-( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ )<sub>2</sub>), 16.40 (m, 4C, 2 x  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3068, 3050, 3000$  (m, CH arom.), 2950, 2925, 2892, 2811 (m, CH aliph.), 1584 (w, CC), 1480, 1432 (s, PC)  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>EA</b>	<b>C(%)</b>	<b>H(%)</b>
Theoretischer Wert	69.2	7.9
Gefundener Wert	69.4	8.3

10.3.27. 1,1,1-Tris(methyltriflato)ethan (**81**)<sup>[180]</sup>

Es wurden 500 mg 1,1,1-Tris(methylhydroxy)ethan in 60 mL Dichlormethan gelöst und mit 2.00 mL (25.0 mmol) Pyridin versetzt. Es wurden 3.16 mL (18.7 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 10 mL Dichlormethan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4h bei Raumtemp. gerührt und anschließend langsam mit 60 mL Wasser versetzt. Die org. Phase wurde 2x mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde 3x mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 1.97 g (3.82 mmol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 4.41$  (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\delta = 118.7$  (q,  $^1\text{J} = 320$  Hz, 3C,  $\text{CF}_3$ ), 74.71 (s, 6C,  $\text{CH}_2$ ), 40.69 (quart., 1C), 15.70 (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -74.66$  (s, 9F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

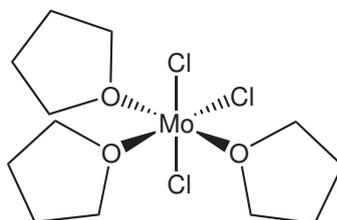
**IR:**  $\tilde{\nu} = 2984$  (w, CH Alkyl), 1414 (vs, S-O Streckschwingung, asymmetrisch), 1247, 1199, 1132 (vs,  $\text{CF}_3$  Streckschwingungen), 947 (s, S-O-C Streckschwingung asymmetrisch), 828, 761, 610 (s, C-F Deformationsschwingung)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	18.61	1.76
Gefundener Wert	19.35	1.39

## 10.4. Komplexsynthesen

Die Präkursor-Verbindungen  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]^{[94]}$ ,  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]^{[120]}$  und  $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]^{[78]}$  wurden nach der entsprechenden Literaturvorschrift synthetisiert.

### 10.4.1. $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]^{[93]}$



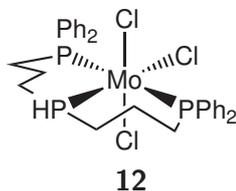
Die Synthese erfolgte unter leichter Variation der Reaktionsbedingungen nach POLI *et al.*:<sup>[93]</sup>

Es wurden 70 mL eisgekühlter Diethylether mit 15.0 g (126 mmol) Zinn versetzt, welches vorher mit verd. Salpetersäure gewaschen wurde. Dazu wurden 6.00 g (21.9 mmol) Molybdänpentachlorid gegeben. Es wurde noch 10 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde 35 min bei Raumtemp. gerührt und die Lösung 30 min stehen gelassen, bis sich der Feststoff abgesetzt hatte. Der Diethylether wurde mit einer Spritze so weit wie möglich entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 50 mL THF versetzt und es wurde ca. 90 min bei Raumtemp. gerührt, bis die Lösung eine tiefrote Farbe aufwies. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, wobei darauf zu achten war, dass das Zinn im Kolben verblieb. Es wurde mit je 2 x 10 mL THF und Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde als lachsfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.30 g (7.88 mmol, 36 %), Lit.: 82 %<sup>[93]</sup>

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	34.4	5.8
Gefundener Wert	34.4	6.2

### 10.4.2. [MoCl<sub>3</sub>(prPPHP)] (12)

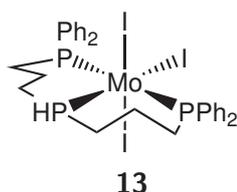


Es wurden 500 mg (1.03 mmol) prPPHP (**11**) und 430 mg (1.03 mmol) [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in einem Gemisch aus 10 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit 2x5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 520 mg (0.75 mmol, 73 %)

EA	C(%)	H(%)	Cl(%)
Theoretischer Wert	52.31	4.83	15.44
Gefundener Wert	52.21	4.82	14.90

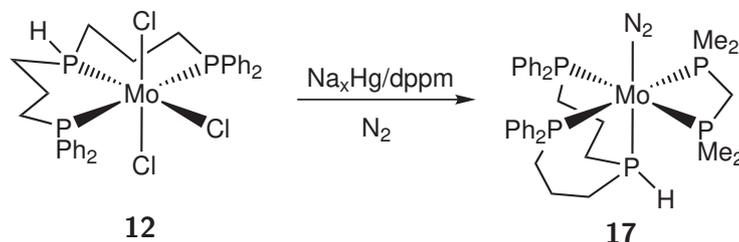
### 10.4.3. [MoI<sub>3</sub>(prPPHP)] (13)



Es wurden 200 mg (0.41 mmol) prPPHP und 284 mg (1.03 mmol) [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in einem Gemisch aus 10 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Diethylether gefällt. Der entstandene rosafarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit 2x5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 307 mg (0.32 mmol, 78 %)

EA	C(%)	H(%)	I(%)
Theoretischer Wert	37.41	3.45	39.53
Gefundener Wert	36.15	3.36	36.00

10.4.4.  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$  (**17**)

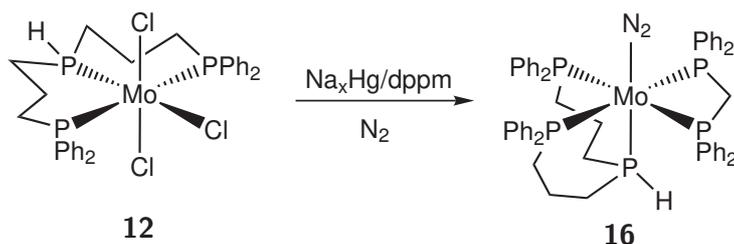
Eine Suspension aus 245 mg (0.356 mmol) **12** und 48.0 mg (0.356 mmol) dmpm in 20 mL THF wurde auf Natriumamalgam aus 200 mg Na in 2 mL Quecksilber gegeben. Es wurde über Nacht unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde stehen gelassen, bis sich das Quecksilber im Kolben abgesetzt hatte. Es wurde vorsichtig abdekantiert und auf 5 mL eingengt. Anschließend wurden 10 mL Methanol zugegeben, erneut auf 5 mL Volumen reduziert und weitere 10 mL Methanol hinzugegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und 2x mit je 2 mL kaltem Methanol gewaschen. Der leuchtend orange Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 126 mg (0.169 mmol, 48 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 41.21$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ),  $-3.03$  (m, 1P, PH),  $-18.04$  (m, 2P,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3052, 2897, 2192, 1974, 1581, 1477, 1429 \text{ cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	56.3	6.4	3.8
Gefundener Wert	56.4	6.6	2.8

10.4.5.  $[\text{MoN}_2(\text{prPPHP})(\text{dppm})]$  (**16**)

Es wurde Natriumamalgam aus 2 mL Quecksilber und 200 mg Natrium hergestellt. Dazu wurde eine Suspension aus 500 mg (0.72 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{prPPHP})]$  und 276 mg (0.72 mmol) dppm in 20 mL THF gegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung von dunkelgelb nach tiefrot verfärbte. Nachdem das Quecksilber sich abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung vorsichtig über eine D4-Fritte abdekantiert. Es wurde i. Vak. eingengt und mit 15 mL Methanol gefällt. Der entstandene orange Feststoff wurde abfiltriert und mit 2x2 mL Methanol gewaschen.

Ausbeute: 430 mg (0.43 mmol, 60 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 36.59$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$  (prPPHP)), 10.40 (m, 2P,  $\text{PPh}_2$  (dppm)), -7.79 (m, 1P, PH) ppm.

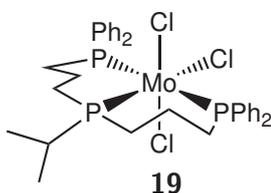
IR:  $\tilde{\nu} = 3052, 2960, 2907, 2894, 2846$  (CH-Valenzen), 2228 (PH-Valenz), 1944 (NN-Streckschwingung), 1583, 1569 (CC-Valenz), 1477, 1432 (PC-Valenz)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	66.4	5.6	2.8
Gefundener Wert	64.5	5.5	1.93

Die Synthese wurde analog auch aus 250 mg (0.26 mmol)  $[\text{MoI}_3(\text{prPPHP})]$  und 100 mg (0.26 mmol) dppm durchgeführt. Hierbei wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 84.0 mg (0.08 mmol, 32 %)

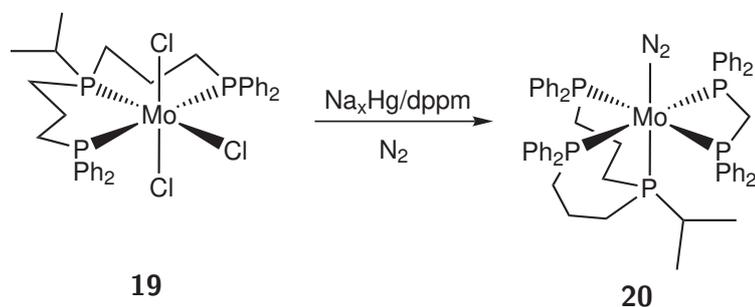
#### 10.4.6. $[\text{MoCl}_3(\text{prP}^{i\text{pr}}\text{P})]$ (19)



Es wurden 433 mg (0.82 mmol)  $\text{prP}^i\text{prP}$  mit 344 mg (0.82 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in einem Gemisch aus 20 mL THF und 10 mL Dichlormethan über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene hellbraune Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 174 mg (0.238 mmol, 29 %)

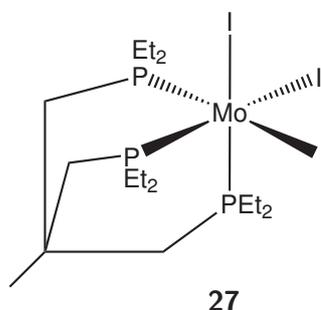
EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	54.2	5.4
Gefundener Wert	52.5	5.9

10.4.7.  $[\text{MoN}_2(\text{prP}^{ipr}\text{P})(\text{dppm})]$  (20)

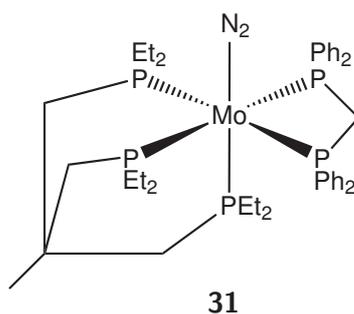
Es wurden 150 mg (0.21 mmol)  $[\text{MoCl}_3\text{prPiprP}]$  mit 81.0 mg (0.21 mmol) dppm in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf Natriumamalgam, welches aus 100 mg Natrium in 1 mL Quecksilber hergestellt wurde, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde der Rührer ausgestellt und es wurde gewartet, bis das Quecksilber sich komplett abgesetzt hatte. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig durch eine Fritte abdekantiert, auf ca. 5 mL eingengt und mit 5 mL Methanol versetzt. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Zur besseren Fällung wurde der Ansatz über Nacht bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Der entstandene Feststoff wurde anschließend abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak getrocknet. Es wurde ein Isomerengemisch erhalten.

Ausbeute: 45 mg (0.0434 mmol, 21 %)

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	67.2	5.9	2.7
Gefundener Wert	67.0	6.5	0.7

**10.4.8. [MoI<sub>3</sub>(tdepme)] (27)**

Es wurden 450 mg (1.34 mmol) Tris(diethylphosphinomethyl)ethan (tdepme, **25**) und 983 mg (1.34 mmol) [MoI<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in 10 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst. Es wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem die Lösung auf ca. 5 mL eingengt wurde, wurden 20 mL Ether zugegeben. Da keine Fällung beobachtet werden konnte, wurden zusätzlich noch 20 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Auch das führte jedoch nicht zu einer Fällung, so dass das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wurde. Es wurde keine Ausbeute bestimmt und das Produkt ohne Charakterisierung weiterverwendet. Für die folgende Synthese wurde von 100 % Umsatz ausgegangen.

**10.4.9. [MoN<sub>2</sub>(tdepme)(dppm)] (31)**

Es wurden (1.34 mmol) [MoI<sub>3</sub>(tdepme)] in 20 mL THF gelöst und zusammen mit 515 mg (1.34 mmol) dppm zu Natriumamalgam aus 300 mg Natrium in 3 mL Quecksilber gegeben. Es wurde über Nacht unter N<sub>2</sub> Atmosphäre gerührt. Nachdem das Quecksilber sich abgesetzt hatte, wurde vorsichtig filtriert, so dass das Quecksilber im Kolben verblieb. Das Filtrat wurde auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Methanol versetzt. Nach

erneutem Einengen und Zugabe von weiteren 20 mL Methanol wurde der entstandene rot-orange Feststoff abfiltriert und mit 3 mL kaltem Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

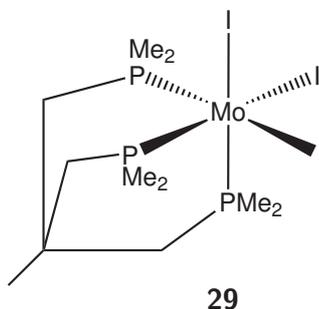
Ausbeute: 403 mg (0.48 mmol, 36 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 24.83$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), 20.11 (m, 1P,  $\text{PEt}_2$  trans), 10.10 (m, 2P,  $\text{PEt}_2$ ) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3049, 2954, 2927, 2903, 2876$  (CH-Valenz), 1983 (NN-Streckschwingung), 1581 (CC-Valenz), 1481, 1451, 1431 (PC-Valenz)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	59.7	7.3	3.3
Gefundener Wert	60.0	8.8	3.0

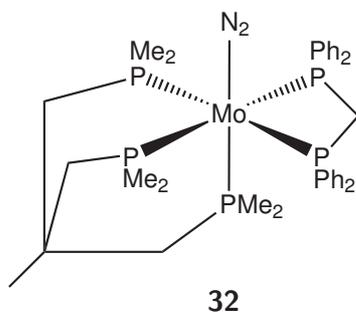
#### 10.4.10. $[\text{MoI}_3(\text{tdmpme})]$ (**29**)



Es wurden 250 mg (0.99 mmol) Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme, **26**) und 728 mg (0.99 mmol)  $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$  in 15 mL THF und 5 mL Dichlormethan gelöst. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL Diethylether, 5 mL THF, 5 mL Diethylether und 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein rostbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 503 mg (0.69 mmol, 70 %)

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	18.1	3.7
Gefundener Wert	20.1	4.3

10.4.11.  $[\text{MoN}_2(\text{tdmpme})(\text{dppm})]$  (32)

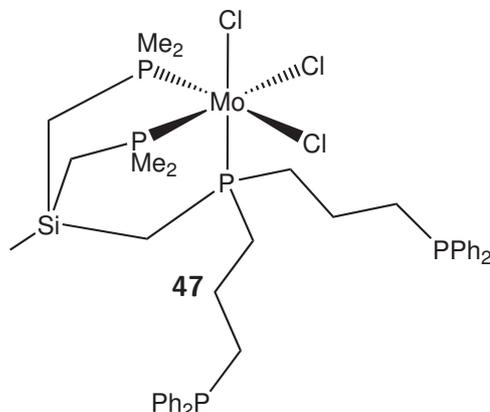
Es wurden 488 mg (0.67 mmol)  $[\text{MoI}_3(\text{tdmpme})]$  in 20 mL THF gelöst und zusammen mit 258 mg (0.67 mmol) dppm zu Natriumamalgam aus 200 mg Natrium in 2 mL Quecksilber gegeben. Es wurde über Nacht unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre gerührt. Nachdem das Quecksilber sich abgesetzt hatte, wurde vorsichtig filtriert, so dass das Quecksilber im Kolben verblieb. Das Filtrat wurde auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Methanol versetzt. Nach erneutem Einengen und Zugabe von weiteren 10 mL Methanol wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit 5 mL kaltem Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (0.22 mmol, 33 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 11.54$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), 5.94 (m, 2P,  $\text{PMe}_2$ ), 0.17 (m, 1P,  $\text{PMe}_2$  *trans*) ppm.

IR:  $\tilde{\nu} = 3050, 2954, 2892, 2871$  (CH-Valenz), 1941 (NN-Streckschwingung), 1606 (CC-Valenz), 1477, 1431 (PC-Valenz)  $\text{cm}^{-1}$ .

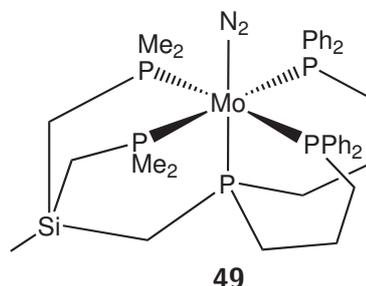
EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	37.5	8.1	5.5
Gefundener Wert			

10.4.12.  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (47)

Es wurden 1.50 g (2.16 mmol)  $\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$  (**46**) mit 906 mg (2.16 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in einer Mischung aus 60 mL THF und 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Es wurde eingengt und mit 60 mL Ether gefällt. Es wurde abfiltriert und der gelbgrüne Feststoff mit 2x10 mL Diethylether gewaschen sowie i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.15 g (1.28 mmol, 49 %)

EA	C(%)	H(%)	Cl(%)
Theoretischer Wert	51.0	6.0	11.9
Gefundener Wert	47.0	5.8	12.3

10.4.13.  $[\text{MoN}_2(\text{SiP}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (49)

Es wurden 500 mg (1.95 mmol) Silbertriflat in einem Schlenkkolben für 2 h bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Es wurden 553 mg (0.61 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_5)]$  in 15 mL THF aufgenommen und zum Silbertriflat gegeben. Es wurde 5 min unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das entstandene Silberchlorid sich absetzen gelassen und die überstehende

Lösung mit einer Spritze abgezogen. Diese wurde dann durch einen Spritzenfilter auf Natriumamalgam aus 2 mL Quecksilber und 200 mg Natrium gegeben. Die Lösung verfärbte sich sofort von grün nach rot. Es wurde über Nacht unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei RT gerührt. Anschließend ließ man das Quecksilber sich absetzen. Es wurde vorsichtig filtriert, so dass das Quecksilber möglichst im Schlenkkolben verblieb. Das Lösungsmittel wurde im N<sub>2</sub>-Strom entfernt und der orange Feststoff kurz i. Vak. getrocknet. Das erhaltene Produkt enthält noch Verunreinigungen von Natriumtriflat.

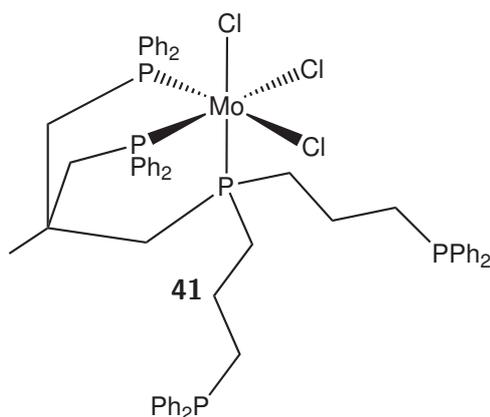
Ausbeute: 600 mg (0.735 mmol, 120 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K): δ = 25.53 (m, 2P, PPh<sub>2</sub>), 9.75 (m, 1P, P<sub>centr.</sub>), -4.31 (m, 1P, PMe<sub>2</sub>) ppm.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3051, 2961, 2903, 2856 (CH-Valenz), 1921 (NN-Streckschwingung), 1585 (CC-Valenz), 1480, 1432 (PC-Valenz) cm<sup>-1</sup>.

EA	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Theoretischer Wert	55.9	6.5	3.4	0
Gefundener Wert	31.1	4.4	0	6.7
Theoretisch mit 3xOTf	36.9	4.0	2.1	7.2

#### 10.4.14. [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>2</sub><sup>Ph</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>)] (41)



Es wurde ein Gemisch aus 240 mg (0.260 mmol) P<sub>2</sub><sup>Ph</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup> (**39**) und 109 mg (0.260 mmol) [MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in einer Mischung aus 20 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst. Das

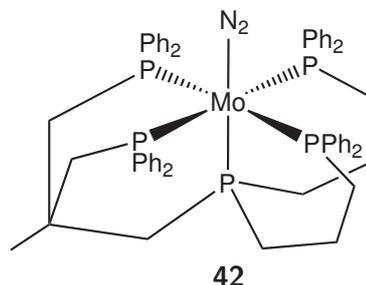
Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, anschließend i. Vak. auf ca. 5 mL eingengt und mit 30 mL Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit 2x5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 176 mg (0.160 mmol, 60 %)

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3052$  (m, CH arom.), 2909 (m, CH aliph.), 1587 (w, CC), 1484, 1434 (s, PC)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	62.9	5.5
Gefundener Wert	62.3	5.8

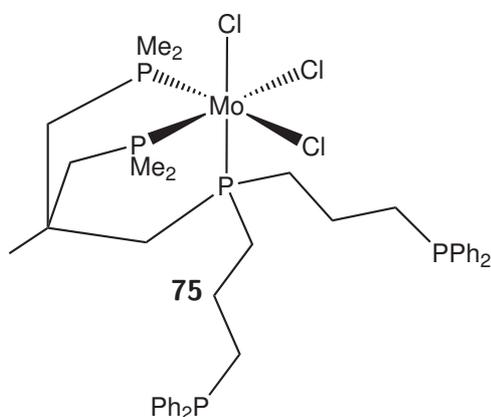
#### 10.4.15. $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (42)



Es wurden 100 mg (0.09 mmol) **41** in 20 mL THF gelöst und auf Natriumamalgam aus 2 mL Quecksilber und 200 mg Natrium gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde vorsichtig vom Quecksilber abdekantiert, die Lösung auf ca. 5 mL i. Vak. eingengt und mit 10 mL Methanol versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

Ausbeute: 64 mg (0.06 mmol, 68 %)

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	67.6	5.9	2.7
Gefundener Wert	54.5	6.8	0.3

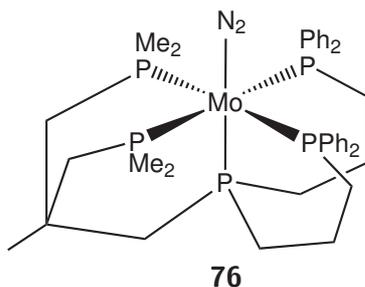
10.4.16.  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (75)

Es wurden 1.30 g (1.92 mmol)  $\text{P}_2\text{P}^{\text{Ph}}\text{PP}_2\text{P}^{\text{Ph}}$  (74) und 887 mg (1.92 mmol)  $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$  in einer Mischung aus 20 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, anschließend i. Vak. auf ca. 5 mL eingengt und mit 20 mL Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit je 5 mL THF, Diethylether und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.43 mg (1.63 mmol, 85 %)

IR:  $\tilde{\nu} = 3052$  (m, CH arom.), 2909 (m, CH aliph.), 1587 (w, CC), 1484, 1434 (s, PC)  $\text{cm}^{-1}$ .

EA	C(%)	H(%)
Theoretischer Wert	53.3	6.1
Gefundener Wert	53.0	6.0

10.4.17.  $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$  (76)

Es wurden 300 mg (0.34 mmol) **75** in 20 mL THF gelöst und auf Natriumamalgam aus 2 mL Quecksilber und 200 mg Natrium gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde vorsichtig vom Quecksilber abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und über neutrales Alox filtriert. Der Kolben wurde noch 4x mit je 20 mL Diethylether ausgewaschen und die Reste aus dem Alox ebenfalls mit Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Einkristalle konnte durch langsames Abdampfen einer Benzol-d<sub>6</sub>-Lösung gewonnen werden.

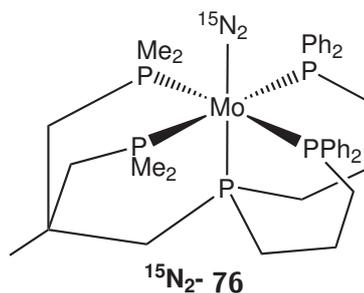
Ausbeute: 118 mg (0.147 mmol, 43 %)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 300 K): δ = 25.52 (dddd, J = 83.4 Hz, 14.7 Hz, -19.8 Hz, 20.4 Hz, 2P, PPh<sub>2</sub>), 12.40 (tt, J = 20.4 Hz, 28.7 Hz, 1P, P<sub>centr.</sub>), -3.69 (dddd, J = 83.4 Hz, 27.4 Hz, -19.8 Hz, 28.7 Hz, 2P, PMe<sub>2</sub>) ppm.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3049 (m, CH arom.), 2955, 2912, 2852 (m, CH aliph.), 1929 (s, NN), 1584 (w, CC), 1480, 1451, 1430 (m, PC) cm<sup>-1</sup>.

EA	C(%)	H(%)	N(%)
Theoretischer Wert	58.5	6.7	3.5
Gefundener Wert	58.6	7.0	1.3

#### 10.4.18. [Mo<sup>15</sup>N<sub>2</sub>(P<sub>2</sub><sup>Me</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup>)] (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-**76**)



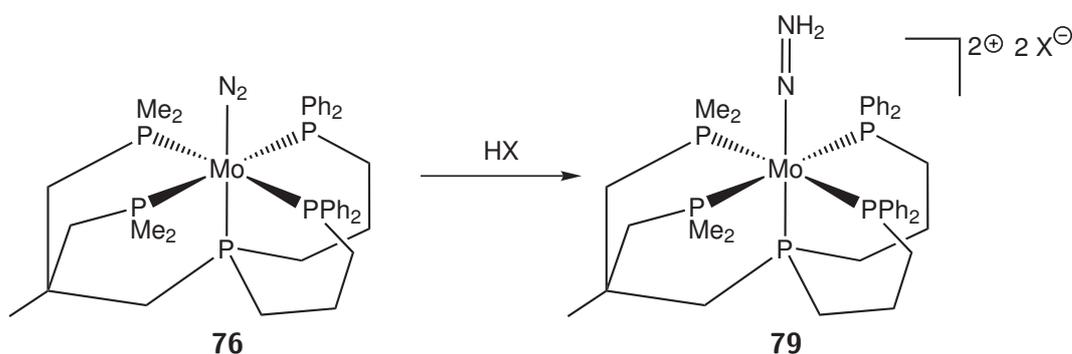
Das <sup>15</sup>N-substituierte Analogon zu **76** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, außer, dass die Synthese unter einer <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgte.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3050 (m, CH arom.), 2957, 2925, 2852 (m, CH aliph.), 1868 (s, NN), 1585 (w, CC), 1480, 1453, 1432 (m, PC) cm<sup>-1</sup>.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161. 98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 300 K):  $\delta = 25.79$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), 12.74 (m, 1P,  $\text{P}_{ax}$ ), -3.48 (m, 2P,  $\text{PMe}_2$ ) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (40.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 300 K):  $\delta = -18.6$  (d, 1N,  $^1J_{\text{NN}} = 6.9$  Hz,  $\text{N}_\beta$ ), -28.8 (m, 1N,  $\text{N}_\alpha$ ) ppm.

#### 10.4.19. $[\text{Mo}^{15}\text{NNH}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]\text{X}_2$ ( $\text{X} = \text{BAr}^F, \text{OTf}$ ) (79)



Die Protonierungsversuche erfolgten als NMR-Experiment. Hierfür wurden typischerweise 10 mg (0.0124 mmol)  $^{15}\text{N}_2$ -**76** in 0.3 mL des NMR-Lösungsmittels gelöst. Diese Lösung wurde auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Säure wurde in 0.2 mL des NMR-Lösungsmittels gelöst und ebenfalls auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde die Säure zu der Komplexlösung gegeben und das Reaktionsgemisch in ein Young Tube überführt. Die Messung erfolgte unmittelbar danach bei 270K.

**IR:**  $\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3223, 3177 \text{ cm}^{-1}$ .  $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$  wird von anderen Banden überdeckt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161. 98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 270K):  $\delta = 8.95$  (m, 2P,  $\text{PPh}_2$ ), -15.24 (m, 2P,  $\text{PMe}_2$ ), -33.09 (m, 1P,  $\text{P}_{axial}$ ) ppm.

$^{15}\text{N}$ -INEPT (40.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 300 K):  $\delta = -233.67$  (m, 1N,  $\text{N}_\beta\text{H}_2$ ) ppm.



# 11. Anhang

## 11.1. Publikationen und Tagungsbeiträge

### 11.1.1. Publikationen

1. S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Söncksen, F. Tuczek, „Recent Developments in Synthetic Nitrogen Fixation“

*Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, *108*, 17-47.

2. H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahrmer, C. Näther, F. Tuczek „Molybdenum dinitrogen complexes supported by a silicon-centered tripod ligand and dppm or dmpm: Tuning the activation of N<sub>2</sub>“

*Dalton Trans.* **2014**, *43(5)*, 2007-2012.

3. H. Broda, S. Hinrichsen, F. Tuczek „Molybdenum(0) dinitrogen complexes with polydentate phosphine ligands for synthetic nitrogen fixation: Geometric and electronic structure contributions to reactivity“

*Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 587-598.

4. S. Hinrichsen, A. Kindjajev, S. Adomeit, J. Krahrmer, C. Näther, F. Tuczek „Molybdenum(0) Dinitrogen Complexes Supported by Pentadentate Tetrapodal Phosphine Ligands: Structure, Synthesis and Reactivity towards Acids“

*Inorg. Chem.* **2016**, *55(17)*, 8712-8722.

5. S. Hinrichsen, A. Schnoor, K. Grund, B. Flöser, J. Krahrmer, C. Näther, F. Tuczek „Molybdenum dinitrogen complexes facially coordinated by linear tridentate PEP ligands (E = N or P): Impact of the central E donor in *trans*-position to N<sub>2</sub>“

*Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14801-14813.

## 11.1.2. Tagungsbeiträge

### 1. EuChems

Poster: „Molybdenum Dinitrogen Complexes Supported by Tripod Ligands: Tuning the Activation of N<sub>2</sub>“

Istanbul, 2014

### 2. Norddeutsches Doktorandenkolloquium

Poster: „Molybdän-Distickstoff-Komplexe mit multidentaten Phosphinliganden“

Goslar, 2015

### 3. GDCh Wissenschaftsforum

Poster: „Molybdenum Dinitrogen Complexes Supported by Tripod Ligands: An Ongoing Story“

Dresden, 2015

### 4. Koordinationschemikertreffen

Vortrag: „Pentadentate Tetrapodal (pentaPod) Ligands for Synthetic Nitrogen Fixation“

Kiel, 2016

## 11.2. Kristalldaten

### 11.2.1. [MoN<sub>2</sub>(prPPHP)(dmpm)]

**Tabelle 11.1.** Crystal data and structure refinement for Mo(N<sub>2</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>P<sub>2</sub>)(C<sub>30</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>).

Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>47</sub> MoN <sub>2</sub> P <sub>5</sub>	
Formula weight	746.53	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1/n</sub>	
Unit cell dimensions	a = 9.4524(2) Å	α = 90°
	b = 18.9236(3) Å	β = 93.240(2)°
	c = 20.0445(4) Å	γ = 90°
Volume	3579.70(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.385 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.617 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1552	
Crystal size	0.11 x 0.20 x 0.28 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.481 to 26.004°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	46604	
Independent reflections	7030 [R(int) = 0.0532]	
Completeness to theta = 25.242Å°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7030 / 0 / 397	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0323	
R indices (all data)	R1 = 0.0358	
Extinction coefficient	0.0013(3)	

**Tabelle 11.2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5232(1)	7008(1)	2733(1)	29(1)
N(1)	3153(2)	7109(1)	2431(1)	35(1)
N(2)	2020(2)	7173(1)	2252(1)	47(1)
P(1)	4494(1)	6783(1)	3854(1)	34(1)
C(1)	5830(2)	6576(1)	4545(1)	44(1)
C(2)	7329(3)	6865(2)	4474(1)	51(1)
C(3)	8141(3)	6501(2)	3931(1)	50(1)
P(2)	7681(1)	6854(1)	3089(1)	38(1)
C(4)	8896(2)	6337(1)	2586(1)	46(1)
C(5)	8318(2)	5624(1)	2341(1)	45(1)
C(6)	7081(2)	5673(1)	1818(1)	40(1)
P(3)	5371(1)	5872(1)	2192(1)	32(1)
C(11)	3523(2)	7537(1)	4202(1)	39(1)
C(12)	4157(3)	8042(1)	4624(1)	44(1)
C(13)	3411(3)	8647(1)	4799(1)	51(1)
C(14)	2028(3)	8742(1)	4564(1)	51(1)
C(15)	1365(3)	8234(1)	4171(1)	48(1)
C(16)	2106(3)	7639(1)	3985(1)	43(1)
C(21)	3173(2)	6095(1)	4041(1)	36(1)
C(22)	2884(3)	5920(1)	4697(1)	49(1)
C(23)	1980(3)	5370(2)	4829(2)	60(1)
C(24)	1324(3)	4997(2)	4311(2)	59(1)
C(25)	1548(3)	5180(1)	3660(2)	54(1)
C(26)	2473(2)	5726(1)	3529(1)	43(1)
C(31)	5163(2)	5001(1)	2602(1)	35(1)
C(32)	5341(2)	4960(1)	3293(1)	42(1)
C(33)	5151(3)	4326(1)	3624(1)	50(1)
C(34)	4794(2)	3721(1)	3269(1)	49(1)
C(35)	4658(2)	3748(1)	2581(1)	46(1)
C(36)	4836(2)	4382(1)	2248(1)	40(1)
C(41)	4116(2)	5756(1)	1461(1)	35(1)

---

C(42)	2698(2)	5604(1)	1556(1)	43(1)
C(43)	1708(3)	5557(2)	1021(1)	49(1)
C(44)	2104(3)	5665(1)	377(1)	48(1)
C(45)	3500(3)	5823(2)	275(1)	53(1)
C(46)	4485(3)	5865(1)	809(1)	48(1)
P(4)	5484(1)	8275(1)	2914(1)	33(1)
P(5)	5812(1)	7634(1)	1718(1)	35(1)
C(51)	6651(3)	8729(1)	3540(1)	46(1)
C(52)	3960(2)	8864(1)	2901(1)	44(1)
C(53)	6302(2)	8479(1)	2120(1)	38(1)
C(54)	4355(3)	7877(2)	1124(1)	55(1)
C(55)	7206(3)	7512(2)	1124(1)	52(1)

**Tabelle 11.3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Mo(1)-N(1)	2.0323(19)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(2)
Mo(1)-P(2)	2.4015(6)	C(15)-C(16)-C(11)	121.2(2)
Mo(1)-P(3)	2.4146(6)	C(26)-C(21)-C(22)	117.9(2)
N(1)-Mo(1)-P(2)	178.39(5)	C(26)-C(21)-P(1)	120.35(17)
N(1)-Mo(1)-P(3)	91.49(5)	P(4)-C(52)	1.821(2)
P(2)-Mo(1)-P(3)	87.10(2)	P(4)-C(51)	1.837(2)
N(1)-Mo(1)-P(1)	88.21(5)	P(4)-C(53)	1.848(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	91.46(2)	C(52)-P(4)-C(51)	99.61(12)
P(3)-Mo(1)-P(1)	106.59(2)	C(52)-P(4)-C(53)	103.24(11)
N(1)-Mo(1)-P(4)	92.13(5)	C(51)-P(4)-C(53)	103.08(11)
P(2)-Mo(1)-P(4)	89.45(2)	C(54)-P(5)-C(53)	103.13(12)
N(1)-N(2)	1.116(3)	C(21)-C(26)	1.379(3)
Mo(1)-P(1)	2.4287(6)	C(21)-C(22)	1.398(3)
Mo(1)-P(4)	2.4338(6)	C(22)-C(23)	1.381(4)
Mo(1)-P(5)	2.4414(6)	C(23)-C(24)	1.374(4)
P(3)-Mo(1)-P(4)	159.428(19)	C(24)-C(25)	1.379(4)
P(1)-Mo(1)-P(4)	93.762(19)	C(25)-C(26)	1.388(3)
N(1)-Mo(1)-P(5)	88.05(5)	C(31)-C(32)	1.388(3)
P(2)-Mo(1)-P(5)	92.77(2)	C(31)-C(36)	1.394(3)
P(3)-Mo(1)-P(5)	92.120(19)	C(32)-C(33)	1.388(3)
P(1)-Mo(1)-P(5)	161.01(2)	C(33)-C(34)	1.380(4)

## 11.2. Kristalldaten

---

P(4)-Mo(1)-P(5)	67.785(19)	C(34)-C(35)	1.379(4)
N(2)-N(1)-Mo(1)	178.32(19)	C(35)-C(36)	1.390(3)
P(1)-C(11)	1.853(2)	C(41)-C(46)	1.388(3)
P(1)-C(21)	1.857(2)	C(41)-C(42)	1.395(3)
P(1)-C(1)	1.861(2)	C(42)-C(43)	1.386(3)
C(1)-C(2)	1.533(4)	C(43)-C(44)	1.379(3)
C(2)-C(3)	1.530(4)	C(44)-C(45)	1.379(4)
C(3)-P(2)	1.844(3)	C(45)-C(46)	1.380(4)
P(2)-C(4)	1.851(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)
C(4)-C(5)	1.527(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(2)
C(5)-C(6)	1.528(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(3)
C(6)-P(3)	1.858(2)	C(21)-C(26)-C(25)	121.1(2)
P(3)-C(41)	1.844(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.1(2)
P(3)-C(31)	1.858(2)	C(32)-C(31)-P(3)	118.79(17)
C(11)-C(12)	1.390(3)	C(36)-C(31)-P(3)	123.08(17)
C(11)-C(16)	1.399(3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.0(2)
C(12)-C(13)	1.399(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(2)
C(13)-C(14)	1.376(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119.4(2)
C(14)-C(15)	1.373(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(2)
C(15)-C(16)	1.387(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.7(2)
C(11)-P(1)-C(21)	96.35(10)	C(46)-C(41)-C(42)	117.0(2)
C(11)-P(1)-C(1)	102.22(11)	C(46)-C(41)-P(3)	123.08(17)
C(21)-P(1)-C(1)	97.93(11)	C(42)-C(41)-P(3)	119.76(16)
C(2)-C(1)-P(1)	116.58(17)	C(43)-C(42)-C(41)	121.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	114.1(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(2)
C(2)-C(3)-P(2)	112.70(18)	C(45)-C(44)-C(43)	118.9(2)
C(3)-P(2)-C(4)	100.71(12)	C(44)-C(45)-C(46)	120.5(2)
C(5)-C(4)-P(2)	114.85(16)	C(45)-C(46)-C(41)	121.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)	114.4(2)	C(22)-C(21)-P(1)	121.68(18)
C(5)-C(6)-P(3)	112.66(16)	C(23)-C(22)-C(21)	121.0(2)
C(41)-P(3)-C(31)	99.55(10)	P(5)-C(54)	1.829(3)
C(41)-P(3)-C(6)	101.02(10)	P(5)-C(53)	1.838(2)
C(31)-P(3)-C(6)	96.59(10)	P(5)-C(55)	1.840(2)
C(12)-C(11)-C(16)	117.8(2)	C(54)-P(5)-C(55)	98.62(14)
C(12)-C(11)-P(1)	123.57(19)	C(53)-P(5)-C(55)	102.76(11)

C(16)-C(11)-P(1)	118.41(18)	P(5)-C(53)-P(4)	95.02(10)
C(11)-C(12)-C(13)	120.6(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(2)		

**Tabelle 11.4.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo(1)	26(1)	31(1)	31(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
N(1)	34(1)	32(1)	38(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
N(2)	29(1)	47(1)	64(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
P(1)	35(1)	35(1)	32(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	47(1)	50(1)	36(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	45(1)	67(2)	41(1)	-2(1)	-10(1)	-3(1)
C(3)	36(1)	62(2)	52(1)	3(1)	-5(1)	4(1)
P(2)	28(1)	41(1)	45(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(4)	30(1)	50(1)	57(2)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(5)	31(1)	46(1)	60(2)	-2(1)	5(1)	8(1)
C(6)	34(1)	39(1)	49(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
P(3)	29(1)	32(1)	35(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(11)	46(1)	38(1)	34(1)	2(1)	12(1)	-3(1)
C(12)	48(1)	47(1)	39(1)	-2(1)	10(1)	-6(1)
C(13)	65(2)	41(1)	48(1)	-8(1)	21(1)	-9(1)
C(14)	60(2)	44(1)	52(1)	1(1)	27(1)	5(1)
C(15)	48(1)	49(1)	48(1)	5(1)	15(1)	7(1)
C(16)	45(1)	43(1)	41(1)	0(1)	9(1)	3(1)
C(21)	37(1)	35(1)	38(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(22)	51(1)	54(2)	41(1)	6(1)	8(1)	-2(1)
C(23)	61(2)	62(2)	57(2)	20(1)	18(1)	-5(1)
C(24)	54(2)	47(2)	79(2)	9(1)	22(1)	-8(1)
C(25)	46(1)	50(2)	68(2)	-8(1)	13(1)	-10(1)
C(26)	39(1)	47(1)	45(1)	-3(1)	11(1)	-5(1)
C(31)	30(1)	36(1)	40(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(32)	40(1)	41(1)	44(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(33)	51(1)	51(2)	48(1)	13(1)	1(1)	6(1)
C(34)	40(1)	42(1)	66(2)	16(1)	3(1)	1(1)

---

C(35)	39(1)	36(1)	64(2)	3(1)	1(1)	-1(1)
C(36)	38(1)	37(1)	46(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(41)	36(1)	30(1)	39(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(42)	38(1)	54(1)	36(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(43)	37(1)	66(2)	43(1)	3(1)	1(1)	-5(1)
C(44)	48(1)	55(2)	39(1)	4(1)	-5(1)	-2(1)
C(45)	54(1)	71(2)	35(1)	7(1)	5(1)	-9(1)
C(46)	43(1)	63(2)	40(1)	2(1)	8(1)	-10(1)
P(4)	33(1)	32(1)	35(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
P(5)	37(1)	37(1)	33(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(51)	50(1)	44(1)	44(1)	-5(1)	2(1)	-12(1)
C(52)	46(1)	38(1)	49(1)	2(1)	11(1)	4(1)
C(53)	40(1)	36(1)	40(1)	1(1)	9(1)	-3(1)
C(54)	63(2)	52(2)	49(2)	11(1)	-8(1)	-7(1)
C(55)	63(2)	47(1)	49(1)	-3(1)	26(1)	-6(1)

**Tabelle 11.5.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5475	6761	4966	53
H(1B)	5894	6056	4589	53
H(2A)	7264	7377	4372	62
H(2B)	7874	6812	4907	62
H(3A)	7933	5989	3936	60
H(3B)	9171	6562	4034	60
H(2)	8630(20)	7441(11)	3169(10)	24(5)
H(4A)	9130	6623	2193	55
H(4B)	9789	6256	2858	55
H(5A)	8005	5354	2729	55
H(5B)	9095	5355	2148	55
H(6A)	6995	5219	1573	48
H(6B)	7285	6047	1492	48
H(12)	5106	7976	4796	53
H(13)	3861	8993	5081	61
H(14)	1533	9159	4674	61

---

H(15)	397	8289	4025	57
H(16)	1642	7295	3706	52
H(22)	3316	6183	5057	58
H(23)	1812	5250	5278	72
H(24)	715	4614	4402	71
H(25)	1072	4932	3301	65
H(26)	2626	5848	3079	52
H(32)	5597	5371	3543	50
H(33)	5267	4309	4098	60
H(34)	4643	3289	3497	59
H(35)	4441	3329	2334	56
H(36)	4734	4395	1774	48
H(42)	2404	5530	1997	51
H(43)	749	5450	1098	58
H(44)	1427	5631	10	57
H(45)	3785	5904	-165	64
H(46)	5442	5972	727	58
H(51A)	6724	9229	3421	69
H(51B)	7595	8513	3553	69
H(51C)	6257	8687	3980	69
H(52A)	3490	8820	3323	66
H(52B)	3293	8736	2528	66
H(52C)	4276	9353	2845	66
H(53A)	5857	8890	1885	46
H(53B)	7340	8547	2177	46
H(54A)	3582	8083	1366	83
H(54B)	4013	7455	882	83
H(54C)	4691	8224	806	83
H(55A)	7304	7945	863	79
H(55B)	6950	7119	822	79
H(55C)	8107	7406	1370	79

### 11.2.2. $[\text{MoN}_2(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$

**Tabelle 11.6.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	5148(1)	3894(1)	7480(1)	40(1)
N(1)	5523(2)	1869(5)	7587(2)	50(1)
N(2)	5777(3)	817(5)	7681(2)	62(1)
P(1)	4973(1)	3982(1)	6330(1)	42(1)
C(1)	5176(3)	5691(5)	6010(2)	48(1)
C(2)	4803(3)	7010(5)	6180(2)	50(1)
C(3)	5107(3)	7505(5)	6867(2)	51(1)
P(2)	4891(1)	6367(1)	7470(1)	46(1)
C(4)	3962(3)	7011(5)	7390(3)	53(1)
C(5)	3487(3)	6077(6)	7667(3)	60(1)
C(6)	3216(3)	4731(5)	7295(3)	56(1)
P(3)	3880(1)	3261(1)	7388(1)	46(1)
C(11)	5543(2)	2783(5)	6013(2)	43(1)
C(12)	5974(3)	3197(5)	5633(2)	49(1)
C(13)	6365(3)	2218(5)	5397(2)	52(1)
C(14)	6331(3)	800(5)	5526(2)	52(1)
C(15)	5909(3)	364(5)	5904(3)	55(1)
C(16)	5517(3)	1337(5)	6142(2)	49(1)
C(21)	4100(3)	3730(5)	5685(2)	46(1)
C(22)	4025(3)	2933(5)	5143(2)	46(1)
C(23)	3392(3)	2970(5)	4634(2)	54(1)
C(24)	2829(3)	3849(6)	4642(2)	55(1)
C(25)	2874(3)	4637(5)	5177(3)	53(1)
C(26)	3506(3)	4579(5)	5697(2)	51(1)
C(31)	3368(3)	2063(5)	6743(2)	47(1)
C(32)	3734(3)	921(5)	6581(2)	54(1)
C(33)	3398(3)	-14(6)	6104(3)	60(1)
C(34)	2673(3)	180(6)	5771(3)	62(1)
C(35)	2296(3)	1292(6)	5917(3)	61(1)
C(36)	2638(3)	2236(5)	6397(3)	54(1)
C(41)	3713(3)	2216(5)	8047(2)	51(1)

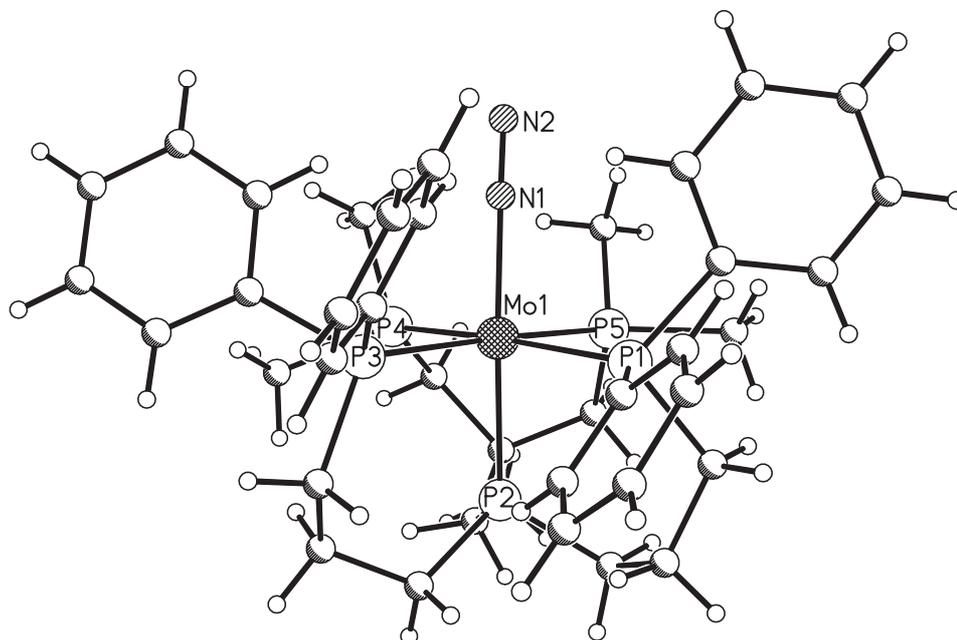


Abbildung 11.1. ORTEP-Plot.

C(42)	3231(3)	2560(6)	8390(3)	58(1)
C(43)	3179(3)	1755(6)	8899(3)	64(2)
C(44)	3606(3)	573(6)	9080(3)	67(2)
C(45)	4076(3)	188(6)	8745(3)	67(2)
C(46)	4135(3)	1006(6)	8237(3)	59(1)
C(51)	5405(3)	7313(5)	8200(3)	55(1)
C(52)	6175(3)	6751(5)	8571(2)	55(1)
C(53)	6566(3)	7979(6)	9005(3)	75(2)
C(54)	6133(3)	5484(6)	9004(2)	58(1)
P(4)	5459(1)	4080(1)	8639(1)	51(1)
C(55)	5876(3)	2524(6)	9111(3)	63(1)
C(56)	4814(3)	4466(7)	9100(3)	71(2)
C(57)	6636(3)	6358(5)	8127(2)	54(1)
P(5)	6413(1)	4668(1)	7684(1)	46(1)
C(58)	7099(3)	3468(6)	8177(3)	56(1)
C(59)	6919(3)	4999(6)	7100(3)	60(1)

Tabelle 11.7. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Mo(1)-N(1)	2.033(5)	P(5)-Mo(1)-P(1)	90.42(4)
------------	----------	-----------------	----------

## 11.2. Kristalldaten

---

Mo(1)-P(2)	2.3868(12)	N(1)-Mo(1)-P(3)	95.07(11)
Mo(1)-P(4)	2.4433(14)	P(2)-Mo(1)-P(3)	92.36(4)
N(1)-N(2)	1.099(5)	P(4)-Mo(1)-P(3)	92.11(5)
N(1)-Mo(1)-P(2)	170.93(11)	P(5)-Mo(1)-P(3)	173.42(5)
N(1)-Mo(1)-P(4)	88.75(12)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.19(4)
P(2)-Mo(1)-P(4)	85.77(5)	P(4)-Mo(1)-P(1)	171.45(5)
N(1)-Mo(1)-P(5)	87.85(11)	C(51)-P(2)-Mo(1)	114.14(17)
P(2)-Mo(1)-P(5)	84.24(4)	C(6)-P(3)-Mo(1)	117.21(17)
P(4)-Mo(1)-P(5)	82.05(5)	C(31)-P(3)-Mo(1)	120.04(15)
N(1)-Mo(1)-P(1)	95.01(12)	C(41)-P(3)-Mo(1)	117.27(17)
P(2)-Mo(1)-P(1)	89.48(4)	C(58)-P(5)-Mo(1)	115.14(18)
N(2)-N(1)-Mo(1)	174.1(4)	C(59)-P(5)-Mo(1)	128.13(18)
C(1)-P(1)-Mo(1)	116.20(16)	C(57)-P(5)-Mo(1)	114.73(16)
C(11)-P(1)-Mo(1)	116.76(15)	Mo(1)-P(5)	2.4440(13)
C(21)-P(1)-Mo(1)	126.86(15)	Mo(1)-P(1)	2.4518(13)
C(4)-P(2)-Mo(1)	121.05(16)	Mo(1)-P(3)	2.4536(13)
C(3)-P(2)-Mo(1)	119.27(16)		
P(1)-C(1)	1.847(5)	C(32)-C(31)-C(36)	117.0(5)
P(1)-C(11)	1.847(5)	C(25)-C(26)	1.402(7)
P(1)-C(21)	1.863(5)	C(31)-C(32)	1.388(7)
C(1)-C(2)	1.536(6)	C(31)-C(36)	1.393(7)
C(2)-C(3)	1.524(7)	C(32)-C(33)	1.377(7)
C(3)-P(2)	1.844(5)	C(33)-C(34)	1.379(8)
P(2)-C(4)	1.841(5)	C(34)-C(35)	1.366(8)
P(2)-C(51)	1.848(5)	C(35)-C(36)	1.391(7)
C(4)-C(5)	1.517(7)	C(41)-C(42)	1.391(7)
C(5)-C(6)	1.519(7)	C(41)-C(46)	1.392(7)
C(6)-P(3)	1.853(5)	C(42)-C(43)	1.380(7)
P(3)-C(31)	1.853(5)	C(43)-C(44)	1.371(8)
P(3)-C(41)	1.856(5)	C(44)-C(45)	1.370(8)
C(11)-C(12)	1.392(6)	C(45)-C(46)	1.388(7)
C(11)-C(16)	1.399(6)	C(51)-C(52)	1.555(7)
C(12)-C(13)	1.383(7)	C(52)-C(57)	1.541(7)
C(13)-C(14)	1.375(7)	C(52)-C(54)	1.546(7)
C(14)-C(15)	1.381(7)	C(52)-C(53)	1.549(7)
C(15)-C(16)	1.383(7)	C(54)-P(4)	1.860(5)
C(21)-C(22)	1.381(6)	P(4)-C(55)	1.842(5)

---

C(21)-C(26)	1.399(6)	P(4)-C(56)	1.849(6)
C(22)-C(23)	1.389(7)	C(57)-P(5)	1.854(5)
C(23)-C(24)	1.365(7)	P(5)-C(58)	1.830(5)
C(24)-C(25)	1.373(7)	P(5)-C(59)	1.849(5)
C(1)-P(1)-C(11)	100.3(2)	C(32)-C(31)-P(3)	118.5(4)
C(1)-P(1)-C(21)	93.7(2)	C(36)-C(31)-P(3)	124.5(4)
C(11)-P(1)-C(21)	97.7(2)	C(33)-C(32)-C(31)	122.3(5)
C(2)-C(1)-P(1)	116.8(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.5(5)
C(3)-C(2)-C(1)	114.9(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(5)
C(2)-C(3)-P(2)	115.5(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.5(5)
C(4)-P(2)-C(3)	98.9(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.9(5)
C(4)-P(2)-C(51)	100.2(2)	C(42)-C(41)-C(46)	116.7(5)
C(3)-P(2)-C(51)	99.5(2)	C(42)-C(41)-P(3)	126.2(4)
C(5)-C(4)-P(2)	116.5(4)	C(46)-C(41)-P(3)	117.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	115.0(4)	C(43)-C(42)-C(41)	121.7(5)
C(5)-C(6)-P(3)	116.9(4)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(5)
C(6)-P(3)-C(31)	100.5(2)	C(45)-C(44)-C(43)	119.4(5)
C(6)-P(3)-C(41)	102.5(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(6)
C(31)-P(3)-C(41)	95.7(2)	C(45)-C(46)-C(41)	121.4(5)
C(12)-C(11)-C(16)	117.3(4)	C(52)-C(51)-P(2)	118.2(3)
C(12)-C(11)-P(1)	125.1(4)	C(57)-C(52)-C(54)	110.2(4)
C(16)-C(11)-P(1)	117.6(3)	C(57)-C(52)-C(53)	107.8(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(5)	C(54)-C(52)-C(53)	107.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(5)	C(57)-C(52)-C(51)	112.5(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(5)	C(54)-C(52)-C(51)	112.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(5)	C(53)-C(52)-C(51)	106.2(4)
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(4)	C(52)-C(54)-P(4)	116.2(3)
C(22)-C(21)-C(26)	116.7(4)	C(55)-P(4)-C(56)	95.6(3)
C(22)-C(21)-P(1)	124.6(3)	C(55)-P(4)-C(54)	101.2(3)
C(26)-C(21)-P(1)	117.8(4)	C(56)-P(4)-C(54)	96.6(3)
C(21)-C(22)-C(23)	121.7(4)	C(55)-P(4)-Mo(1)	117.5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.8(5)	C(56)-P(4)-Mo(1)	125.89(19)
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(5)	C(54)-P(4)-Mo(1)	115.25(18)
C(24)-C(25)-C(26)	119.9(5)	C(52)-C(57)-P(5)	116.9(3)
C(21)-C(26)-C(25)	121.4(5)	C(58)-P(5)-C(59)	94.7(2)
C(59)-P(5)-C(57)	97.5(2)	C(58)-P(5)-C(57)	102.0(2)

---

**Tabelle 11.8.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for felix136a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	40(1)	38(1)	42(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
N(1)	40(2)	62(3)	47(2)	-5(2)	12(2)	-6(2)
N(2)	66(3)	51(3)	67(3)	5(2)	16(2)	8(2)
P(1)	41(1)	41(1)	42(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
C(1)	50(3)	42(2)	51(3)	-1(2)	11(2)	1(2)
C(2)	56(3)	40(3)	51(3)	2(2)	12(2)	2(2)
C(3)	52(3)	42(3)	56(3)	-5(2)	9(2)	2(2)
P(2)	47(1)	37(1)	50(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
C(4)	55(3)	38(3)	64(3)	-7(2)	14(3)	2(2)
C(5)	56(3)	57(3)	69(4)	-7(3)	23(3)	12(3)
C(6)	50(3)	55(3)	67(3)	-4(3)	22(3)	-2(2)
P(3)	44(1)	45(1)	51(1)	-1(1)	18(1)	1(1)
C(11)	39(2)	45(2)	43(3)	-4(2)	9(2)	0(2)
C(12)	48(3)	50(3)	49(3)	2(2)	14(2)	1(2)
C(13)	48(3)	59(3)	51(3)	-2(2)	18(2)	0(2)
C(14)	54(3)	47(3)	59(3)	-1(2)	22(2)	10(2)
C(15)	63(3)	45(3)	62(3)	-1(2)	26(3)	5(2)
C(16)	54(3)	48(3)	50(3)	-3(2)	22(2)	0(2)
C(21)	50(3)	41(2)	48(3)	0(2)	17(2)	3(2)
C(22)	44(3)	48(3)	46(3)	-1(2)	13(2)	3(2)
C(23)	56(3)	49(3)	50(3)	-5(2)	6(2)	-2(2)
C(24)	48(3)	63(3)	52(3)	1(3)	10(2)	-7(3)
C(25)	46(3)	53(3)	60(3)	3(3)	18(2)	7(2)
C(26)	52(3)	50(3)	50(3)	-2(2)	16(2)	-2(2)
C(31)	44(3)	45(3)	52(3)	5(2)	17(2)	0(2)
C(32)	50(3)	54(3)	57(3)	-4(2)	13(2)	-4(2)
C(33)	64(3)	50(3)	60(3)	-10(3)	11(3)	-3(3)
C(34)	70(4)	57(3)	53(3)	3(3)	9(3)	-12(3)
C(35)	45(3)	73(4)	61(3)	5(3)	7(2)	-9(3)
C(36)	48(3)	54(3)	60(3)	5(3)	16(2)	0(2)
C(41)	54(3)	45(3)	56(3)	-3(2)	20(2)	-3(2)
C(42)	60(3)	58(3)	60(3)	-1(3)	26(3)	0(3)
C(43)	68(4)	66(3)	74(4)	-2(3)	43(3)	-4(3)

---

C(44)	77(4)	65(3)	69(4)	2(3)	34(3)	-7(3)
C(45)	75(4)	56(3)	75(4)	7(3)	31(3)	-1(3)
C(46)	66(3)	55(3)	64(3)	1(3)	31(3)	0(3)
C(51)	52(3)	51(3)	57(3)	-7(2)	9(2)	7(2)
C(52)	54(3)	53(3)	53(3)	-11(2)	6(2)	-3(2)
C(53)	70(4)	69(4)	70(4)	-24(3)	-6(3)	-8(3)
C(54)	57(3)	63(3)	47(3)	-8(3)	4(2)	2(3)
P(4)	52(1)	56(1)	43(1)	-3(1)	11(1)	1(1)
C(55)	65(3)	65(3)	56(3)	9(3)	12(3)	0(3)
C(56)	63(3)	100(5)	48(3)	-18(3)	14(3)	0(3)
C(57)	47(3)	49(3)	59(3)	-3(2)	4(2)	-6(2)
P(5)	41(1)	45(1)	48(1)	0(1)	9(1)	-3(1)
C(58)	48(3)	58(3)	56(3)	5(3)	6(2)	1(2)
C(59)	49(3)	67(3)	62(3)	5(3)	13(3)	-6(3)

**Tabelle 11.9.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

H(1A)	5710	5842	6161	58
H(1B)	5036	5614	5540	58
H(2A)	4849	7793	5895	60
H(2B)	4276	6806	6095	60
H(3A)	4917	8467	6902	62
H(3B)	5644	7577	6970	62
H(4A)	4001	7951	7597	64
H(4B)	3708	7149	6932	64
H(5A)	3060	6634	7693	72
H(5B)	3769	5814	8107	72
H(6A)	3039	4979	6837	68
H(6B)	2792	4379	7421	68
H(12)	6001	4171	5534	59
H(13)	6659	2529	5142	62
H(14)	6594	129	5358	63
H(15)	5888	-612	6002	66
H(16)	5226	1019	6398	59
H(22)	4417	2344	5117	55
H(23)	3349	2377	4275	64
H(24)	2411	3915	4281	66

H(25)	2476	5219	5195	63
H(26)	3533	5129	6065	61
H(32)	4234	781	6807	65
H(33)	3663	-788	6006	71
H(34)	2437	-458	5440	75
H(35)	1796	1422	5688	74
H(36)	2370	3009	6491	65
H(42)	2928	3371	8270	69
H(43)	2847	2020	9125	77
H(44)	3575	27	9434	81
H(45)	4364	-643	8861	80
H(46)	4470	734	8015	71
H(51A)	5460	8310	8082	66
H(51B)	5103	7317	8496	66
H(53A)	6638	8769	8741	113
H(53B)	7040	7652	9277	113
H(53C)	6266	8294	9272	113
H(54A)	6015	5852	9384	70
H(54B)	6622	5043	9152	70
H(55A)	6146	2824	9543	95
H(55B)	6210	2064	8911	95
H(55C)	5492	1855	9132	95
H(56A)	4416	3774	8991	106
H(56B)	4614	5420	8996	106
H(56C)	5071	4409	9556	106
H(57A)	7155	6322	8386	65
H(57B)	6589	7131	7813	65
H(58A)	7586	3875	8244	84
H(58B)	7071	2553	7961	84
H(58C)	7007	3333	8589	84
H(59A)	7438	5130	7324	90
H(59B)	6728	5853	6854	90
H(59C)	6860	4188	6811	90

## 11.3. Lebenslauf

### Lebenslauf

#### Persönliche Daten

**Name:** Svea Dommaschk geb. Hinrichsen

**Adresse:** Fichtestr. 20, 24118 Kiel

**E-Mail:** svea.eck@gmx.de

**Geburtsdatum und -ort:** 17.07.1986 in Eckernförde

**Familienstand:** Verheiratet

**Staatsangehörigkeit:** deutsch

#### Studium

seit 11/2011 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Tuzek an der CAU Kiel

10/2006-08/2011 Studium der Chemie an der CAU zu Kiel mit dem Abschluss Diplom-Chemikerin

#### Schulbildung

08/1996 - 07/2006 Jungmanngymnasium Eckernförde mit Abschluss Abitur

08/1993 - 07/1996 Albert-Schweitzer-Schule Eckernförde

2. November 2016



# Abkürzungsverzeichnis

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ADP	Adenosindiphosphat
AgOTf	Silbertriflat
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
ATP	Adenosintriphosphat
COSY	Correlated Spectroscopy
depe	Bis(diethylphosphino)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAB	<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan
dpepp	Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance
ESEEM	Electron Spin Echo Envelope Modulation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FeMoco	Eisen-Molybdän-Cofaktor
HBAr <sup>F</sup>	[H(OEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][B(3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]
HIPT	Hexaisopropylterphenyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
HPPCI	1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(chloromethyl)methan
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

<b>INEPT</b>	Insensitive Nuclei Enhancement by Polarisation Transfer
<b>IR</b>	Infrarot
<b>LutHOTf</b>	2,6-Lutidiniumtriflat
<b>Lut</b>	2,6-Lutidin
<b>MePPCl</b>	1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(chloromethyl)ethan
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>P<sub>2</sub><sup>Ph</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup></b>	2-((Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phosphino)methyl)-2-methyl-propan-1,3-diyl)-bis-(diphenylphosphin
<b>pentaPod</b>	pentadentat tetrapodal
<b>PPTS</b>	Pyridinium- <i>p</i> -Toluolsulfonsäure
<b>prPPHP</b>	Bis((3-diphenylphosphino)propyl)phosphin
<b>prPPPPhP</b>	Bis(diphenylphosphinopropyl)phenylphosphin
<b>SiP<sub>2</sub><sup>Me</sup>PP<sub>2</sub><sup>Ph</sup></b>	(2-((Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phosphino)methyl)-2-methylpropane-1,3-diyl)bis(dimethylphosphino)silan
<b>SiP<sub>3</sub></b>	Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan
<b>TBAF</b>	Tetrabutylammoniumfluorid
<b>tdepme</b>	1,1,1-Tris(methyldiethylphosphino)ethan
<b>tdmpme</b>	1,1,1-Tris(methyldimethylphosphino)ethan
<b>tdppme</b>	1,1,1-Tris(methyldiphenylphosphino)ethan
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>THP</b>	Tetrahydropyran
<b>TON</b>	Turnover Number
<b>trpd</b>	Tripod

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Frieden, *Scientific American* **1972**, *227*, 52–60.
- [2] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, New York, 101st ed., **1995**.
- [3] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385–401.
- [4] S. J. Ferguson, *Curr. Op. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 182–193.
- [5] B. Seefeldt, L. C.; Hoffman, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–22.
- [6] L. C. Seefeldt, K. Danyal, S. Duval, E. Antony, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2014**, *19*, S59–S59.
- [7] R. Schrock, *Technology Review* **2006**, *109*, 39–39.
- [8] J. Raymond, J. L. Siefert, C. R. Staples, R. E. Blankenship, *Molecular Biology and Evolution* **2004**, *21*, 541–554.
- [9] S. Hinrichsen, H. Broda, L. Söncksen, C. Gradert, F. Tuczek, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **2012**, *108*, 17–47.
- [10] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
- [11] V. Smil, *Nature* **2004**, *431*, 909–911.
- [12] D. J. Thorneley, R. N. F.; Lowe, *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York, **1985**.
- [13] P. W. Luden, *Curr. Top. Bionerg.* **1991**, *16*, 369–390.
- [14] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Eppenhuber, Y. L. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974–977.
- [15] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. M. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940–940.
- [16] J. A. Wiig, Y. L. Hu, C. C. Lee, M. W. Ribbe, *Science* **2012**, *337*, 1672–1675.
- [17] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011.

- [18] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 587–595.
- [19] M. Peruzzini, R. Poli, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, **2001**.
- [20] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, Hoboken, 5th ed., **2009**.
- [21] 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.
- [22] A. J. Chatt, J.; Pearman, *Nature* **1975**, *253*, 39–40.
- [23] R. R. Yandulov, D. V.; Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [24] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [25] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–+.
- [26] K. C. MacLeod, P. L. Holland, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 559–565.
- [27] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780–783.
- [28] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609–619.
- [29] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [30] 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.
- [31] P. C. Dos Santos, R. Y. Igarashi, H. I. Lee, B. M. Hoffman, L. C. Seefeldt, D. R. Dean, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 208–214.
- [32] L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochemistry* **2004**, *43*, 1401–1409.
- [33] W. Ostwald, **1902**.
- [34] S. Jewell, S. Kimball, *Mineral commodity summaries 2016*, **2016**.
- [35] M. Appel, *Ammoniak*, **2006**.
- [36] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1918/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/).

- [37] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1931/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/).
- [38] G. Ertl, *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *21*, 201–223.
- [39] G. Ertl, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1983**, *1*, 1247–1253.
- [40] G. Ertl, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1990**, *29*, 1219–1227.
- [41] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/).
- [42] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surface Science* **1982**, *114*, 527–545.
- [43] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Comm.* **1965**, 621.
- [44] F. Studt, F.; Tuzek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291.
- [45] J. C. Peters, N. B. Thompson, T. J. Del Castillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 5341–5350.
- [46] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.
- [47] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103–1117.
- [48] M. R. Reithofer, R. R. Schrock, P. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8349–8358.
- [49] J. M. Chin, R. R. Schrock, P. Muller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7904–7916.
- [50] D. G. H. Hetterscheid, B. S. Hanna, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8569–8577.
- [51] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 120–125.
- [52] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–9731.
- [53] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1789–1794.
- [54] Y. Tanabe, S. Kuriyama, K. Arashiba, Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 9290–9292.
- [55] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8437–8443.

- [56] K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666–5669.
- [57] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652–653.
- [58] H. Broda, S. Hinrichsen, F. Tuczek, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 587–598.
- [59] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659–1670.
- [60] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671–1682.
- [61] K. H. Horn, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076–1086.
- [62] R. A. Henderson, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1982**, 917–925.
- [63] K. H. Horn, N. Bores, N. Lehnert, K. Mersmann, C. Näther, G. Peters, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3016–3030.
- [64] K. Mersmann, K. H. Horn, N. Bores, N. Lehnert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031–3045.
- [65] A. Dreher, K. Mersmann, C. Näther, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2078–2093.
- [66] R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1989**, 425–430.
- [67] A. Dreher, S. Meyer, C. Näther, A. Westphal, H. Broda, B. Sarkar, W. Kaim, P. Kurz, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2335–2352.
- [68] Y. Alias, S. K. Ibrahim, M. A. Queiros, A. Fonseca, J. Talarmin, F. Volant, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 4807–4815.
- [69] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [70] L. Sönksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576–6589.
- [71] S. Hamer, PhD thesis, **2014**.
- [72] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [73] K. Issleib, Weichman.H, *Zeitschrift für Chemie* **1971**, *11*, 188–189.

- [74] R. B. King, J. C. Cloyd, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1974**, 36–36.
- [75] T. A. George, R. A. Kovar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–287.
- [76] T. A. George, R. C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157–5159.
- [77] T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.
- [78] T. A. George, L. Ma, S. N. Shailh, R. C. Tisdale, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4789–4796.
- [79] M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4170–4174.
- [80] M. Antberg, L. Dahlenburg, N. Hock, C. Prengel, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1986**, *26*, 143–150.
- [81] L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2085–2090.
- [82] L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 70–75.
- [83] V. Bujard, M.; Gouverneur, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2119–2123.
- [84] N. Bampos, L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4084–4088.
- [85] S. Hinrichsen, A. C. Schnoor, K. Grund, B. Flöser, A. Schlimm, C. Näther, J. Krahmer, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14801–14813.
- [86] H. Broda, J. Krahmer, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3564–3571.
- [87] J. Krahmer, H. Broda, C. Näther, G. Peters, W. Thimm, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4377–4386.
- [88] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bauml, W. Hiller, J. Strahle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1161–1166.
- [89] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1514–1518.
- [90] F. Calderazzo, C. Maichlemosmer, G. Pampaloni, J. Strahle, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1993**, 655–658.
- [91] B. E. Owens, R. Poli, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1456–1462.
- [92] O. Walter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 636–640.

- [93] F. Stoffelbach, D. Saurenz, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2699–2703.
- [94] R. Poli, S. T. Krueger, S. P. Mattamana, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 198–203.
- [95] H. Broda, PhD thesis, **2013**.
- [96] J. Krahmer, *Dissertation CAU Kiel* **2011**.
- [97] R. G. Jones, R. L. Williams, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1967**, *A* *23*, 15–24.
- [98] G. C. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, C. Näther, F. Tuczek, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385–402.
- [99] C. J. Weiss, J. D. Egbert, S. T. Chen, M. L. Helm, R. M. Bullock, M. T. Mock, *Organometallics* **2014**, *33*, 2189–2200.
- [100] Whitesid.Gm, C. P. Casey, J. K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1379.
- [101] S. A. Gentschow, S. W. Kohl, W. Bauer, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 238–250.
- [102] H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2007–2012.
- [103] R. Römer, G. Stephan, C. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3258–3263.
- [104] R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229–3236.
- [105] L. Pietsch, B.; Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 195–203.
- [106] A. Grohmann, *Advances in Inorg. Chem. - Including Bioinorganic Studies Vol 56* **2004**, *56*, 179–210.
- [107] A. K. Bilakhiya, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 519–522.
- [108] C. Zimmermann, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3506–3512.
- [109] S. Schmidt, L. Omnes, F. W. Heinemann, J. Kuhnigk, C. Kruger, A. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 946–954.

- 
- [110] C. Zimmermann, W. Bauer, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 1256–1264.
- [111] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, W. Bauer, A. Grohmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4313–4320.
- [112] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, H. Weisshoff, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3901–3910.
- [113] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, W. Bauer, A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2006**, 5583–5592.
- [114] S. Takano, Y. Yano, W. Tagaki, *Chem. Lett.* **1981**, 1177–1180.
- [115] S. Tamagaki, Y. Kanamaru, M. Ueno, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 165–174.
- [116] O. Fazio, M. Gnida, W. Meyer-Klaucke, W. Frank, W. Klaui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2891–2896.
- [117] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512–1514.
- [118] A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1432–1440.
- [119] R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 79–85.
- [120] R. H. Morris, J. M. Ressler, J. F. Sawyer, *Acta Cryst. Sect. C* **1985**, *41*, 1017–1019.
- [121] M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, I. Wakiji, M. Hidai, *Organometallics* **2008**, *27*, 3947–3953.
- [122] M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, *28*, 5821–5827.
- [123] M. Yuki, T. Midorikawa, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, *28*, 4741–4746.
- [124] C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1130–1137.
- [125] H. H. Karsch, A. Appelt, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1399–1405.
- [126] J. Grobe, G. Heyer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 133–145.
-

- [127] D. D. Hopf, D. H. O'Brien, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 161–169.
- [128] J. Chatt, R. H. Crabtree, E. A. Jeffery, R. L. Richards, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1973**, 1167–1172.
- [129] K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Ise, T. Yamagata, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 203–221.
- [130] P. Remuzon, D. Bouzard, P. Dicesare, M. Essiz, J. P. Jacquet, J. R. Kiechel, B. Ledoussal, R. E. Kessler, J. Functomc, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 29–37.
- [131] J. A. Bastian, J. A. Blas de Blas, *Kinase Inhibitors*, **2007**.
- [132] B. Antelmann, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 433–441.
- [133] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 407–420.
- [134] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *Chem. Ber.-Recueil* **1997**, *130*, 1279–1294.
- [135] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, S. Cunskis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 675–692.
- [136] H. Heidel, G. Huttner, G. Helchem, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1681–1692.
- [137] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 271–274.
- [138] T. Y. Hsieh, M. C. Cheng, S. M. Peng, S. T. Liu, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1994**, 3499–3505.
- [139] P. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, **2005**.
- [140] K. Mori, M. Katsurada, *Liebigs Annalen der Chemie* **1984**, 157–161.
- [141] A.-M. Sapse, P. Von RaguÃ© Schleyer, *Lithium Chemistry-A Theoretical and Experimental Overview*, John Wiley and Sons, Inc., **1995**.
- [142] H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 4578–4585.
- [143] R. Guest, PhD thesis, **2007**.
- [144] H. Gunther, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1972**, *11*, 861.
- [145] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 102nd ed., **2007**.

- [146] M. T. Mock, A. W. Pierpont, J. D. Egbert, M. O'Hagan, S. Chen, R. M. Bullock, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. Rousseau, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4827–4839.
- [147] B. L. Haymore, M. Hughes, J. Mason, R. L. Richards, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1988**, 2935–2940.
- [148] S. Donovanmtunzi, R. L. Richards, J. Mason, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1984**, 1329–1332.
- [149] T. Tsuboi, Y. Hirano, Y. Shibata, S. Motomizu, *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 1141–1144.
- [150] K. Shiina, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9266–9267.
- [151] K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1939–1940.
- [152] M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nature Communications* **2012**, *3*.
- [153] 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.
- [154] R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8905–8909.
- [155] Q. Liao, N. Saffon-Merceron, N. Mezaillies, *Acs Catalysis* **2015**, *5*, 6902–6906.
- [156] M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5740–5748.
- [157] W. Schöniger, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1955**, *67*, 727–727.
- [158] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **2008**, *64*, 112–122.
- [159] F. Neese, *WIREs Comp. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [160] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [161] M. P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, M. Buhl, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2234–2242.
- [162] M. Buhl, C. Reimann, D. A. Pantazis, T. Bredow, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1449–1459.
- [163] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

- [164] D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [165] E. Vanlenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [166] D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [167] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [168] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [169] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [170] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [171] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [172] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [173] S. Hietkamp, T. Lebbe, G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 171–185.
- [174] M. Baacke, S. Morton, G. Johannsen, N. Weferling, O. Stelzer, *Chem. Ber.-Recueil* **1980**, *113*, 1328–1342.
- [175] E. Steininger, *Chem. Ber.-Recueil* **1963**, *96*, 3184.
- [176] K. Issleib, Weichman.H, *Chem. Ber.-Recueil* **1968**, *101*, 2197.
- [177] G. Fort, A. Mclean, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1902–1907.
- [178] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* **1987**, 742–745.
- [179] J. Mindemark, T. Bowden, *Polymer* **2011**, *52*, 5716–5722.
- [180] S. M. A. Pinto, M. A. O. Lourenco, M. J. F. Calvete, A. R. Abreu, M. T. S. Rosado, H. D. Burrows, M. M. Pereira, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7916–7918.

## Danksagung

Als Erstes möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuzek danken. Er hat mich stets auf meinem synthetischen Weg begleitet und viele neue Denkanreize geliefert. Das Thema hatte alles, was so ein Doktorarbeitsthema haben muss.

Benedikt Flöser möchte ich für seine Rechenleistung und die seines Computers bei den zahlreichen DFT-Rechnungen danken. Endlich bist du auf der richtigen Seite der Macht!

Thomas Weyrich sowie Henning Broda danke ich für die Aufnahme und Bearbeitung der ESR-Spektren.

Zahlreiche Elementaranalysen und Raman-Spektren nahmen Frau Cornelissen, Frau Pehlke und Frau Pick für mich auf. Vielen Dank hierfür.

Ich möchte nicht wissen, wie viele NMR-Spektren Jan Krahmer und Herr Peters für mich aufgenommen haben. Ohne diese Daten wäre meine Arbeit nicht möglich gewesen.

Natürlich möchte ich auch dem ganzen Arbeitskreis, speziell aber doch den Fixern, für die schönen Jahre danken, die wir gemeinsam verbringen durften. Dabei habe ich viele Leute kommen und gehen sehen und hoffe, dass man sich nie ganz aus den Augen verliert.

Marcel danke ich für seine ständige Bereitschaft, mit mir über NMR-Spektren oder sonstige chemische Dinge zu diskutieren und für die vielen Denkansätze, die er mir immer geliefert hat und für das intensive Korrekturlesen. Und natürlich auch für alles andere...

Gleiches gilt selbstverständlich auch für die beste WG der Welt und die ganzen Dinge, die nichts mit Arbeit zu tun haben! Tanzen, spielen usw...

Last but not least möchte ich auch meiner Familie für die Unterstützung danken. Ihr seid die Besten!