

**Synthese und Komplexierung mehrzähliger
Liganden mit Phospholandonoren für die
synthetische Stickstofffixierung**

Dissertation

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

vorgelegt von
Mareike Pfeil

Kiel, 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2020
Zum Druck genehmigt: 09.12.2020

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung
von Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
November 2014 bis Oktober 2020
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben. Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.

(Thomas Alva Edison)

Kurzdarstellung

Mit der Synthese des ersten Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexes in den 1960er Jahren wurde der Grundstein für das Forschungsgebiet der synthetischen Stickstofffixierung gelegt. Diese befasst sich mit der Koordination von Distickstoff an Übergangsmetallkomplexe, der oftmals daraus resultierenden Aktivierung der inerten NN-Dreifachbindung und der Umwandlung des Distickstoffs in Ammoniak. Die erste Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak an einem Übergangsmetallkomplex gelang mit einem Bis(distickstoff)-Komplex (CHATT-System). Während mit dem CHATT-System aufgrund auftretender Nebenreaktionen lediglich substöchiometrische Mengen Ammoniak generiert werden konnten, sind inzwischen eine Reihe katalytischer Systeme bekannt, wobei die vollständige mechanistische Aufklärung der Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak noch Bestandteil aktueller Forschung ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Triphosphinliganden mit achiralen Phospholanylgruppen synthetisiert, deren Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung bis dato unbekannt war. Durch den Einsatz dieser Liganden und die Verwendung phosphinbasierter Coliganden sollten Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe mit einer Pentaphosphinumgebung erhalten werden, um die im CHATT-System auftretenden Nebenreaktionen zu verhindern.

Die Synthese des Lithiumphospholanids, welches sich als geeigneter Phospholanbaustein erwies, ermöglichte die Darstellung mehrerer dreizähliger Liganden mit Phospholandonoren. Damit gelang es zum einen einen linearen tridentaten Phosphinliganden und zum anderen drei neopentylbasierte tripodale Phosphinliganden zu synthetisieren, wobei letztere sich in der Anzahl der Phospholandonoren unterschieden. Nach der Umsetzung der dreizähligen Liganden zu Molybdän(III)-Komplexen erfolgte die Reduktion dieser Komplexe im Beisein phosphinbasierter Coliganden zu den ersten Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen mit Phospholanliganden. Die Bildung von Mono(distickstoff)-Komplexen mit einer Pentaphosphinumgebung sowie die Aktivierung des N_2 -Liganden war dabei nicht nur vom eingesetzten dreizähligen Phosphinliganden, sondern auch vom Coliganden abhängig. Darüber hinaus wurden einige der synthetisierten Distickstoff-Komplexe mit einer geeigneten Säure erfolgreich zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen umgesetzt. Folglich ist der Einsatz von phospholanbasierten Distickstoff-Komplexen für eine Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak vielversprechend.

Abstract

In the 1960s the first dinitrogen transition metal complex was synthesized, which was the starting point of the research area of synthetic nitrogen fixation. This research deals with the coordination of dinitrogen to transition metal complexes, the usual resulting activation of the inert NN triple bond and the conversion of dinitrogen to ammonia. The first conversion of dinitrogen to ammonia using a transition metal complex was achieved with a bis(dinitrogen) complex (CHAT-System). However, with this system only substoichiometric quantities of ammonia could be generated due to the occurring side reactions. Today, already a number of catalytic systems are known, but not all the mechanistic details of the reduction of dinitrogen to ammonia can be explained yet.

In this thesis, triphosphine ligands with achiral phospholane groups were synthesized. In the area of nitrogen fixation, phosphine ligands with phospholane end groups were not studied previously. To prevent side reactions similar to those occurring within CHAT systems, the synthesis of molybdenum(0) mono(dinitrogen) complexes possessing a pentaphosphine environment was performed using these phosphine ligands and phosphine based coligands.

The preparation of the lithium phospholanide, which turned out to be a suitable phospholane building block, enabled the synthesis of several tridentate ligands with phospholane donors. Thereby, the synthesis of a linear tridentate ligand as well as three neopentyl-based tripodale ligands was achieved, where the latter differed in the number of phospholane groups. The tridentate ligands were converted to molybdenum(III) complexes which were subsequently reduced in the presence of phosphine coligands to the first molybdenum(0) dinitrogen complexes containing phospholane ligands. The formation of mono(dinitrogen) complexes possessing a pentaphosphine environment and the activation of the N₂ ligand was dependent on both the tridentate phosphine ligand and the coligand. In addition, some of the synthesized dinitrogen complexes were successfully converted to NNH₂ complexes using an appropriate acid. Consequently, the application of phospholane-based dinitrogen complexes is promising for the reduction of dinitrogen to ammonia.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Motivation	3
2.1. Biologische Stickstofffixierung	3
2.1.1. Struktur der Nitrogenase	4
2.1.2. Reaktionsmechanismus der Nitrogenase	6
2.2. Industrielle Stickstofffixierung	10
2.3. Synthetische Stickstofffixierung	12
2.3.1. CHATT-Zyklus	14
2.3.2. Katalytische Systeme für die N ₂ -zu-NH ₃ -Reduktion	17
2.3.3. (Katalytische) Systeme von TUCZEK <i>et al.</i>	26
2.4. Phospholanverbindungen in der Literatur	30
2.4.1. Monodentate Phospholanverbindungen	30
2.4.2. Mehrzählige Liganden mit chiralen Phospholanylgruppen	36
2.4.3. Mehrzählige Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen	45
2.5. Motivation und Aufgabenstellung	50
3. Phospholan als Baustein für mehrzählige Phosphinliganden	55
3.1. Phospholanbaustein H-PIn·BH ₃ (1)	56
3.1.1. Synthese von mehrzähligen Phospholanliganden mit dem Phospholanbaustein H-PIn·BH ₃ (1)	57
3.2. Phospholanbaustein Li-PIn (2) über die Ethylphospholanatroute	59
3.3. Phospholanbaustein Li-PIn (2) über die Diphospholendisulfidroute	70
4. Molybdänkomplexe mit dem tridentaten PPP-Liganden prPP(Ph)P-pln	75
4.1. Ligandensynthese von prPP(Ph)P-pln (3)	78
4.2. Molybdän(III)-Komplexe mit prPP(Ph)P-pln (3)	82
4.2.1. Kristallstruktur von [MoCl ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (4)	83
4.2.2. FIR-spektroskopische Untersuchung der Molybdän(III)-Komplexe [MoX ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (4), Br (5), I (6))	85

4.3.	Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit dem Liganden prPP(Ph)P-pln (3)	87
4.3.1.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (X = Br (5), I (6)) unter Einsatz des Coliganden dppm	87
4.3.2.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (6) unter Einsatz des Coliganden dmpm	95
4.3.3.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (5) un- ter Einsatz des Coliganden P MePh_2	98
4.3.4.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (5) un- ter Einsatz des Coliganden P Me_2Ph	101
4.4.	Protonierung der Distickstoff-Komplexe basierend auf prPP(Ph)P-pln (3)	106
4.4.1.	Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (7) gegen- über TfOH	106
4.4.2.	Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (8) gegen- über Säuren	113
4.5.	Zusammenfassung und Diskussion	116

5. Molybdänkomplexe mit tripodalen Phospholanliganden 119

5.1.	Tripodale PPP-Liganden mit Phospholandonoren	122
5.1.1.	Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (9)	122
5.1.2.	Synthese des tripodalen Liganden trpd-2pln (10)	127
5.1.3.	Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (11)	131
5.1.4.	Diskussion und Zusammenfassung der Ligandsynthesen von trpd-3pln (9), trpd-2pln (10) und trpd-1pln (11)	134
5.2.	Molybdän(III)-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden	137
5.2.1.	Koordination von trpd-3pln (9) an Molybdän(III)	138
5.2.2.	Koordination von trpd-2pln (10) an Molybdän(III)	139
5.2.3.	Koordination von trpd-1pln (11) an Molybdän(III)	140
5.2.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Umsetzung von tripodalen Phospholanliganden mit $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$	141
5.3.	Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden .	143
5.3.1.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (12) unter Ein- satz des Coliganden dppm (13)	143
5.3.2.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (12) unter Ein- satz des Coliganden dmpm (14)	159
5.3.3.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (15) unter Ein- satz des Coliganden dppm (13)	165
5.3.4.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (15) unter Ein- satz des Coliganden dmpm (14)	172

5.3.5.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (16) unter Einsatz des Coliganden dppm (13)	174
5.3.6.	Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (16) unter Einsatz des Coliganden dmpm (14)	179
5.4.	Protonierung der Distickstoff-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden	186
5.4.1.	Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (17a, 17b) mit HBAr_4^{F}	187
5.4.2.	Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (18) mit HBAr_4^{F} und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$	191
5.4.3.	Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (19) mit HBAr_4^{F}	192
5.4.4.	Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (20) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$	193
5.5.	Zusammenfassung und Diskussion	196

6. Zusammenfassung und Ausblick 203

7. Experimenteller Teil 213

7.1.	Methoden und Geräte	214
7.1.1.	Dünnschichtchromatographie	214
7.1.2.	Säulenchromatographie	214
7.1.3.	NMR-Spektroskopie	214
7.1.4.	Schwingungsspektroskopie	215
7.1.5.	Elementaranalyse	215
7.1.6.	Massenspektrometrie	216
7.1.7.	Einkristallstrukturanalyse	216
7.2.	Ligandsynthesen	217
7.2.1.	1-Phenylphospholan $\cdot \text{BH}_3$ (21) ^[213,312]	217
7.2.2.	H-Pln $\cdot \text{BH}_3$ (1) ^[232,237,311]	218
7.2.3.	Ethylphospholanat (22) ^[318]	219
7.2.4.	Li-Pln (2)	221
7.2.5.	Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (23) ^[333,334]	222
7.2.6.	H-Pln (24)	223
7.2.7.	Phenylphosphin (25) ^[356,357]	224
7.2.8.	Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (26) ^[316]	225
7.2.9.	prPP(Ph)P-pln $\cdot \text{BH}_3$ (27) ^[314]	226
7.2.10.	prPPHP-pln $\cdot \text{BH}_3$ (28) ^[314]	227
7.2.11.	prPP(Ph)P-pln (3)	228
7.2.12.	trpd-3pln (9)	229

7.2.13.	MeC(CH ₂ PPh ₂)(CH ₂ Cl) ₂ (29) ^[292,377,378]	230
7.2.14.	trpd-2pln (10)	231
7.2.15.	MeC(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ Cl) (30) ^[292,377,378]	233
7.2.16.	trpd-1pln (11)	234
7.3.	Synthesen der Molybdän(III)-Komplexe	236
7.3.1.	[MoCl ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (4)	236
7.3.2.	[MoBr ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (5)	237
7.3.3.	[MoI ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (6)	238
7.3.4.	[MoBr ₃ (trpd-3pln)] (12)	239
7.3.5.	Versuch der Synthese von [MoI ₃ (trpd-3pln)] (31)	240
7.3.6.	[MoI ₃ (trpd-2pln)] (15)	240
7.3.7.	Versuch der Synthese von [MoCl ₃ (trpd-1pln)] (32)	241
7.3.8.	Versuch der Synthese von [MoBr ₃ (trpd-1pln)] (33)	242
7.3.9.	[MoI ₃ (trpd-1pln)] (16)	242
7.4.	Synthese der Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe	244
7.4.1.	[Mo(N ₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (34)	244
7.4.2.	[Mo(N ₂)(prPP(Ph)P-pln)(dmpm)] (35)	245
7.4.3.	<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (prPP(Ph)P-pln)(PMePh ₂)] (7)	246
7.4.4.	[Mo(N ₂)(prPP(Ph)P-pln)(PMe ₂ Ph ₂)] (8)	248
7.4.5.	[Mo(N ₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)	250
7.4.6.	Versuch der Synthese von [Mo(N ₂)(trpd-3pln)(dmpm)] (36)	251
7.4.7.	[Mo(N ₂)(trpd-2pln)(dppm)] (19)	252
7.4.8.	Versuch der Synthese von [Mo(N ₂)(trpd-2pln)(dmpm)] (37)	254
7.4.9.	[Mo(N ₂)(trpd-1pln)(dppm)] (18)	254
7.4.10.	[Mo(N ₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (17)	256

Abkürzungsverzeichnis **259**

Literatur **263**

A. Anhang **279**

A.1.	Kristallographischer Anhang	279
A.1.1.	[MoCl ₃ (prPP(Ph)P-pln)] (4)	279
A.1.2.	[Mo(N ₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)	285
A.1.3.	[Mo(trpd-3pln) ₂] (38)	301
A.2.	Publikationen und Tagungsbeiträge	313
A.2.1.	Publikationen	313
A.2.2.	Tagungsbeiträge	313

1. Einleitung

Stickstoff gehört zu den wichtigsten chemischen Grundbausteinen der Natur. In gebundener Form kommt er in vielen organischen Verbindungen vor. Als Bestandteil von Aminosäuren, aus denen Proteine und Enzyme aufgebaut sind, und von den Nucleobasen der Desoxyribonucleinsäure (DNS) sowie Ribonucleinsäure (RNS) ist Stickstoff für das Leben essentiell.^[1-3] Des Weiteren sind in der Natur eine Reihe von Komplexverbindungen mit stickstoffhaltigen Liganden, wie Chlorophyll oder Häm, vorzufinden.^[3,4]

Die Atmosphäre ist ein großes Stickstoffreservoir, dessen Hauptbestandteil mit 78 % molekularer Stickstoff (N_2) ist.^[5] Jedoch ist molekularer Stickstoff durch seine inerte NN-Dreifachbindung, die mit $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine der größten Dissoziationsenergien aufweist,^[5,6] lediglich für wenige Organismen verstoffwechselbar.^[2-4,7] Diese Organismen enthalten das Enzym Nitrogenase, aufgrund dessen sie in der Lage sind, Distickstoff in die bioverfügbare Form Ammoniak (NH_3) umzuwandeln. Dieser Prozess wird als biologische Stickstofffixierung bezeichnet.^[3,4,7,8] Die meisten Organismen sind hingegen auf bioverfügbare Verbindungen, wie Ammoniak beziehungsweise Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) oder organisch gebundenen Stickstoff aus der Umgebung, für ihren Stoffwechsel angewiesen.^[1-3]

Das mittels biologischer Stickstofffixierung erhaltene NH_3 stellt einen wichtigen Bestandteil des globalen Stickstoffkreislaufes dar. Aerobe Organismen können Ammoniak beziehungsweise das Ammonium in weitere Stickstoffverbindungen umwandeln.^[3,9] Ein grundlegender Vorgang ist dabei die Nitrifikation, bei der Ammonium durch nitrifizierende Bakterien mehrstufig bis zum Nitrat, das zu den wichtigsten Stickstoffquellen für viele Pflanzen gehört, oxidiert wird.^[2,5,10] Im ersten Schritt der Nitrifikation erfolgt die Umwandlung des Ammoniums zu Hydroxylamin (NH_2OH) mithilfe von Organismen, die das Enzym Ammoniummonooxygenase besitzen.^[2] Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass das Hydroxylamin anschließend direkt in Nitrit (NO_2^-) umgewandelt wird.^[1] Kürzlich wurde allerdings herausgefunden, dass das Produkt der Hydroxylamin-oxidoreduktase katalysierten Oxidation von Hydroxylamin Stickstoffmonoxid (NO) ist. Durch welches Enzym die Oxidation von NO zu NO_2^- katalysiert wird, ist bisher nicht bekannt.^[2,10] Nitrifizierende Bakterien, die das Enzym Nitritoxidoreduktase besitzen, wandeln im letzten Schritt Nitrit in Nitrat um. Bei der Nitrifikation entsteht als Nebenprodukt zudem Lachgas (Distickstoffoxid, N_2O) und Distickstoff (N_2).^[2,5,10] Neben der

Nitrifikation sind sogenannte Comammox-Bakterien dazu befähigt, Ammonium direkt in Nitrat umzuwandeln, welches zu den wichtigsten Stickstoffquellen für viele Pflanzen gehört.^[2,10] Die von anaeroben Bakterien katalysierte Denitrifikation beschreibt die schrittweise Reduktion von Nitrat über Nitrit, Stickstoffmonoxid und Lachgas zu Distickstoff, wobei jeder Reduktionsschritt durch unterschiedliche Bakterien beziehungsweise Enzyme katalysiert wird. Außerdem kann Nitrit von einigen Organismen auch direkt zu Ammoniak beziehungsweise Ammonium reduziert werden.^[2,10]

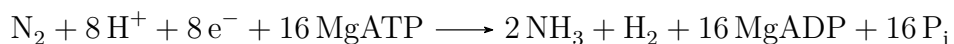
Aufgrund der immer weiter ansteigenden Weltbevölkerung nimmt der Bedarf an Lebensmitteln weiter zu. Die dadurch resultierende intensivere Landwirtschaft führt dazu, dass die Böden immer stickstoffärmer werden. Zusätzlich zu dieser Stickstoffentnahme, verlieren die Böden infolge der Denitrifikation aufgrund der Umwandlung zu N_2O und N_2 sowie der Nitrifikation wegen der Nebenproduktbildung von N_2O und N_2 stickstoffhaltige Verbindungen. Die biologische Stickstofffixierung kann den resultierenden Stickstoffverlust im Boden nicht mehr ausgleichen, weshalb der Einsatz stickstoffhaltiger Düngemittel unabdingbar ist.^[2,5,11,12] Für die Produktion von Düngemitteln wird wiederum Ammoniak benötigt,^[5,11,12] der technisch aus den Elementen Distickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) mittels des Haber-Bosch-Verfahrens erhalten wird (technische Stickstofffixierung).^[5]

Darüber hinaus werden im Forschungsbereich der synthetischen Stickstofffixierung Systeme entwickelt, mit denen Distickstoff (katalytisch) zu Ammoniak reduziert werden kann. Mit der Koordination von Distickstoff an Übergangsmetallkomplexen kann die NN-Dreifachbindung aktiviert werden, wodurch unter Zugabe von Protonen und Elektronen eine Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak ermöglicht wird.^[8,13-16]

2. Wissenschaftlicher Hintergrund und Motivation

2.1. Biologische Stickstofffixierung

In der Natur können nur wenige Organismen, die das Enzym Nitrogenase enthalten, den inerten Distickstoff (N_2) aus der Luft in die bioverfügbare Form Ammoniak (NH_3) umwandeln. Dies geschieht im optimalen Fall gemäß folgender Reaktionsgleichung:^[17-20]



Für die enzymkatalysierte N_2 -zu- NH_3 -Reduktion, die unter ambienten Bedingungen stattfindet, werden acht Protonen und Elektronen benötigt. Als Energielieferant dienen hierbei 16 Äquivalente MgATP, die während der Katalyse zu MgADP und Phosphat (P_i) hydrolysiert werden. Zudem entsteht bei der Reduktion neben zwei Äquivalenten Ammoniak auch ein Äquivalent Wasserstoff (H_2) als Nebenprodukt.^[8,17-19]

Zu den Organismen, die zu dieser bemerkenswerten Reaktion befähigt sind und Diazotrophe genannt werden, gehören bestimmte Arten von Bakterien, aber auch von Archaeen. Dabei wird zwischen frei lebenden (fakultativ) aeroben Organismen (beispielsweise *Azotobacter* oder Cyanobakterien wie *Anabaena*), frei lebenden anaeroben Organismen (zum Beispiel *Clostridium* oder *Rhodobacter*) und in Symbiose lebende Organismen (zum Beispiel *Rhizobium*) unterschieden.^[3,20] Die Gattung der *Rhizobien*, auch Knöllchenbakterien genannt, kann mit Leguminosen (Hülsenfrüchte) eine Symbiose eingehen. Dafür infizieren diese Bakterien die Wurzeln der Leguminosen. Solch eine Infektion ist anhand einer Wurzelknöllchenbildung zu erkennen. Leguminosen, die in Symbiose mit Knöllchenbakterien leben, können sogar auf ungedüngten, stickstoffarmen Böden gut wachsen.^[3]

Da durch Sauerstoff eine irreversible Hemmung der Nitrogenase stattfindet, haben die (fakultativ) aeroben Organismen Strategien entwickelt, sich beziehungsweise deren Enzym Nitrogenase vor Sauerstoff zu schützen.^[3,20] *Azotobacter*-Bakterien bilden beispielsweise zum Schutz der Nitrogenase vor Sauerstoff Kapseln oder Schleimschichten aus.^[3]

2.1.1. Struktur der Nitrogenase

Es sind drei unterschiedliche Formen des Enzyms Nitrogenase bekannt. Die am häufigsten vorkommende Form ist die Molybdän-Eisen-Nitrogenase (MoFe-Nitrogenase).^[3,21] Diese ist aus zwei unterschiedlichen Metalloproteinen, dem Eisen-Protein (Fe-Protein) und dem Molybdän-Eisen-Protein (MoFe-Protein), die unterschiedliche Metallocluster enthalten, aufgebaut (Abb. 2.1).^[3,13,19,22–26]

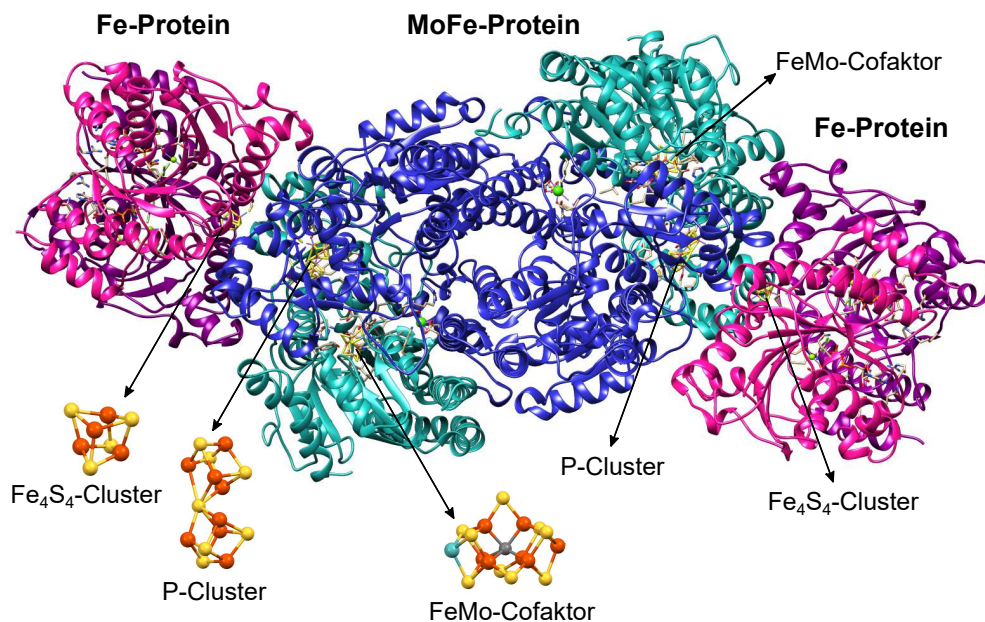


Abb. 2.1.: Struktur des Enzyms Nitrogenase, die aus dem MoFe-Protein (hellblau: α -Untereinheiten und dunkelblau: β -Untereinheiten) und dem Fe-Protein (pink und lila: γ -Untereinheiten) zusammengesetzt ist. Des Weiteren sind die enthaltenen Metallocluster (Fe₄S₄-Cluster, P-Cluster und FeMo-Cofaktor) vergrößert dargestellt.^[8] Die Abbildung wurde mit dem Programm UCSF Chimera 1.14 erstellt.^[27] Dafür wurden sowohl für die Nitrogenase als auch für die Vergrößerungen des Fe₄S₄- und des P-Clusters das PDB-File 1N2C verwendet.^[28] Für die Vergrößerung des FeMo-Cofaktors wurde hingegen das PDB-File 3U7Q benutzt.^[29]

Das MoFe-Protein, welches auch als Dinitrogenase bezeichnet wird, besteht aus α - und β -Untereinheiten, die ein $\alpha_2\beta_2$ -Heterotetramer bilden (Abb. 2.1, hell- und dunkelblau). In den beiden α -Untereinheiten (Abb. 2.1, hellblau) ist jeweils ein aktives Zentrum für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak, der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMo-Cofaktor), der auch M-Cluster genannt wird, lokalisiert. Darüber hinaus enthält das MoFe-Protein zwei sogenannte P-Cluster mit der Zusammensetzung Fe₃S₇, die jeweils eine α - und eine β -Untereinheit miteinander verbinden (Abb. 2.1). Die P-Cluster spielen für die Elektronenübertragung eine entscheidende Rolle (s. u.).^[8,13,18]

Beim FeMo-Cofaktor handelt es sich um einen Metallocluster mit der Zusammensetzung MoFe₇S₉C · Homocitrat (Abb. 2.2). Die erste Kristallstruktur des FeMo-Cofaktors wurde 1992 von KIM und REES publiziert.^[19,24] Sie konnten zeigen, dass der FeMo-Cofaktor aus zwei Metalloclustern, einem Fe₃MoS₃- und einem Fe₄S₃-Cluster, die über zwei Schwe-

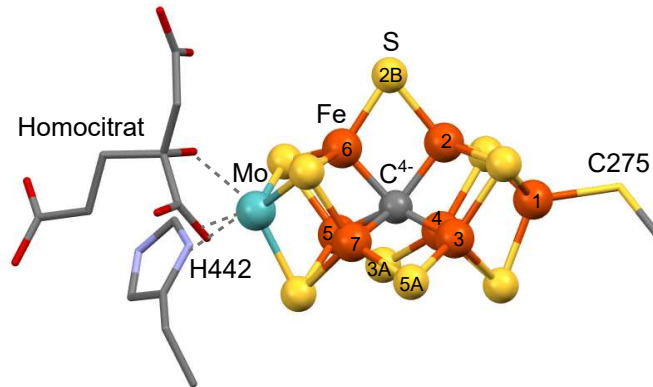


Abb. 2.2.: Eisen-Molybdän-Cofaktor (PDB-File 3U7Q) des Enzyms MoFe-Nitrogenase, welcher die Zusammensetzung $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C} \cdot \text{Homocitrat}$ aufweist und an dem die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak stattfindet. Zudem sind der Histidin- (H442) und der Cysteinrest (C275), worüber die Verknüpfung zum MoFe-Protein erfolgt, dargestellt. Molybdän: türkis, Eisen: orange, Schwefel: gelb, Kohlenstoff: grau, Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau.^[29,30]

felatome und einem weiteren Atom Y verbunden sind, aufgebaut ist. Aufgrund einer verbesserten Auflösung und weiteren Untersuchungen konnten weitere Kristallstrukturen des FeMo-Cofaktors erhalten werden.^[31–34] Diese zeigten zum einen, dass es sich beim dritten verbrückenden Atom Y ebenfalls um ein Schwefelatom handelt. Zum anderen wurde entdeckt, dass im Zentrum des FeMo-Cofaktors ein weiteres Atom lokalisiert ist, welches von sechs Eisenatomen umgeben ist. Im Jahr 2011 wiesen SPATZAL *et al.* und LANCASTER *et al.* mittels hochauflöster Einkristallstrukturanalyse, XES (x-ray emission spectroscopy) und ESEEM (electron spin echo envelope modulation) nach, dass es sich dabei um ein carbidisches Kohlenstoffatom (C^{4-}) handelt.^[29,30] Außerdem koordiniert an dem Molybdänatom des FeMo-Cofaktors noch ein Homocitrat. Die Verknüpfung des FeMo-Cofaktors mit dem MoFe-Protein erfolgt über eine Bindung des Molybdäns zu einem Histidinrest des Proteins sowie über eine Bindung des endständigen Eisenatoms zu einem Cysteinrest des Proteins (Abb. 2.2).^[19,24] Neben der Struktur sind auch die elektronischen Eigenschaften des Eisen-Molybdän-Cofaktors und damit die Oxidationsstufen der Eisenatome und des Molybdänatoms von Interesse. Während Eisen in den Oxidationsstufen +II und +III vorkommt, wurde lange davon ausgegangen, dass das Molybdänatom die Oxidationsstufe +IV aufweist.^[35–37] BJORNSSON *et al.* postulierten allerdings im Jahr 2014, dass es sich um ein Molybdän(III)-Zentrum handelt, welches mit den Eisenatomen im FeMo-Cofaktor koppelt.^[38]

Jedes der beiden Fe-Proteine, auch Dinitrogenasereduktase genannt, ist ein γ_2 -Homodimer (Abb. 2.1, pink und lila). Die beiden identischen γ -Untereinheiten sind hierbei durch einen Fe_4S_4 -Cluster verknüpft (Abb. 2.1). Darüber hinaus weist jede γ -Untereinheit eine MgATP-Bindungsstelle auf. Jeweils ein Fe-Protein dient als Einelektronenlieferant für je eine aktive $\alpha\beta$ -Einheit des MoFe-Proteins. Der Elektronenübertrag erfolgt dabei über den Fe_4S_4 -Cluster.^[8,13,18,39]

Einige Diazotrophe können bei Molybdänmangel die alternativen, aber weniger effizienten VFe- und FeFe-Nitrogenasen, die kein Molybdän enthalten, bilden.^[3,20,40,41] Bei der FeFe-Nitrogenase enthält der Cofaktor als Metallatome lediglich Eisen (Fe).^[3,40,42] In der VFe-Nitrogenase liegt indes anstelle eines Molybdänatoms Vanadium (V) vor.^[40,43] Im Jahr 2017 veröffentlichten SIPPEL und EINSLE eine aktualisierte Struktur des FeV-Cofaktors. Prinzipiell ist der FeV-Cofaktor analog zum FeMo-Cofaktor aufgebaut und unterscheidet sich in den Bindungslängen sowie der allgemeinen Geometrie nur geringfügig. Allerdings werden im FeV-Cofaktor die Eisenatome Fe4 und Fe5 nicht durch ein Schwefelatom wie im FeMo-Cofaktor verbrückt (vgl. Abb. 2.2), sondern vermutlich über einen Carbonatliganden.^[44]

2.1.2. Reaktionsmechanismus der Nitrogenase

Zur Aufklärung des Mechanismus der N_2 -zu- NH_3 -Reduktion der Nitrogenase wurden bereits in den 1970er und 1980er Jahren kinetische Studien durchgeführt.^[18,39,45] Das in dieser Zeit aufgestellte kinetische THORNELEY-LOWE-Modell für den Katalysezyklus der Nitrogenase stimmt größtenteils mit dem aktuellen Kenntnisstand des Mechanismus überein. Dieses Modell wird aber immer wieder um weitere Details erweitert. Der genaue Mechanismus ist bis heute jedoch nicht vollständig aufgeklärt.^[8,18,45-51]

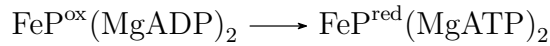
Die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion basiert auf der Interaktion eines Fe-Proteins mit einer $\alpha\beta$ -Einheit des MoFe-Proteins. Prinzipiell kann in beiden $\alpha\beta$ -Einheiten die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion am jeweiligen aktiven Zentrum stattfinden.^[8,18,45] Im Folgenden wird der Mechanismus jedoch lediglich bezüglich einer $\alpha\beta$ -Einheit des MoFe-Proteins vorgestellt.

Das Fe-Protein erhält die für die Reduktion benötigten Elektronen von den Elektronentransferproteinen Flavodoxin oder Ferredoxin. In Einelektronenschritten erfolgt anschließend die Übertragung der Elektronen über den Fe_4S_4 -Cluster auf das MoFe-Protein, an dessen aktiven Zentrum, dem FeMo-Cofaktor, die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak stattfindet.^[18,45,46] Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Elektronenübertragung innerhalb der Nitrogenase über einen sogenannten *deficit spending*-Mechanismus erfolgt.^[52] Dabei wird zunächst vom P-Cluster ein Elektron auf den FeMo-Cofaktor übertragen. Dieser Schritt wird durch eine unbekannte Konformationsänderung hervorgerufen. Erst danach werden Elektronen vom Fe_4S_4 -Cluster des Fe-Proteins auf den oxidierten P-Cluster übertragen (*backfill*-Elektronentransfer).^[52]

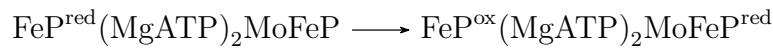
Der Mechanismus der Nitrogenase lässt sich in zwei miteinander gekoppelte Zyklen, dem Fe-Protein- und dem MoFe-Protein-Zyklus, unterteilen.^[8,18,45-51] Die beiden grundlegenden Zyklen werden im Folgenden beschrieben.

Fe-Protein-Zyklus

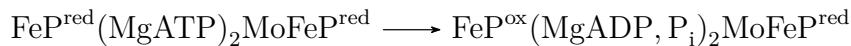
Das Fe-Protein, welches in der oxidierten Form $\text{FeP}^{\text{ox}}(\text{MgADP})_2$ vorliegt, wird durch Ferredoxin oder Flavodoxin reduziert und die beiden MgADP-Moleküle werden durch MgATP-Moleküle ausgetauscht, sodass sich der reduzierte Zustand $\text{FeP}^{\text{red}}(\text{MgATP})_2$ des Fe-Proteins mit zwei gebundenen ATP-Molekülen bildet:^[8,18,45,46]



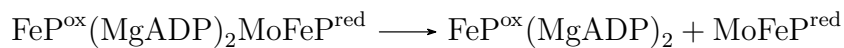
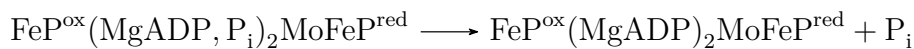
Aus der Substitution der MgADP-Moleküle resultiert zudem eine Konformationsänderung des Fe-Proteins.^[51,53] Nach der anschließenden Komplexbildung beider Proteine ($\text{FeP}^{\text{red}}(\text{MgATP})_2\text{MoFeP}$) kommt es zur Übertragung eines Elektrons vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein:^[8,18,45,46]



Im Anschluss wird das MgATP zu MgADP unter Phosphatbspaltung (P_i) hydrolysiert und der Zustand $\text{FeP}^{\text{ox}}(\text{MgADP}, \text{P}_i)_2\text{MoFeP}^{\text{red}}$ entsteht:



Lange Zeit war nicht bekannt, ob die Elektronenübertragung vom Fe- auf das MoFe-Protein oder die Hydrolyse des MgATPs zuerst stattfindet.^[18,45,46] Im Jahr 2013 konnten DUVAL *et al.* beweisen, dass die Elektronenübertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein vor der Hydrolyse des MgATPs erfolgt.^[47] Die Hydrolyse des MgATPs treibt womöglich die Dissoziation des Fe-Proteins (s. u.) an, die nach der Freisetzung des abgespaltenen Phosphats P_i vonstattengeht:^[18,45–47]



Unter Erhalt des Fe-Proteins der Form $\text{FeP}^{\text{ox}}(\text{MgADP})_2$ kann der Fe-Protein-Zyklus erneut beginnen. Zunächst wurde angenommen, dass es sich bei der Dissoziation der beiden Proteine um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt.^[8] Dem widersprechend präsentierten YANG *et al.* Ergebnisse, die die Freisetzung von P_i als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklären.^[49,50,54] Da bei jedem Durchlauf des Fe-Protein-Zyklus lediglich ein Elektron auf das MoFe-Protein übertragen werden kann, muss dieser für die Reduktion von einem Molekül Distickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak sowie einem Molekül Wasserstoff achtmal durchlaufen werden.^[18,46,54]

MoFe-Protein-Zyklus

Im MoFe-Protein-Zyklus nach THORNELEY und LOWE werden die acht Zustände E_0 (*resting state*) bis E_7 durchlaufen (Abb. 2.3). Der Index n des Zustandes E_n gibt die Anzahl der übertragenen Elektronen an.^[18,45,55] Die Bindung des Substrats N_2 , die mit der Abspaltung von H_2 einhergeht, findet vermutlich im E_4 -Zustand statt, wobei eine Substratbindung im E_3 -Zustand ebenfalls denkbar ist (Abb. 2.3). Bis zur Substratbindung werden die Elektronen in Form von verbrückenden Hydriden (Fe-H-Fe) im FeMo-Co-faktor akkumuliert.^[8,13,17,45,48,56-60] Im Fall des sogenannten Janus-Intermediats (E_4H_4), einem Schlüsselintermediat des MoFe-Protein-Zyklus, liegen zwei verbrückende Hydride vor. Zudem weist dieses Intermediat zwei protonierte Schwefelatome auf.^[13,48,56,59,61,62]

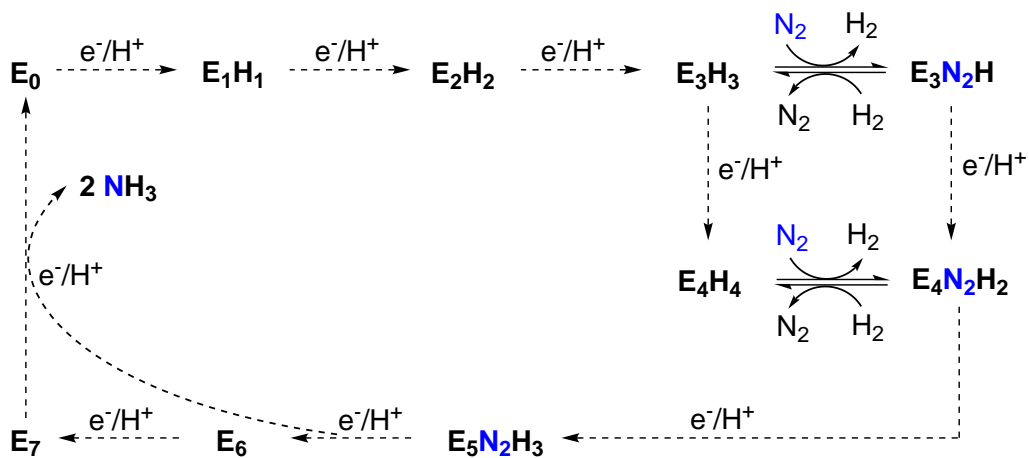


Abb. 2.3.: MoFe-Protein-Zyklus der Nitrogenase zur Umwandlung von Distickstoff (N_2) in Ammoniak (NH_3) nach THORNELEY und LOWE.^[18,45,55]

Nach der Bindung von Distickstoff unter Freisetzung von Diwasserstoff wird für die Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak unter Durchlauf der weiteren Zustände E_n im THORNELEY-LOWE-Modell (Abb. 2.3) ein *distaler* oder ein *alternierender* Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Abb. 2.4).^[48,55,63] Beim *distalen* Reaktionsmechanismus erfolgt die Protonierung zunächst am β -N-Atom und der NN-Bindungsbruch findet nach der dritten Protonierung unter Erhalt eines Nitrido-Komplexes statt. Hingegen wird beim *alternierenden* Mechanismus das α - und das β -N-Atom abwechselnd protoniert. Erst nach dem fünften Protonierungsschritt kommt es zum NN-Bindungsbruch und Ammoniak wird abgespalten (Abb. 2.4).^[13,48,63]

Nach welchem dieser beiden Reaktionspfade die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak in der Nitrogenase abläuft, wird weiterhin diskutiert. Für den *alternierenden* Reaktionsmechanismus spricht jedoch zum einen, dass Hydrazin (H_2NNH_2) und Diazen ($HNNH$) als Substrate für die Nitrogenase agieren können. Zum anderen konnte bei einigen Untersuchungen die Freisetzung von Hydrazin und Diazen nachgewiesen werden.^[18,45,55,60,64]

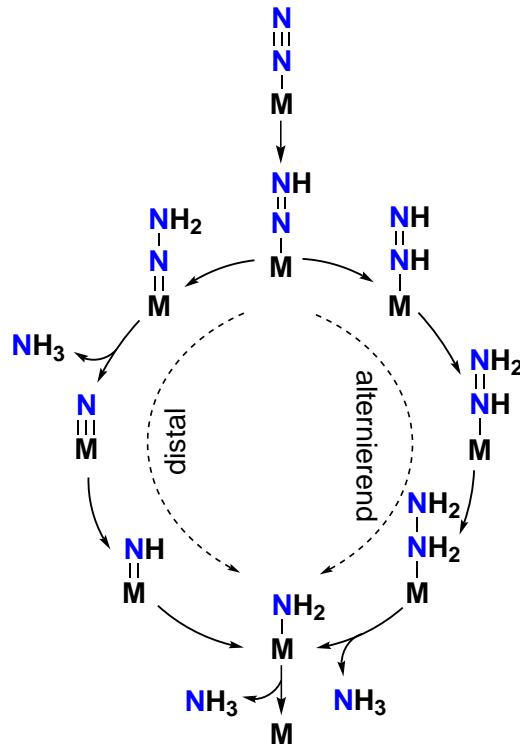


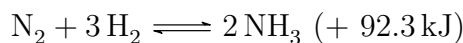
Abb. 2.4.: Vereinfachte Darstellung des *distalen* und *alternierenden* Mechanismus für die Umwandlung des koordinierten Distickstoffs zu Ammoniak.^[55]

Während schon theoretische Untersuchungen auf die Bindung von Distickstoff an ein Eisenatom im FeMo-Cofaktor hinwiesen,^[65–67] wurden im Jahr 2012 spektroskopische Ergebnisse präsentiert, die auf eine Koordination des N₂-Liganden an einem Eisenatom des FeMo-Cofaktor hindeuten.^[68] Dies wurde durch eine Kristallstruktur des MoFe-Proteins der CO-gehemmten Nitrogenase bestätigt.^[69] In dieser Struktur ist die Substitution des Schwefelatoms S2B durch ein CO-Molekül, welches, wie zuvor das S2B-Atom, das Fe2- und Fe6-Atom verbrückt, zu erkennen (Atomnummerierung des FeMo-Cofaktors vgl. Abb. 2.2).^[69] Im Jahr 2018 stellten SIPPEN *et al.* strukturelle Untersuchungen der VFe-Nitrogenase vor.^[60] Sie charakterisierten ein Intermediat des Katalysezyklus, bei dem wahrscheinlich ein protoniertes Stickstoffatom das Fe2- und das Fe6-Atom verbrückt. Dafür wurde wiederum das Schwefelatom S2B (vgl. Abb. 2.2) substituiert. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um das E₆- oder E₇-Intermediat des MoFe-Protein-Zyklus nach THORNEYLEY und LOWE handelt.^[60] Kürzlich veröffentlichten KANG *et al.* eine Kristallstruktur des MoFe-Proteins, bei dem in den FeMo-Cofaktoren beider α -Untereinheiten unterschiedliche Distickstoff-Spezies lokalisiert sind.^[70] In der einen α -Untereinheit hat ein N₂-Ligand das Schwefelatom S2B (vgl. Abb. 2.2) ersetzt und verbrückt das Fe2- und das Fe6-Atom ($\mu_{1,2}$ -Verbrückung). Interessanterweise wurden im FeMo-Cofaktor der zweiten α -Untereinheit zwei weitere N₂-Moleküle lokalisiert, die die Schwefelatome S3A und S5A substituiert haben und zum einen das Fe4- sowie das Fe5-Atom und zum anderen das Fe3- sowie das Fe7-Atom verbrücken

($\mu_{1,1}$ -Verbrückung). Das nicht-verbrückende N-Atom des N_2 -Liganden ist dabei vom FeMo-Cofaktor abgewandt.^[70] All diese Ergebnisse bekräftigen die Annahme, dass die Bindung des Substrats N_2 an Eisen und nicht an Molybdän stattfindet. Die Substitution der Schwefelatome zeigt obendrein auf, wie flexibel der FeMo-Cofaktor ist.^[69,70] Allerdings wird deutlich, dass zur Aufklärung des genauen Mechanismus noch weitere Untersuchungen erfolgen müssen.

2.2. Industrielle Stickstoffixierung

Die industrielle Ammoniaksynthese erfolgt aus den Elementen Distickstoff (N_2) und Diwasserstoff (H_2) nahezu ausschließlich mit dem Haber-Bosch-Verfahren.^[5] Anfang der 1900er Jahre untersuchte F. HABER das zugehörige chemische Gleichgewicht



und präsentierte ein Verfahren zur Ammoniakdarstellung aus den Elementen im Labormaßstab.^[5,71-73] Im Jahr 1918 wurde er dafür mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[74] Für die ursprüngliche von F. HABER entwickelte Ammoniaksynthese wurde ein Osmiumkatalysator verwendet.^[5,73] Später wurde dieser kostspielige Katalysator durch einen promotierten Eisenkatalysator ersetzt (s. u.), welcher von A. MITTASCH optimiert wurde.^[5,75] Großtechnisch wurde die Ammoniaksynthese von C. BOSCH umgesetzt.^[5] Zusammen mit F. BERGIUS verbesserte er das chemische Hochdruckverfahren und beide erhielten für ihre Leistungen 1931 den Nobelpreis für Chemie.^[76]

Für die Katalyse wird zunächst eine Katalysatorvorstufe durch das Zusammenschmelzen von Magnetit (Fe_3O_4) mit einigen Promotoren (Al_2O_3 , K_2O , MgO und CaO) hergestellt. Durch die anschließende Reduktion mittels Wasserstoff bei einer Temperatur von circa $400^\circ C$ wird die Katalysatorvorstufe in kristallines Eisen (α -Eisen), der eigentlichen katalytischen Spezies, umgewandelt.^[5,6,77-80] Die Aktivität des Katalysators wird durch den Einsatz der Promotoren erhöht. Als strukturelle Stabilisatoren für die katalytische Spezies werden Aluminiumoxid (Al_2O_3), Calciumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO) zugesetzt.^[5,81] Kaliumoxid K_2O beeinflusst hingegen die elektronischen Eigenschaften und sorgt damit für eine beschleunigte N_2 -Reduktion.^[5,79-81]

Für die Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren werden sowohl hohe Drücke als auch hohe Temperaturen benötigt.^[5] Die Wirksamkeit des Katalysators ist erst bei einer Temperatur von circa $400^\circ C$ bis $500^\circ C$ gegeben. Des Weiteren werden hohe Temperaturen benötigt, weil bei Raumtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der N_2 -zu- NH_3 -Reduktion gegen null geht. Dies liegt an der hohen Aktivierungsbarriere, die auf die Dissoziationsenergie der inerten NN-Dreifachbindung von $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zurückgeführt wird.^[5] Bei hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht jedoch auf der

Seite der Edukte, weil es sich bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen N_2 und H_2 um eine exotherme Reaktion handelt. Da die Reaktion unter Volumenverminderung abläuft, sorgt eine Erhöhung des Druckes nach dem Prinzip von LE CHATALIER^[82] somit für eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des Produktes Ammoniak.^[5] Bei einer Temperatur von ungefähr $500^\circ C$ und einem Druck von circa 200 bar kann eine praktikable, maximale Ausbeute an Ammoniak von 17.6 % erreicht werden. Durch die Rückführung von Restgas in den Katalysekreislauf handelt es sich trotz des hohen Energieaufwandes um ein hocheffizientes Verfahren.^[5]

Für seinen Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese ausgehend von N_2 und H_2 an einem Eisenkatalysator (Abb. 2.5) wurde G. ERTL 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[83] Die Anwendung oberflächenphysikalischer Methoden ermöglichte den Nachweis von unterschiedlichen adsorbierten Stickstoffspezies an Eiseneinkristallen und an Eisenkristallen, die geringe Mengen an Kalium enthielten.^[79,80,84]

Der Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese aus den Elementen startet mit einer dissoziativen Chemisorption von Distickstoff und Diwasserstoff auf der Oberfläche des Katalysators. Hierbei konnten für den adsorbierten Stickstoff drei Zustände nachgewiesen werden (Abb. 2.5, links):^[79,80,84]

- γ -Zustand: schwach gebundenes, terminales N_2
- α -Zustand: side-on gebundenes N_2 , wobei die NN-Bindung bereits geschwächt ist ($\tilde{\nu}_{NN} = 1500 \text{ cm}^{-1}$)
- β -Zustand: vollständige Dissoziation, Bildung von atomaren Stickstoff (N_{ad})

Infolge der Chemisorption von H_2 bildet sich H_{ad} . Aufgrund der Beweglichkeit von H_{ad} kann dieses mit einem N_{ad} auf der Katalysatoroberfläche reagieren. Sukzessive wird H_{ad} addiert (Abb. 2.5, rechts) und es bildet sich vorerst ein Imid (NH_{ad}). Die weitere Anlagerung von H_{ad} führt zum Amid $NH_{2,ad}$ und letztendlich bildet sich Ammoniak $NH_{3,ad}$. Dieser desorbiert anschließend von der Oberfläche und Ammoniak wird freigesetzt (Abb. 2.5, rechts). Die dissoziative Chemisorption von N_2 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.^[5,79,80,84]

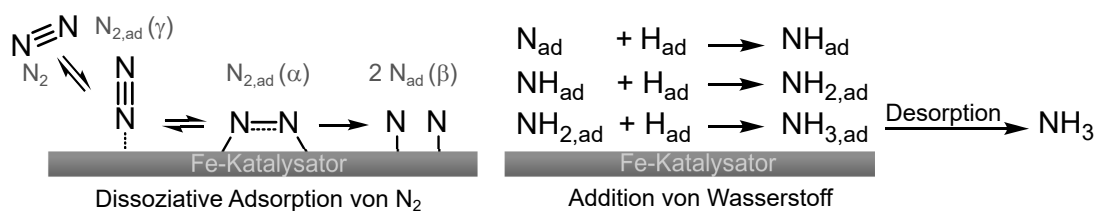


Abb. 2.5.: Mechanistischer Verlauf der Ammoniaksynthese an einem Eisenkatalysator mit dem Haber-Bosch-Verfahren aufgeklärt von G. ERTL.^[79,80,84]

Ammoniak gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien der Industrie.^[5,85,86] Von der weltweit produzierten Menge an Ammoniak werden allein 83 % (Stand 2003) für die Düngemittelproduktion benötigt.^[85] Durch den immer weiter ansteigenden Bedarf an Stickstoffdüngern, für die Ammoniak als Ausgangschemikalie benötigt wird, steigt die weltweite jährliche Produktion an Ammoniak stetig.^[5,85,86] Während 1998 noch 106 Mt^[87] produziert wurden, waren es im Jahr 2008 bereits 133 Mt.^[88] Im Jahr 2018 wurden weltweit sogar 144 Mt Ammoniak produziert.^[89] Ammoniak wird außerdem für die Produktion von Kunststoffen, Kunststofffasern, Medikamenten und Sprengstoffen benötigt.^[5,85]

2.3. Synthetische Stickstofffixierung

ALLEN und SENOFF präsentierten 1965 die Synthese und Charakterisierung des ersten isolierbaren Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexes. Durch die Umsetzung von Rutheniumtrichlorid mit Hydrazinhydrat in wässriger Lösung erhielten sie den Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , BF_4^- oder PF_6^-).^[90,91] Dessen Entdeckung ebnete den Weg für die Synthese weiterer Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe und eröffnete das Forschungsgebiet der synthetischen Stickstofffixierung. Seither ist eine Vielzahl von Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen synthetisiert worden. Eine zentrale Rolle in diesem Forschungsgebiet spielt die (katalytische) Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.3.2).

Infolge der Koordination an ein Übergangsmetall erfährt das N_2 -Molekül eine Aktivierung, welche mit einer Schwächung der NN-Dreifachbindung einhergeht und auf einer Elektronendichteumverteilung beruht. Diese Aktivierung ermöglicht die Derivatisierung des N_2 -Liganden und die Spaltung der NN-Dreifachbindung. Bei der Koordination des N_2 -Liganden kommt es zur Bildung einer σ -Hinbindung, bei der Elektronendichte von bindenden Orbitalen des N_2 -Liganden in unbesetzte d-Orbitale des Metalls mit geeigneter Symmetrie übertragen wird (Abb. 2.6, oben). Des Weiteren tritt eine π -Rückbindung auf, bei der Elektronendichte von besetzten d-Orbitalen des Metalls in die unbesetzten

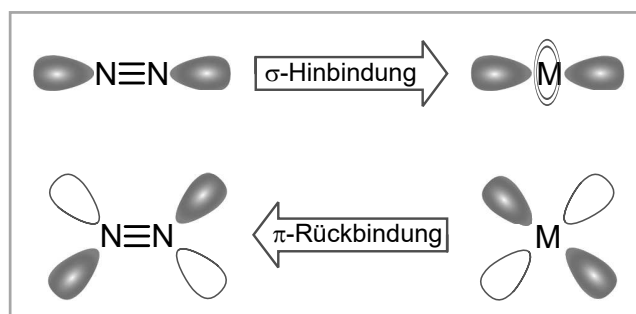


Abb. 2.6.: Für die Schwächung der NN-Dreifachbindung sind sowohl die σ -Hinbindung vom N_2 -Liganden zum Metallzentrum als auch die π -Rückbindung vom Metallzentrum zum N_2 -Liganden von Bedeutung.

antibindenden π^* -Orbitale des N_2 -Liganden verschoben wird (Abb. 2.6, unten). Hierbei tritt ein synergetischer Effekt beider Bindungsbeiträge auf.^[4,7,92,93]

Das Maß der Aktivierung kann näherungsweise mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Die Schwächung der NN-Dreifachbindung ist anhand der Verschiebung der NN-Streckschwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Distickstoff-Molekül erkenntlich.^[4,7] Während das freie Distickstoff-Molekül eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 2331 cm^{-1} aufweist,^[5] wurden beispielsweise für die von ALLEN und SENOFF synthetisierten Ruthenium(II)-Distickstoff-Komplexe, die sich durch das Gegenion X^- unterscheiden (s. o.), NN-Streckschwingungsfrequenzen im Bereich von 2170 cm^{-1} bis 2115 cm^{-1} ermittelt.^[90] Prinzipiell kann eine Aktivierung des N_2 -Liganden auch anhand von NN-Bindungslängen ermittelt werden. Durch die Aktivierung nimmt die Bindungsordnung der NN-Bindung ab, sodass der NN-Bindungsabstand im Vergleich zum molekularen Distickstoff (1.098 \AA) zunehmen sollte. Anzumerken ist hierbei, dass in der Literatur Beispiele von Distickstoff-Komplexen vorliegen, bei denen anhand von Einkristallstrukturdaten jedoch kürzere NN-Bindungsabstände als 1.098 \AA ermittelt wurden, deren Ursache nicht geklärt werden konnte.^[94–100] Das Maß der Aktivierung der NN-Dreifachbindung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, die im Folgenden genauer erläutert werden.

Der N_2 -Ligand kann auf unterschiedliche Weisen an Übergangsmetalle koordinieren (Abb. 2.7). Dabei sind vorwiegend Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe mit einer end-on terminalen Koordination des N_2 -Liganden bekannt, wie sie ebenfalls beim Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ auftritt.^[90,93,101,102] Im Gegensatz zu Komplexen mit einer end-on terminalen Koordination des N_2 -Liganden sind Komplexe mit einer side-on terminalen Koordination nahezu unbekannt. Allerdings konnte eine side-on terminale Koordination des N_2 -Liganden im Komplex $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ als lichtinduzierter metastabiler Zustand erzeugt werden.^[103] Zudem kann Distickstoff als Brückenligand fungieren. Der N_2 -Ligand kann end-on verbrückend,^[102,104–113] side-on verbrückend^[114–117] und side-on/end-on verbrückend koordinieren, wobei nur eine geringe Zahl an Kom-

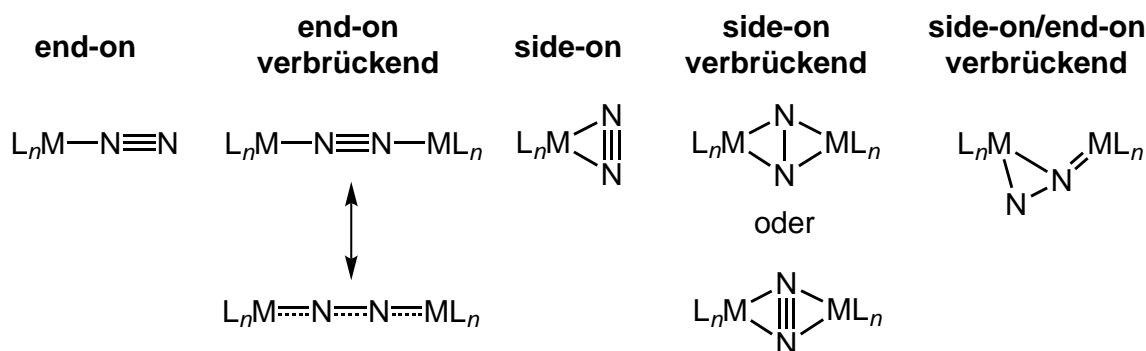


Abb. 2.7.: Mögliche Bindungsmodi des N_2 -Liganden.^[101]

plexen mit einer side-on/end-on verbrückenden Koordination des N_2 -Liganden bekannt ist.^[118–121] Der jeweilige Koordinationsmodus beeinflusst das Maß der Aktivierung. Für Distickstoff-Komplexe mit einem end-on terminal koordinierenden N_2 -Liganden kann eine schwache oder moderate Aktivierung der NN-Dreifachbindung vorliegen.^[122] Die NN-Streckschwingungsfrequenzen liegen dabei in einem Bereich von 2100 cm^{-1} bis circa 1930 cm^{-1} .^[15,122,123] Komplexe mit einem verbrückenden N_2 -Liganden weisen oftmals eine stärkere Aktivierung und dementsprechend eine geringere NN-Streckschwingungsfrequenz auf. In einigen Fällen ist der Ligand so stark aktiviert, dass es sogar zu einem NN-Bindungsbruch kommt.^[122,124]

Obendrein hängt der Grad der Aktivierung vom Metallzentrum und dessen Oxidationsstufe ab.^[15,122] Eine niedrigere Oxidationsstufe führt aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Metallzentrum und der daraus resultierenden besseren π -Rückbindung zu einer stärkeren Aktivierung des N_2 -Liganden.^[15,122,125] Allgemein nimmt die Aktivierung des N_2 -Liganden in Distickstoff-Komplexen mit frühen Übergangsmetallen als Zentralatom zu späten Übergangsmetallen ab. Dies wird mit der abnehmenden Energie der d-Orbitale, die eine geringere π -Rückbindung zur Folge hat, von links nach rechts im Periodensystem erklärt.^[4,15] Der Vergleich von äquivalenten Wolfram- mit Molybdän-Distickstoff-Komplexen demonstriert darüber hinaus, dass innerhalb einer Gruppe im Periodensystem die Aktivierung von oben nach unten zunimmt. Diese Zunahme wird auf die diffuseren d-Orbitale zurückgeführt, in denen die Elektronendichte leichter verschoben werden kann.^[4,15]

Außerdem ist die weitere Ligandenumgebung des Distickstoff-Komplexes für die Schwächung der NN-Dreifachbindung entscheidend. Insbesondere der zum Distickstoff in *trans*-Stellung koordinierende Ligand hat einen großen Einfluss auf die Aktivierung. Beispielsweise würde ein starker π -Akzeptor in *trans*-Position die Aktivierung des N_2 -Liganden herabsetzen, da Elektronendichte vom Metallzentrum abgezogen wird und somit nicht mehr für die π -Rückbindung vom Metallzentrum zum N_2 -Liganden zur Verfügung steht.^[4,15,101,125]

2.3.1. Chatt-Zyklus

Erstmalig gelang es im Jahr 1975 CHATT *et al.* mittels Übergangsmetallkomplexen Distickstoff zu Ammoniak zu reduzieren.^[126] Dafür wurden oktaedrische Bis(distickstoff)-Komplexe des Typs $[M(N_2)_2(PR_3)_4]$ ($M = Mo$ oder W , $PR_3 = PMe_2Ph$ oder $PMePh_2$) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) in Methanol oder THF umgesetzt. Ausgehend vom Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ konnte mit einer Ausbeute von 90 % Ammoniak erzeugt werden.^[126]

Darauf aufbauend präsentierten PICKETT und TALARMIN die erste zyklische Generierung von Ammoniak.^[127] Sie synthetisierten zunächst durch die Umsetzung des CHATT-

ähnlichen Komplexes $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}$) mit $p\text{-Toluolsulfonsäure}$ ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) den $\text{NNH}_2\text{-Komplex}$ $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{TsO})(\text{dppe})_2]^+$. Die elektrochemische Reduktion dieses $\text{NNH}_2\text{-Komplexes}$ an einer Quecksilberpoelektrode mit $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Protonierungsmittel unter $\text{N}_2\text{-Atmosphäre}$ führte zur Ammoniakfreisetzung unter Erhalt des Ausgangskomplexes $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$. Durch die weitere stöchiometrische Hinzugabe von $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten weitere zwei Zyklen durchlaufen werden. Nach drei Zyklen wurden 0.73 mol Ammoniak, bezogen auf den $\text{NNH}_2\text{-Komplex}$ $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{TsO})(\text{dppe})_2]^+$, erhalten.^[127,128]

Basierend auf diesen Ergebnissen und durch die Isolierung weiterer Intermediate wurde der Mechanismus für die zyklische $\text{N}_2\text{-zu-NH}_3\text{-Reduktion}$ ausgehend von einem Bis(distickstoff)-Komplex des Typs $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ oder W , $\text{diphos} = \text{dppe}$ oder depe ($1,2\text{-Bis}(\text{diethylphosphino})\text{ethan}$)) formuliert (Abb. 2.8).^[15,102,122,129-132] Im ersten Schritt des sogenannten CHATT-Zyklus (Abb. 2.8) erfolgt die Umsetzung eines Bis(distickstoff)-Komplexes (a) mit einer Brønstedt-Säure HX , die ein koordinierendes Anion (X^-) enthält. Dabei wird ein $\text{N}_2\text{-Ligand}$ protoniert und der zweite $\text{N}_2\text{-Ligand}$ wird durch die konjugierte Base X^- substituiert (b). Eine Protonierung des erhaltenen

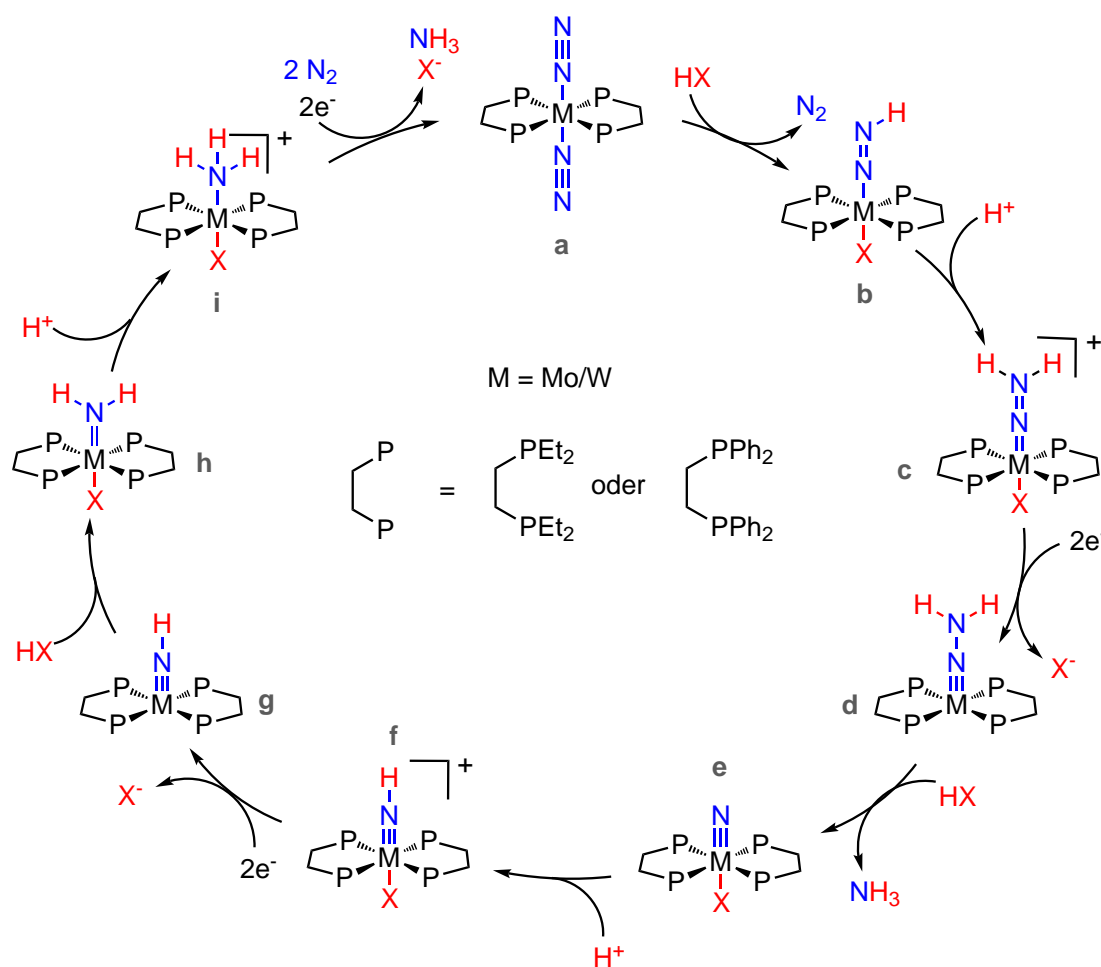


Abb. 2.8.: Schrittweise Protonierung und Reduktion im CHATT-Zyklus.^[15,122,131,132]

Diazenido-Komplexes **b** führt zum Hydrazido- beziehungsweise zum Isodiazen-Komplex **c**.¹ Nach einer Zweielektronenreduktion (**d**) und der weiteren Hinzugabe von HX kommt es zu einem NN-Bindungsbruch, Ammoniak wird freigesetzt und der Nitrido-Komplex **e** resultiert. Weitere Protonierungsschritte und eine Zweielektronenreduktion führen über die Imido-Komplexe **f** und **g** sowie einem Amido-Komplex (**h**) zum Amin-Komplex **i**. Im letzten Reaktionsschritt wird durch eine weitere Zweielektronenreduktion und die Umsetzung mit Distickstoff unter Ammoniakfreisetzung der Bis(distickstoff)-Komplex **a** zurückerhalten und der Zyklus kann von neuem beginnen.^[15,122,131,132,138]

Der CHATT-Zyklus birgt einige Nachteile, wodurch die substöchiometrische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak erklärt wird. Bei der N₂-zu-NH₃-Reduktion nach dem CHATT-Zyklus nimmt das Metallzentrum Oxidationsstufen von 0 bis +IV an. Bei hohen Oxidationsstufen, wie bei der Nitrido-Stufe **e**, kann ein Metall-Phosphin-Bindungsbruch auftreten, da mit steigender Oxidationsstufe die Wolfram- beziehungsweise Molybdän-Phosphin-Bindungsstärke abnimmt (vgl. HSAB-Konzept).^[6,139,140] Des Weiteren können zwischen den Intermediaten des CHATT-Zyklus Kreuzreaktionen auftreten, die die Effizienz der N₂-zu-NH₃-Reduktion herabsetzen. Insbesondere die Disproportionierung zweier Metall(I)-Komplexe der Form [M(N₂)X(diphos)₂] (Abb. 2.9, **j**), die im letzten Reaktionsschritt des CHATT-Zyklus (Abb. 2.8, **i** → **a**) gebildet werden, hat einen Verlust des potentiellen Katalysators **a** zur Folge. Da die Reduktion von [M(N₂)X(diphos)₂] zum Bis(distickstoff)-Komplex **a** endergonisch verläuft, tritt bevorzugt die Disproportionierung auf.^[138,141] Dabei wird einerseits der Bis(distickstoff)-Komplex **a** und andererseits der Metall(II)-Komplex [MX₂(diphos)₂] (**k**) gebildet (Abb. 2.9). Dieser Metall(II)-Komplex **k** kann weder zum Ausgangskomplex **a** noch zu anderen Zwischenstufen des CHATT-Zyklus umgesetzt werden, sodass bis zu 50 % des Katalysators in jedem Durchlauf des CHATT-Zyklus verloren gehen können.^[138,141]

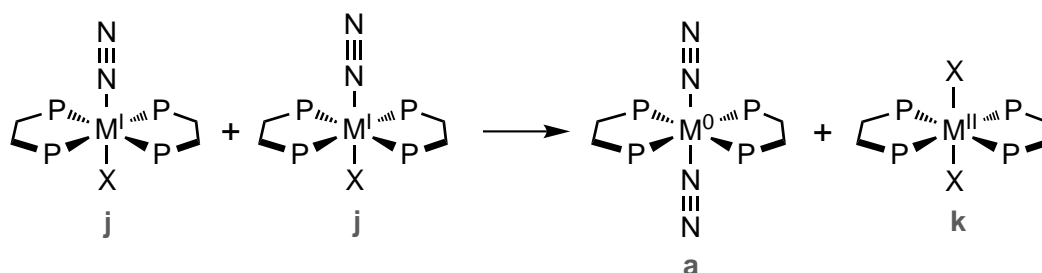


Abb. 2.9.: Im letzten Schritt des CHATT-Zyklus kann eine Disproportionierung zweier Metall(I)-Komplexe auftreten, die einen Verlust des Katalysators zur Folge hat.^[15,122,131,132]

¹Für den NNH₂-Liganden sind hier zwei Darstellungsvarianten denkbar. Der Isodiazen-Ligand weist eine NN-Doppelbindung und eine MN-Doppelbindung auf. Dabei hat das Metallzentrum M die Oxidationsstufe +II. Eine zweite Darstellungsvariante des NNH₂-Liganden ist die Hydrazido(2-)-Form. In dieser liegt eine NN-Einfachbindung sowie eine MN-Dreifachbindung vor und das Metallzentrum besitzt die Oxidationsstufe +IV.^[133-137]

Im Arbeitskreis TUCZEK wird das Ziel verfolgt, das hier beschriebene klassische CHATT-System zu verbessern und damit eine katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion zu ermöglichen. Die zugehörigen Strategien und Modellsysteme aus dem Arbeitskreis TUCZEK werden im Kapitel 2.3.3 näher erläutert.

2.3.2. Katalytische Systeme für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion

Seit der Veröffentlichung des ersten katalytischen Modellsystems für die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak von YANDULOV und SCHROCK im Jahr 2003 sind in den letzten Jahren viele weitere katalytische Systeme für diese Reaktion entwickelt worden. In diesem Kapitel wird ein Überblick über die literaturbekannten Systeme gegeben, mit denen Distickstoff katalytisch in Ammoniak umgewandelt werden kann.

Systeme von Schrock *et al.*

Das erste definierte System für eine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak wurde von YANDULOV und SCHROCK präsentiert.^[142] Ausgehend vom Molybdän(III)-Distickstoff-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ war es möglich unter ambienten Bedingungen und dem Einsatz von 2,6-Lutidiniumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ($[\text{LutH}]\text{BAr}_4^{\text{F}}$) als Protonenquelle sowie Decamethylchromocen (CrCp_2^*) als Elektronenquelle insgesamt 7.6 Äquivalente Ammoniak in vier Zyklen zu erzeugen.^[142] In dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ liegt eine trigonal-bipyramidale Koordination des sterisch anspruchsvollen Triamidoaminliganden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ vor (Abb. 2.10). Die aromatischen Hexaisopropylterphenyl-Reste (HIPT) dieses Liganden gewährleisten eine sterische Abschirmung des N_2 -Liganden, weshalb zum Beispiel die Bildung eines zweikernigen Komplexes mit einem verbrückenden N_2 -Liganden verhindert wird. Die Autoren sind der Auffassung, dass ein zweikerniger Komplex der Form $[(\text{ArN}_3\text{N})\text{Mo}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mo}(\text{ArN}_3\text{N})]$ ($\text{Ar} = \text{Arylrest}$) aufgrund seiner Stabilität für eine katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion nicht mehr geeignet wäre.^[142]

SCHROCK *et al.* gelang es, einige Intermediate des Katalysezyklus zu isolieren und zu charakterisieren (Abb. 2.10, blau markiert). Außerdem wurden mit einigen Intermediaten ebenfalls erfolgreiche Katalyseversuche durchgeführt.^[142-145] Darauf basierend wurde ein Mechanismus, der SCHROCK-Zyklus (Abb. 2.10), für die katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak bei Verwendung des Katalysators $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ postuliert.^[142,143] Anhand quantenchemischer Berechnungen konnte der SCHROCK-Zyklus, inklusive der aufgrund ihrer Reaktivität und Instabilität experimentell nicht nachweisbaren Intermediate (Abb. 2.10, schwarz markiert), bestätigt werden.^[146-150]

Im SCHROCK-Zyklus finden alternierend Protonierungs- und Einelektronenreduktionsschritte statt.^[142,143] Dabei durchläuft das Molybdänzentrum die Oxidationsstufen +III

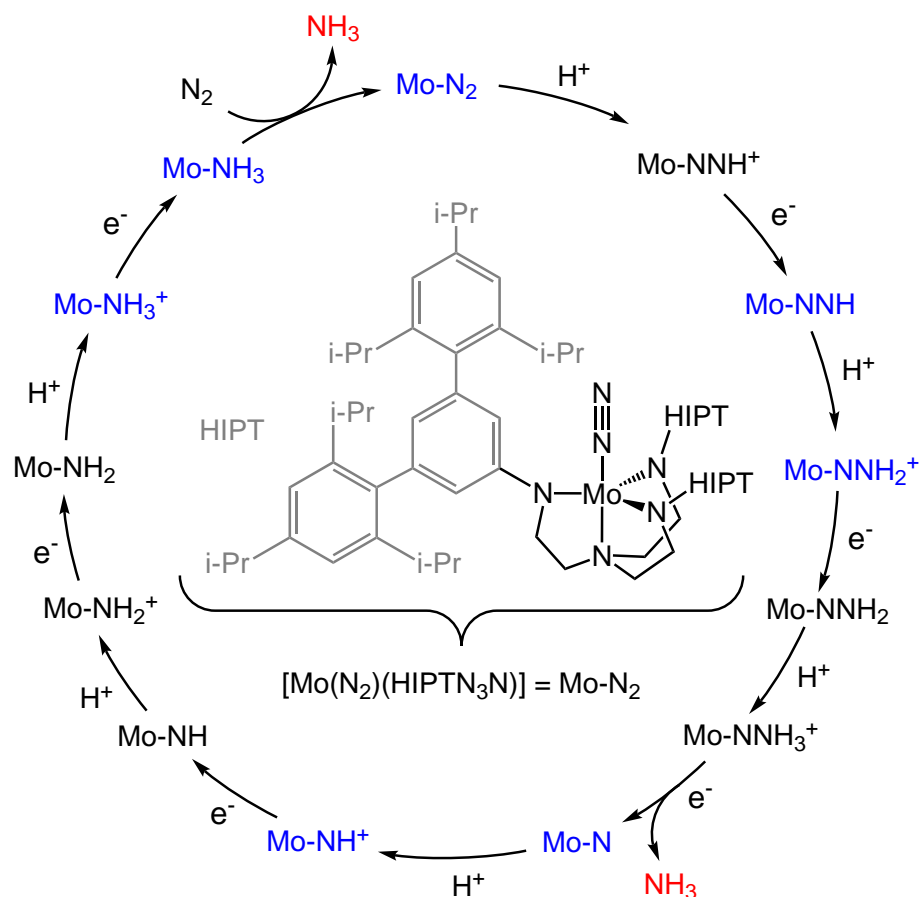


Abb. 2.10.: Im SCHROCK-Zyklus finden alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte des N_2 -Liganden statt, sodass Ammoniak katalytisch generiert wird. Die in blau dargestellten Komplexe konnten isoliert werden. Die restlichen Intermediate wurden mittels quantenchemischer Berechnungen bestätigt.^[142,143,146–150]

bis +VI. Nach drei Protonierungs- und Reduktionsschritten erfolgt der NN-Bindungsbruch. Unter Erhalt eines Nitrido-Komplexes $[MoN(HIPTN_3N)]$ wird das erste Ammoniakmolekül generiert. Weitere drei alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte führen letztendlich zum Komplex $[Mo(NH_3)(HIPTN_3N)]$. Mit der nachfolgenden Substitution des Ammoniaks durch Distickstoff wird der Katalysator $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$ zurückgewonnen.^[142,143]

Obwohl mit dem Komplex $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$ katalytisch Ammoniak generiert werden konnte, wurden maximal vier Zyklen durchlaufen. Es zeigte sich, dass die Amidstickstoffatome des Liganden $[HIPTN_3N]^{3-}$ protonierbar sind. Dies resultierte im Laufe der Katalyse in einer Dekoordination des Liganden und somit in einer Zerstörung des Katalysators.^[142,145] Die Bemühungen mittels Variationen des Ligandendesigns die Anzahl der Zyklen und die Zahl der Äquivalente an Ammoniak zu erhöhen, waren nicht erfolgreich.^[151–154] Im Jahr 2017 stellten SCHROCK *et al.* jedoch mit dem Molybdän(VI)-Nitrido-Komplex $[MoN(O^tBu)(Ar_2N_3)]$ ($Ar =$ Diisopropylphenyl) ein System vor (Abb. 2.11), welches durch den pyridinbasierten NNN-Pincerliganden eine leicht ver-

besserte katalytische Aktivität im Vergleich zum Molybdän(III)-Distickstoff-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{HIPTN}_3\text{N})]$ aufwies.^[155] Mit diesem System gelang es SCHROCK *et al.* bei Verwendung der Elektronenquelle Decamethylcobaltocen (CoCp_2^*) und der Protonenquelle $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ bis zu 10.3 Äquivalente Ammoniak zu erzeugen.^[155]

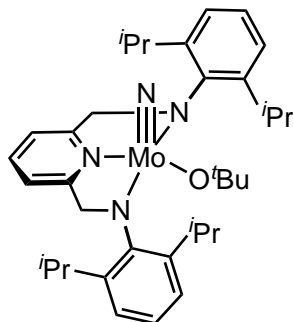


Abb. 2.11.: Mit dem Katalysator $[\text{MoN}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Ar}_2\text{N}_3)]$ konnten SCHROCK *et al.* bis zu 10.3 Äquivalente Ammoniak generieren.^[155]

Systeme von Nishibayashi *et al.*

Acht Jahre nachdem SCHROCK *et al.* das erste katalytische System für die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak veröffentlicht hatten, präsentierte die Arbeitsgruppe um NISHIBAYASHI den zweikernigen Molybdänkomplex $\{[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)\}$ (Abb. 2.12 a, $\text{R} = \text{H}$), welcher ebenfalls zur katalytischen N_2 -zu- NH_3 -Reduktion bei Raumtemperatur und Normaldruck befähigt ist.^[107] Mit diesem Komplex, der den PNP-Pincerliganden 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyridin enthält, konnten ARASHIBA *et al.* 23.2 Äquivalente Ammoniak erzeugen. Dies entspricht 11.6 Äquivalenten je Molybdänatom.^[107] Hierfür wurden 216 Äquivalente der Elektronenquelle Cobaltocen (CoCp_2) und 288 Äquivalente der Protonenquelle 2,6-Lutidiniumtrifluormethansulfonat ($[\text{LutH}]\text{OTf}$) verwendet.

Dieses binukleare System wurde in den nachfolgenden Jahren weiterentwickelt. Zum einen wurden die Phosphindonoren des PNP-Pincerliganden variiert. Die Substitution von zwei Di-*tert*-butylphosphindonoren (P^tBu_2) durch Di-1-adamantylphosphanylgruppen (PAD_2) führte zu der Generierung von 19 Äquivalenten Ammoniak (Abb. 2.12 b).^[156] Zum anderen wurden unterschiedliche Reste in 4-Position des Pyridinringes des PNP-Pincerliganden eingeführt (Abb. 2.12 a).^[157,158] Mit einer Methoxygruppe (OMe) in 4-Position erhöhte sich die Zahl der Äquivalente auf 34. Wenn zusätzlich die Menge der Protonen- und der Elektronenquelle gesteigert wurde, konnten sogar 52 Äquivalente Ammoniak generiert werden.^[157] Im Jahr 2017 veröffentlichten EIZAWA *et al.* ein weiteres molybdänbasiertes, dinukleares System. Anstelle von zwei PNP-Pincerliganden, wie im Komplex $\{[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})]_2(\mu\text{-N}_2)\}$ (Abb. 2.12 a), enthält dieser Komplex zwei PCP-Liganden, die einen benzimidazolbasierten NHC-Donor ($\text{NHC} =$

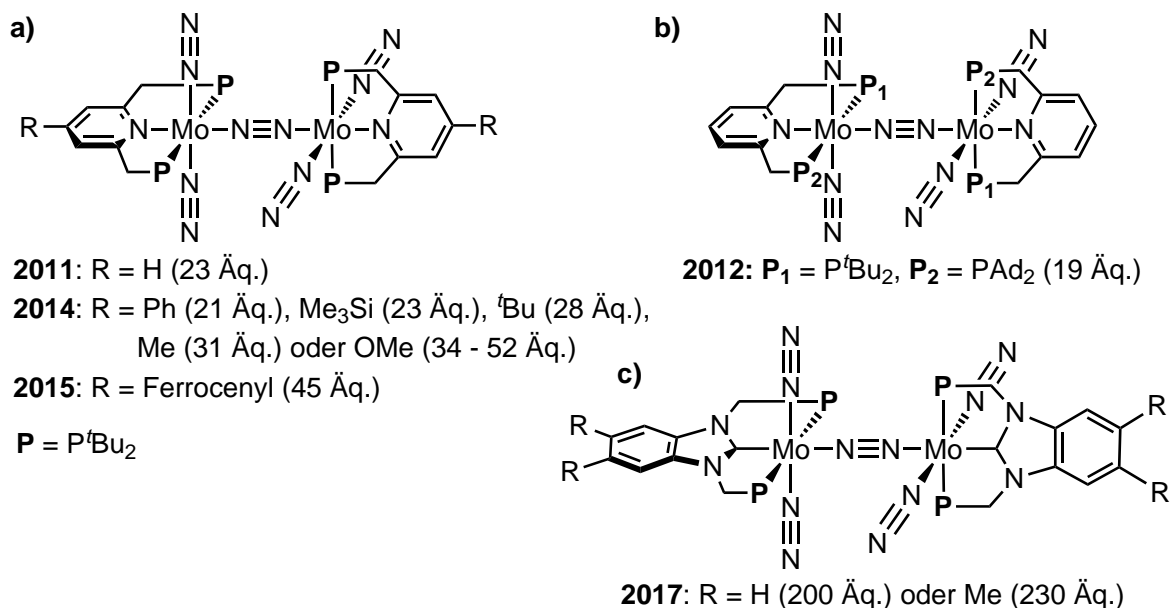


Abb. 2.12.: Dinukleare N₂-verbrückte Molybdänkomplexe der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI mit denen katalytisch Ammoniak generiert werden kann. Zudem ist die jeweilige maximale Anzahl erzeugter Äquivalente Ammoniak angegeben.^[107,111,156–158]

N-heterozyklisches Carben) besitzen (Abb. 2.12 c).^[111] Mit solch einem Komplex und unter Verwendung erheblicher Mengen von CrCp₂^{*} (Elektronenquelle) und [LutH]OTf (Protonenquelle) konnte die katalytische Aktivität auf bis zu 230 Äquivalente gesteigert werden.^[111] Dies wird mit den elektronischen Eigenschaften von P(NHC)P-Liganden begründet. Der Austausch des Pyridindonors durch einen NHC-Donor führt zu einer erhöhten σ -Donorfähigkeit. Zusätzlich weist der Komplex der Form [$\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PCP})\}_2(\mu\text{-N}_2)$] (Abb. 2.12 c, R = H) mit einem benzimidazolbasierten PCP-Pincerliganden gegenüber dem Komplex [$\{\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PNP})\}_2(\mu\text{-N}_2)$] (Abb. 2.12 a, R = H) eine höhere Stabilität auf.^[111]

Des Weiteren präsentierten TATANKA *et al.* und ARASHIBA *et al.*, dass ausgehend von mononuklearen Molybdän-Nitrido-Komplexen ebenfalls Ammoniak katalytisch generiert werden kann.^[159,160] Während die beiden Nitrido-Komplexe [Mo(N)Cl(PNP)]

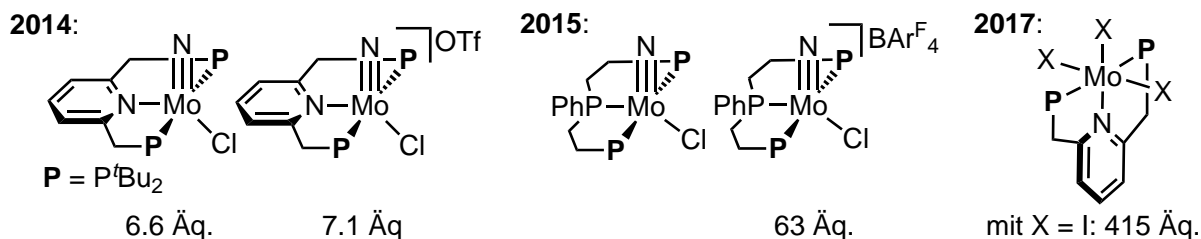


Abb. 2.13.: Mononukleare Molybdänkomplexe der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI mit denen katalytisch Ammoniak generiert werden konnte. Zudem ist die jeweilige maximale Anzahl erzeugter Äquivalente Ammoniak angegeben.^[159–161]

und $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{PNP})]\text{OTf}$ ($\text{PNP} = 2,6\text{-Bis}(\text{di-}t\text{-tert-butylphosphinomethyl})\text{pyridin}$) lediglich 6.6 beziehungsweise 7.1 Äquivalente ermöglichten (Abb. 2.13 links),^[159] wurden mit dem Nitrido-Komplex $[\text{Mo}(\text{N})\text{Cl}(\text{PPP})]\text{BAr}_4^{\text{F}}$ ($\text{PPP} = \text{Bis}(\text{di-}t\text{-tert-butylphosphinoethyl})\text{-phenylphosphin}$) 63 Äquivalente erzielt (Abb. 2.13 Mitte).^[160]

Im Jahr 2017 stellten ARASHIBA *et al.* einen neuen Ansatz vor, bei dem ausgehend von Molybdän(III)-Stufen, die als Präkatalysatoren dienen, eine katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion erfolgt.^[161] Durch die Verwendung von 2160 Äquivalenten CoCp_2^* als Reduktions- sowie 2880 Äquivalenten $[\text{CoH}]\text{OTf}$ ($[\text{CoH}] = 2,4,6\text{-Collidinium}$) als Protonierungsmittel konnten beim Einsatz des Präkatalysators $[\text{MoI}_3(\text{PNP})]$ (Abb. 2.13 rechts) bemerkenswerte 415 Äquivalente Ammoniak pro Molybdänatom generiert werden.^[161] Die katalytische Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak gelang ebenso mit dem analogen Tribromido- sowie dem Trichloro-Komplex, deren katalytische Reaktivität verglichen mit dem Triiodido-Komplex allerdings geringer ausfiel.^[161]

Neben molybdänbasierten Systemen wurden auch Komplexe mit anderen Übergangsmetallen von der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI für die katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion untersucht (Beispiele in Abb. 2.14). Diese weisen im Vergleich zum zuletzt genannten System (Abb. 2.13 rechts) aber nur eine geringe katalytische Aktivität auf.^[105,106,162–166]

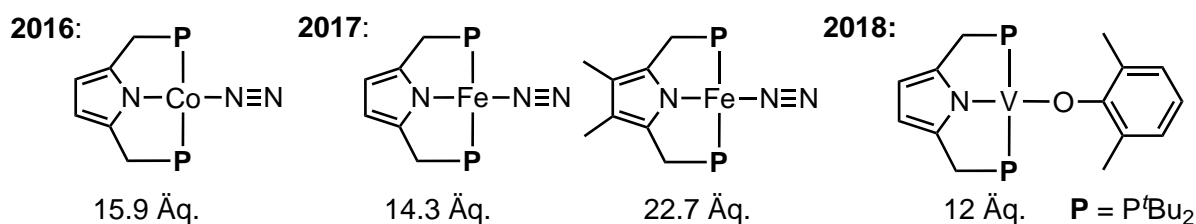
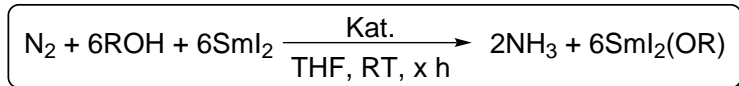


Abb. 2.14.: Mononukleare Komplexe anderer Übergangsmetalle der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI mit denen katalytisch Ammoniak generiert werden konnte. Zudem ist die jeweilige maximale Anzahl erzeugter Äquivalente Ammoniak angegeben.^[105,106,162–165]

Kürzlich veröffentlichten ASHIDA *et al.*, dass die Kombination des Reduktionsmittels Samarium(II)diiodid (SmI_2) mit Wasser oder einfachen Alkoholen wie Ethylenglycol als Protonenquelle unter Einsatz eines Molybdänkomplexes als Katalysator zu einer (hoch)effizienten, katalytischen N_2 -zu- NH_3 -Reduktion führt.^[167] Neben der Funktion als Reduktionsmittel dient SmI_2 zur Schwächung der OH-Bindung des Wassers beziehungsweise des Alkohols. Ausgewählte Katalysatoren, Katalysebedingungen wie die Zahl der eingesetzten Äquivalente an SmI_2 sowie der Protonenquelle ROH ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder H) und die generierten Äquivalente Ammoniak sind in der Abbildung 2.15 gezeigt. Mit dem Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{PCP})]$ ($\text{PCP} = 1,3\text{-Bis}(\text{di-}t\text{-tert-butylphosphino})\text{methylbenzimidazol-2-yliden}$) wurden bis zu 4350 ± 150 Äquivalente Ammoniak generiert. Dies stellt bis dato die beste katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak in der synthetischen Stickstofffixierung dar.^[167] Die Verwendung von Ethylenglycol anstelle von Wasser



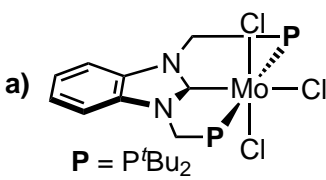
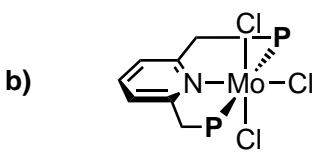
Katalysator (Kat.)	ROH (Äq./Mo)	SmI ₂ (Äq./Mo)	x	NH ₃ (Äq./Mo)
a)  P = P ^t Bu ₂	180 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	180	2	54.3
	7200 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	7200	18	1550+/-50
	14400 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	14400	20	3850
	14400 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	14400	4	3650+/-250
	14400 (R = H)	14400	4	4350+/-150
b) 	180 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	180	2	50.8
	7200 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	7200	18	300
c) [Mo(N ₂) ₂ (PMePh ₂) ₄]	180 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	180	2	25.2
	180 (R = H)	180	26	40.1
d) [MoI ₃ (thf) ₃]/PMePh ₂	180 (R = CH ₂ CH ₂ OH)	180	2	24.3
	180 (R = H)	180	38	40.0

Abb. 2.15.: Auswahl von Katalysatoren, mit denen durch die Umsetzung mit SmI₂ und ROH (R = H oder CH₂CH₂OH) katalytisch Ammoniak generiert werden kann.^[167,168]

als Protonenquelle in der Katalyse resultierte in 3650±250 Äquivalente Ammoniak. Um diese hohe Zahl an Äquivalenten zu erhalten, wurden jedoch 14400 Äquivalente an SmI₂ und Wasser beziehungsweise Ethylenglycol eingesetzt (vgl. Abbildung 2.15 a).^[167]

Im gleichen Jahr stellten ASHIDA *et al.* weitere Forschungsergebnisse vor, bei denen selbst einfache Bis(distickstoff)-Komplexe des Typs [Mo(N₂)₂(P)₄] (P = Phosphindonor/-ligand), wie zum Beispiel [Mo(N₂)₂(PMePh₂)₄], durch den Einsatz von SmI₂ und Ethylenglycol oder Wasser zur katalytischen Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak befähigt sind (Abb. 2.15 c). Darüber hinaus untersuchten ASHIDA *et al.* die Umsetzung von Lösungen, die den Präkursor [MoI₃(thf)₃], den jeweiligen Phosphinliganden und SmI₂ enthalten, mit Ethylenglycol oder Wasser. Auf diese Weise konnte wiederum Distickstoff zu Ammoniak katalytisch umgewandelt werden (Abb. 2.15 d).^[168]

Für Informationen über die Mechanismen, nach denen die N₂-zu-NH₃-Reduktion mit Systemen aus der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI ablaufen könnten, sei auf die jeweilige Literatur verwiesen.

Systeme von Peters *et al.*

Lange Zeit hatten sich Forscher in dem Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung auf die Synthese molybdänbasierter Systeme konzentriert.^[15,16,169] Da mittlerweile davon ausgegangen wird, dass in der Nitrogenase die N₂-zu-NH₃-Reduktion an einem Eisenatom des Eisen-Molybdän-Cofaktors stattfindet (s. Kapitel 2.1.2),^[13,60,65-70] sind in den

letzten Jahren immer mehr Eisenkomplexe entwickelt worden, die sich zur katalytischen N_2 -zu- NH_3 -Reduktion eignen.^[16,164–166,170–177] Im Folgenden werden Systeme der Arbeitsgruppe PETERS, deren Fokus auf eisenbasierten Komplexen liegt, vorgestellt.

ANDERSON *et al.* präsentierten im Jahr 2013 den Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})](\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2)$ (Abb. 2.16 a).^[170] In diesem Komplex koordiniert das zentrale Boratom des vierzähligen Liganden Tris[2-(diisopropylphosphino)phenyl]boran (P_3^{B}) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden.^[170] Dieser Komplex stellte das erste eisenbasierte System für die katalytische Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak dar. Durch den Einsatz des starken Reduktionsmittels KC_8 (50 Äquivalente) und der Säure HBar_4^{F} (46 Äquivalente) wurden bei einer Temperatur von -78°C bis zu 8.5 Äquivalente Ammoniak generiert.^[170]

Drei Jahre später konnten DEL CASTILLO *et al.* durch die Erhöhung der Äquivalente an KC_8 (1800 Äquivalente) und HBar_4^{F} (1500 Äquivalente) sogar bis zu 64 Äquivalente Ammoniak erzeugen.^[175] Die zusätzliche Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erhöhte die katalytische Aktivität auf bis zu 94 Äquivalente.^[176,177] Des Weiteren konnte demonstriert werden, dass das starke Reduktionsmittel KC_8 und die starke Säure HBar_4^{F} für eine katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion nicht zwingend notwendig sind. Unter der Verwendung des milderen Reduktionsmittels CoCp_2^* (dreimal 162 Äquivalente) und der schwächeren Säure $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ (dreimal 322 Äquivalente) resultierten ausgehend vom kationischen Komplex $[\text{Fe}(\text{P}_3^{\text{B}})]^+$ bis zu 89 Äquivalente Ammoniak.^[171] Mit

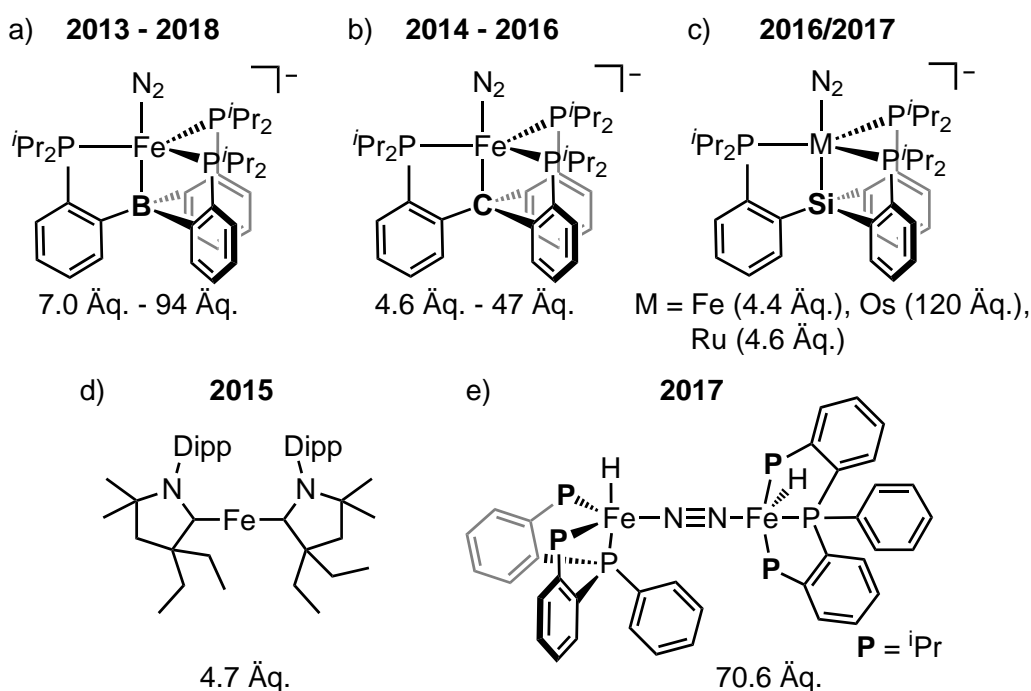


Abb. 2.16.: Katalytische Systeme aus der Arbeitsgruppe PETERS. Zudem sind die generierten Äquivalente (Äq.) Ammoniak angegeben.^[170–177]

dem Komplex $[\text{Fe}(\text{P}_3^{\text{B}})]^+$ gelang es zudem CHALKLEY *et al.* erstmals, elektrokatalytisch Distickstoff in Ammoniak umzuwandeln. Hierbei wurden bis zu 6.7 Äquivalente Ammoniak generiert.^[178]

Auf Grundlage von mechanistischen Studien, die zum Beispiel die Charakterisierung von Intermediaten beinhalten, postulierten PETERS *et al.* mögliche Reaktionspfade für die katalytische Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak ausgehend vom Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]$ beziehungsweise $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]^-$ (Abb. 2.17).^[16,175,179–185] PETERS *et al.* gehen von einem *distalen* Reaktionsmechanismus aus (Abb. 2.17, Hauptzyklus). Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Protonierungs- und Reduktionsschritte, die auf das Intermediat $[\text{Fe}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]^+$ beziehungsweise $[\text{Fe}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]$ folgen, nicht nur über den *distalen* Mechanismus, sondern auch über den *alternierenden* Mechanismus verlaufen können (*distaler* und *alternierender* Mechanismus s. Kapitel 2.1.2, Abb. 2.4). Auf diesen sogenannten Hybrid-Mechanismus deutet die Charakterisierung des Hydrazinokomplexes $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{NH}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]^+$ hin.^[16,184,185] Neben den einzelnen Protonierungs- und Reduktionsschritten, wie im mechanistischen Zyklus dargestellt (Abb. 2.17), kann die Elektronen- und Protonenübertragung bei der Verwendung von Metallocenen als Reduk-

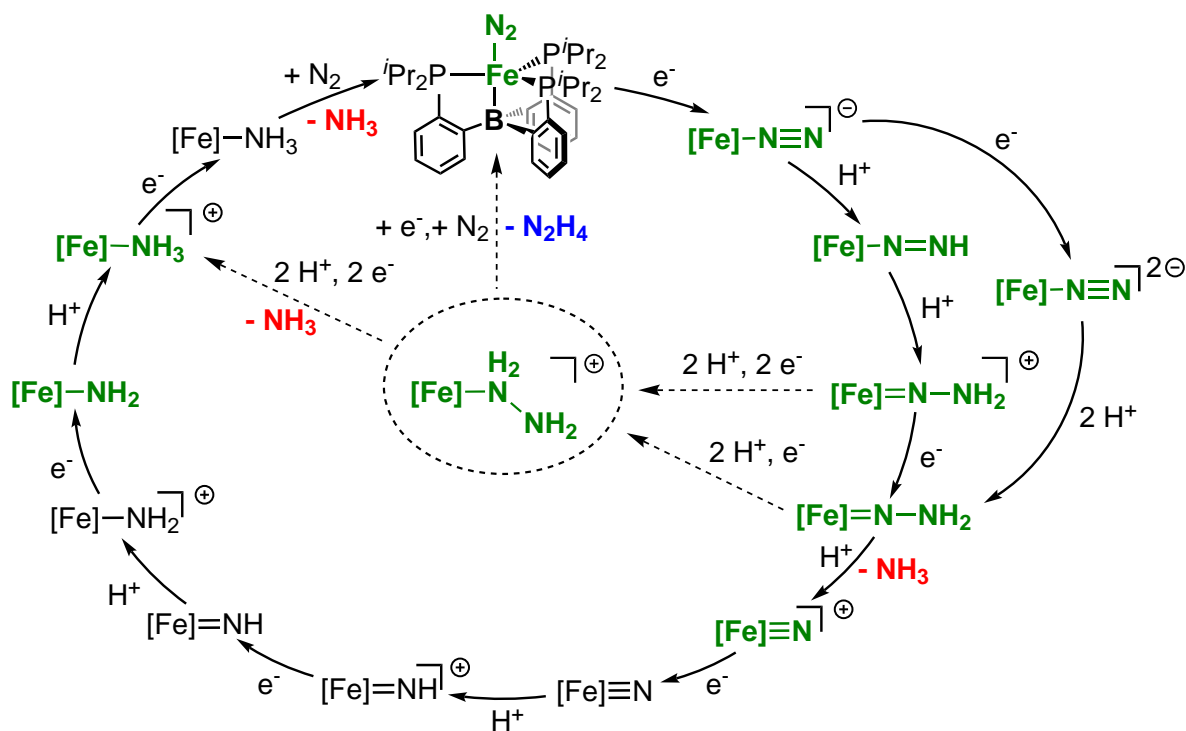


Abb. 2.17.: Möglicher mechanistischer Zyklus für die katalytische N_2 -zu- NH_3 -Umwandlung ausgehend vom Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]$. Charakterisierte Komplexe sind in grün dargestellt. Während der Hauptzyklus einen *distalen* Mechanismus mit diskreten Reduktions- und Protonierungsschritten zeigt, ist ein ebenfalls möglicher Hybrid-Mechanismus gestrichelt dargestellt. Neben einzelnen Reduktions- und Protonierungsschritten, wie abgebildet, kann aber auch ein Protonen-gekoppelter Elektronentransfer in Erwägung gezogen werden.^[16]

tionsmittel (z. B. CoCp_2^*) über einen Protonen-gekoppelten Elektronentransfer (PCET = proton-coupled electron transfer) erfolgen. Dieser vereinfacht wahrscheinlich die Ausbildung von NH-Bindungen in den ersten Schritten der Katalyse.^[16,171,178]

In Anlehnung an den Eisen-Molybdän-Cofaktor veröffentlichten CREUTZ und PETERS ein weiteres katalytisches System, welches analog zum Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]^-$ aufgebaut ist. Anstelle des Boratoms koordiniert in *axialer* Position jedoch ein Kohlenstoffdonor.^[29,30,172,175] Mit diesem Katalysator $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{C}})]^-$ (Abb. 2.16 b) erzeugten sie bis zu 47 Äquivalente Ammoniak. Von DEL CASTILLO *et al.* wurde obendrein der Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$, bei dem in *axialer* Position das Siliciumatom des Liganden $\text{P}_3^{\text{Si}-}$ koordiniert, für die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak untersucht (Abb. 2.16 c).^[175] Mit 4.4 erzeugten Äquivalenten Ammoniak zeigte der Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$ im Vergleich zu den Katalysatoren $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{B}})]^-$ und $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{C}})]^-$ allerdings nur eine geringe katalytische Aktivität.^[175]

Neben weiteren eisenbasierten Katalysatoren (Abb. 2.16 d und e)^[173,174,176,177] untersuchten PETERS *et al.* zusätzlich Komplexe, die andere Übergangsmetalle enthalten, auf ihre katalytische Aktivität.^[186] Der Ligand $\text{P}_3^{\text{Si}-}$ konnte sowohl zum Osmiumkomplex $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$ als auch zum Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$ umgesetzt werden. Während der Komplex $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$ lediglich eine geringe katalytische Aktivität aufzeigte (4.6 Äquivalente Ammoniak), konnten mit dem entsprechenden Osmiumkomplex $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{P}_3^{\text{Si}})]^-$ über 120 Äquivalente Ammoniak erzeugt werden (Abb. 2.16 c).^[186]

System von Liddle *et al.*

Im Jahr 2018 wurde von der Arbeitsgruppe LIDDLE ein katalytisches System, welches auf einem trimethylsilylsubstituierten Triamidoaminliganden basiert (vgl. Arbeiten von SCHROCK *et al.*), veröffentlicht.^[187,188] Mit dem in Abbildung 2.18 dargestellten zweikernigen Titan(IV)komplex konnten DOYLE *et al.* bis zu 18 Äquivalente Ammoniak generieren. Für die katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion wurden KC_8 (Elektronenquelle) und das schwache Protonierungsmittel $[\text{Cy}_3\text{PH}]\text{I}$ (Cy = Cyclohexyl) eingesetzt.^[187,188]

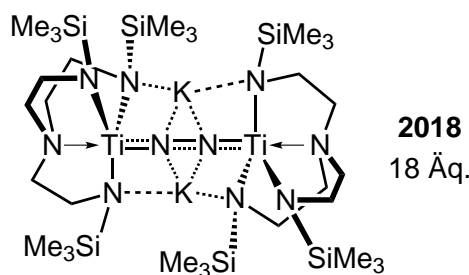


Abb. 2.18.: Katalytisches System aus der Arbeitsgruppe LIDDLE.^[187,188]

2.3.3. (Katalytische) Systeme von Tuczek *et al.*

Im Arbeitskreis TUCZEK wird unter anderem das Ziel verfolgt, das klassische CHATT-System (vgl. Kapitel 2.3.1) zu verbessern und somit eine katalytische N_2 -zu- NH_3 -Reduktion zu ermöglichen. Um dieses Ziel zu erreichen, wird der Einsatz von multidentaten, phosphinbasierten Liganden untersucht.

Durch die Verwendung multidentater Liganden soll zum einen eine höhere Stabilität des Katalysators erzielt werden (vgl. Chelateffekt), sodass ein möglicher Metall-Phosphin-Bindungsbruch, der bei höheren Oxidationsstufen im CHATT-Zyklus auftreten kann, verhindert wird. Zum anderen wird durch den Einsatz höherzähliger Liganden, oftmals in Kombination mit ebenfalls phosphinbasierten Coliganden, die Synthese von Mono-(distickstoff)-Komplexen, bei denen die *trans*-Position zum N_2 -Liganden von einem Donoratom des multidentaten Liganden abgesättigt ist, ermöglicht. Auf diese Weise soll eine Koordination des korrespondierenden Anions X^- der eingesetzten Säure vermieden werden. Damit könnten sowohl die im klassischen CHATT-Zyklus auftretenden Kreuzreaktionen als auch die Disproportionierungsreaktion zweier Metall(I)-Komplexe, die zu einem Verlust des Katalysators führt (vgl. Kapitel 2.3.1, Abb. 2.9), verhindert werden.

Den größten Einfluss auf die Aktivierung des N_2 -Liganden hat der Ligand beziehungsweise der Donor, welcher in *trans*-Position zu diesem koordiniert, da die Bindung vom Metall zur *trans*-ständigen Donorgruppe über das gleiche Metall-d-Orbital wie bei der Metall- N_2 -Bindung erfolgt.^[4,189] Durch σ -Donoren wird Elektronendichte vom Liganden auf das Metallzentrum übertragen. Die resultierende erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum führt zu einer stärkeren π -Rückbindung zum N_2 -Liganden. Sehr starke σ -Donoren haben wiederum den Nachteil, dass sie eine Verlängerung und damit auch Schwächung der Metall- N_2 -Bindung hervorrufen, wodurch eine erhöhte Abgangswahrscheinlichkeit des N_2 -Liganden resultiert.^[4,189] In dem Fall, dass in *trans*-Position zum N_2 -Liganden ein starker π -Akzeptor koordiniert, wird einerseits die Metall- N_2 -Bindung geschwächt und andererseits erfolgt eine geringere Aktivierung des N_2 -Liganden, da die Elektronendichte vom Metallzentrum entfernt wird und deswegen für die π -Rückbindung zum N_2 -Liganden nicht mehr zur Verfügung steht.^[4,189]

Als Donoratome in *trans*-Position zum N_2 -Liganden eignen sich beispielsweise Phosphine, da diese sich durch eine gute σ -Donor- und eine mittelstarke π -Akzeptorfähigkeit auszeichnen.^[4,96,190–193] Die π -Akzeptorfähigkeit ist für die Stabilität der Metall-Phosphin-Bindung wichtig, führt allerdings auch zu einer geringeren Aktivierung des *trans*-ständigen N_2 -Liganden (s. o.).^[4] Im Arbeitskreis TUCZEK wurden und werden unter anderem reine Phosphinliganden zur Darstellung von Mono(distickstoff)-Komplexen eingesetzt. Dazu gehören lineare tridentate PPP-Liganden, bei denen auch die Alkylkettenlänge variiert wurde (Abb. 2.19, oben links), und tripodale PPP-Liganden mit einem neopentyl-, isobutylbasierten oder einem siliciumzentrierten Rückgrat (Abb. 2.19,

oben Mitte).^[97–99,192,194–197] Des Weiteren konnte mit dem tridentaten PPP-Liganden 1,3,5-*cis,cis*-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (tdppcy), welcher ein Cyclohexanrückgrat aufweist, unter Verwendung eines Coliganden ein Mono(distickstoff)-Komplex dargestellt werden (Abb. 2.19, oben rechts).^[96]

Neben dreizähligen PPP-Liganden wurden darüber hinaus gemischte Phosphin/Aminliganden untersucht (Abb. 2.19, oben links).^[195,197–204] Aufgrund der fehlenden π -Akzeptorfähigkeit von Aminen führen diese, im Vergleich zu Phosphinen, zu einer stärkeren Aktivierung des N_2 -Liganden. Infolge der geringeren Bindungsstärke zum Metallzentrum (vgl. auch HSAB-Konzept^[6]) ist jedoch insbesondere bei flexiblen Ligandsystemen eine Dekoordination des Aminendonors wahrscheinlich.^[195] In Anlehnung an die Arbeiten der Arbeitsgruppe NISHIBAYASHI, die für ihre katalytischen Systeme unter anderem PNP-Pincerliganden verwendeten (vgl. Kapitel 2.3.2, Abb. 2.12 und 2.13), wurde im Arbeitskreis TUCZEK außerdem der Einsatz von PN^3P -Pincerliganden erforscht. Beispielsweise konnte der Molybdän(III)-Komplex $[MoCl_3(H-PN^3P^{tBu})]$ synthetisiert werden, dessen enthaltener Ligand $H-PN^3P^{tBu}$ zwei Di-*tert*-butylphosphinonoren und einen Pyridindonor aufweist (vgl. Abb. 2.19, unten rechts).^[205,207] Die Umsetzung dieses Molybdän(III)-Komplexes zu Molybdän-Distickstoff-Komplexen gelang

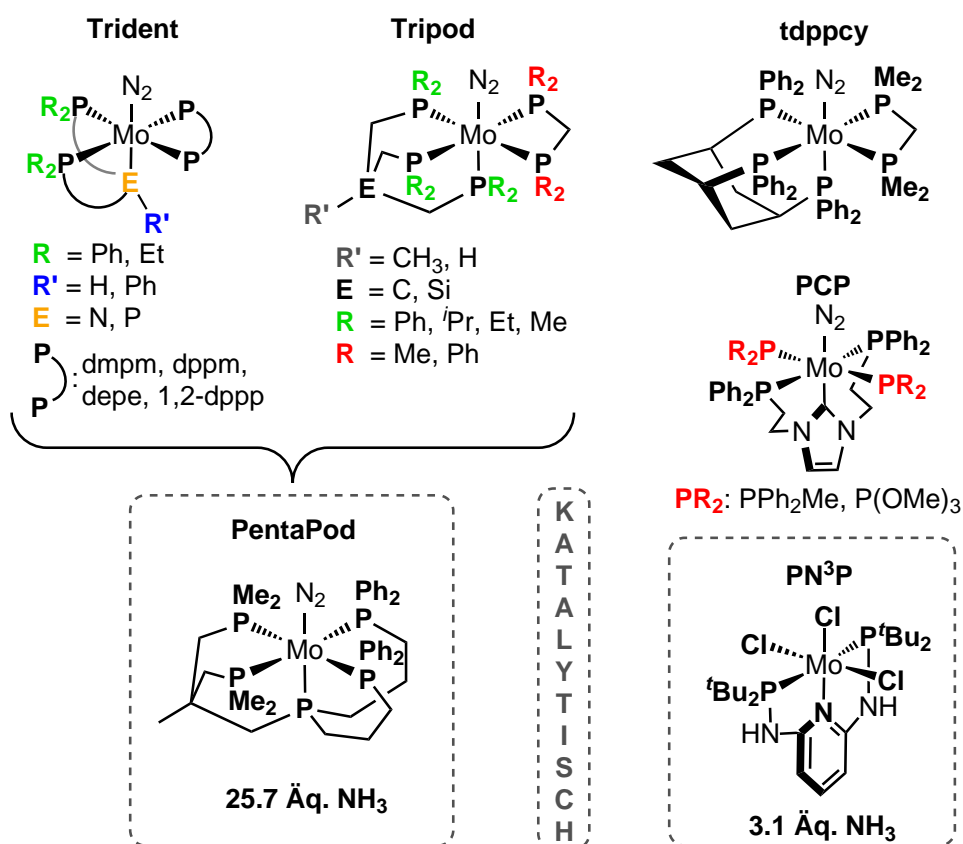


Abb. 2.19.: Ausgewählte Komplexe der Arbeitsgruppe TUCZEK aus dem Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung.^[96–99,123,192–195,197,201,205,206]

nicht. Allerdings diente der Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{H-PN}^3\text{P}^{\text{tBu}})]$ als Präkatalysator, sodass die Umsetzung dieses Komplexes mit CrCp_2^* (Elektronenquelle) und $[\text{LutH}]\text{OTf}$ (Protonenquelle) überstöchiometrische Mengen an Ammoniak (3.1 Äquivalente) lieferte.^[205,207]

Überdies wurde der Einfluss von *N*-heterozyklischen Carbenen (NHC), welche sich durch eine starke σ -Donorfähigkeit auszeichnen, als Donor in *trans*-Position zum N_2 -Liganden untersucht.^[4,206–208] In den entsprechenden Molybdän-Distickstoff-Komplexen, die einen PCP-Liganden ($\text{C} = \text{NHC}$) und Phosphinliganden als Coliganden enthielten (Abb. 2.19, rechts Mitte), war der N_2 -Ligand stark aktiviert. Diese starke Aktivierung ging allerdings mit einer thermischen Instabilität der entsprechenden Komplexe einher. Durch die Verwendung des Phosphits $\text{P}(\text{OMe})_3$ als Coligand gelang jedoch die Synthese des ersten stabilen Molybdän-Distickstoff-Komplexes, welcher einen gemischten Phosphin/NHC-Liganden enthielt (Abb. 2.19, rechts Mitte).^[206,208] Die bessere Stabilität dieses Komplexes ist mit der stärkeren π -Akzeptorfähigkeit von Phosphiten gegenüber Aryl- und Alkylphosphinen zu erklären.^[4,206]

Der Fokus lag im Arbeitskreis TUCZEK lange Zeit auf den linearen tridentaten PEP-Liganden mit der Zusammensetzung $\text{R}'\text{E}((\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)_2$ ($\text{R}' = \text{H}$ oder Ph , $\text{E} = \text{N}$ oder P und $\text{R} = \text{Ph}$ oder Et) und den tripodalen PPP-Liganden. In Kombination mit oftmals zweizähligen Coliganden, wie Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm), Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (depe) oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan (1,2-dppp), konnten eine Vielzahl von Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexen mit einer Tetra- oder Pentaphosphinumgebung synthetisiert werden (Abb. 2.19, oben).^[97–99,192,194–197] Die linearen tridentaten PEP-Liganden können sowohl *meridional* als auch *facial* an das Metallzentrum koordinieren, sodass entweder das zentrale Donoratom E oder eine endständige Phosphingruppe PR_2 in *trans*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert. So kann es auch zur Bildung eines Gemisches aus Koordinationsisomeren kommen, bei denen der N_2 -Ligand unterschiedlich stark aktiviert ist.^[191,192,209] Demgegenüber weisen die tripodalen PPP-Liganden, welche beispielsweise ein Neopentylrückgrat besitzen, eine geringere Flexibilität auf und können nur *facial* an das Metallzentrum koordinieren. Neben dem Koordinationsverhalten wurde obendrein der Einfluss der Reste R beziehungsweise R' der dreizähligen Liganden, aber auch der Coliganden, auf die Aktivierung des N_2 -Liganden untersucht. Zum Beispiel rufen Alkylphosphine prinzipiell eine bessere Aktivierung des N_2 -Liganden als Arylphosphine hervor,^[97–99,192,194,196] da die Alkylphosphine stärkere σ -Donoren und schwächere π -Akzeptoren sind.^[4,210–212] In den Kapiteln 4 und 5 werden Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe aus dem Arbeitskreis TUCZEK sowie andere literaturbekannte Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe, basierend auf tridentaten oder tripodalen PPP-Liganden, vorgestellt. Dabei wird unter anderem auf die jeweilige Aktivierung des N_2 -Liganden und auf die Reaktivität der Komplexe gegenüber Säuren eingegangen.

In der Arbeitsgruppe TUCZEK wurde zudem der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ mit einem pentadentaten tetrapodalen Liganden (kurz: PentaPod) synthetisiert (Abb. 2.19, unten links).^[123,196] Die Koordination eines fünfzähligen Liganden soll durch den stärkeren Chelat-Effekt zu einer stabileren Ligandenumgebung als in vergleichbaren Komplexen mit Liganden geringerer Zähnnigkeit führen.^[99,123,191,196] Damit bei der Koordination an das Metallzentrum keine Koordinationspolymere entstehen, ist es wichtig, im Ligandendesign eine Abstufung der Nukleophilie der Phosphindonoren einzuführen, die durch Einführung von Aryl- sowie von Alkylphosphinen erreicht wird. Der PentaPod-Ligand $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ besteht aus einem tripodalen und einem tridentaten Teil. Während der tripodale Part Dimethylphosphanylgruppen enthält, wurden für die Endgruppen des tridentaten Teils Diphenylphosphindonoren gewählt. Auf diese Weise wurde die Abstufung der Nukleophilie erreicht. Der Ligand $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ konnte über eine Molybdän(III)-Stufe zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ umgesetzt werden (Abb. 2.19, unten links), dessen NN-Streckschwingungsfrequenz 1929 cm^{-1} beträgt.^[123,196] Dies ist die kleinste NN-Streckschwingungsfrequenz eines N_2 -Liganden, die für einen isolierten Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex mit einer Pentaphosphinummgebung gemessen wurde.^[123,196] Verglichen mit ähnlichen Mono(distickstoff)-Komplexen mit einer Pentaphosphinummgebung, die aus einem tripodalen beziehungsweise einem tridentaten sowie einem bidentaten Phosphinliganden bestehen, unterscheidet sich die Aktivierung erheblich. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdmpme})(\text{dppm})]$ mit dem tripodalen Liganden 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme), welcher drei Dimethylphosphindonoren besitzt, zeigt mit einer NN-Streckschwingungsfrequenz von 1941 cm^{-1} noch einen eher geringen Unterschied zur NN-Streckschwingungsfrequenz des PentaPod-Komplexes.^[123,196] Dahingegen weist der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$ mit dem tridentaten Liganden Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphin (prPPHP), der eine zentrale Alkyl₂PH-Funktion und zwei Diphenylphosphindonoren besitzt, eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1974 cm^{-1} auf, sodass sich eine Differenz von 45 cm^{-1} zum PentaPod-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ ergibt.^[123,195,196] Die verbesserte Aktivierung der NN-Bindung im PentaPod-Komplex wurde durch das sogenannte „Strapping“ des *axialen* Phosphins über die Phosphindonoren in der *äquatorialen* Ebene erklärt, wodurch die Bindung des *axialen* Phosphins zum Molybdän(0)-Zentrum (Mo-P_{ax}) stark verkürzt wird.^[123,196] Der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ ließ sich mit HBAr_4^{F} zum entsprechenden NNH_2 -Komplex umsetzen.^[123,193,196] Bei der Zugabe von geringeren Konzentrationen an Säure konnte außerdem eine Metall-Hydrido-Spezies detektiert werden.^[123,196] Kürzlich wurde gezeigt, dass sowohl mit dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ als auch mit dem entsprechenden NNH_2 -Komplex durch den Einsatz von SmI_2 (Reduktionsmittel) und Wasser (Protonenquelle) katalytisch Ammoniak (≈ 26 Äquivalente) generiert werden kann.^[193]

2.4. Phospholanverbindungen in der Literatur

In der Literatur sind zahlreiche, vermehrt asymmetrische, Phospholanverbindungen bekannt. Phospholanbasierende Liganden finden insbesondere Anwendung in der asymmetrischen Katalyse, wobei der Schwerpunkt auf der enantioselektiven Hydrierung von ungesättigten Verbindungen liegt. Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über monodentate Phospholanverbindungen und mehrzählige Liganden mit Phospholanylgruppen.

2.4.1. Monodentate Phospholanverbindungen

Eine der ersten Phospholanverbindungen, die in der Literatur auftritt, ist das 1-Phenylphospholan, dessen Synthese im Jahr 1916 von GRÜTTNER und KRAUSE vorgestellt wurde.^[213] Mittels einer doppelten Grignard-Reaktion synthetisierten sie das 1-Phenylphospholan ausgehend von *P,P*-Dichlorphenylphosphin und dem Grignardreagenz 1,4-Dibrommagnesiumbutan (Abb. 2.20).^[213] Das 1-Phenylphospholan legte den Grundstein für viele phospholanbasierten Liganden (vgl. Kapitel 2.4.2).

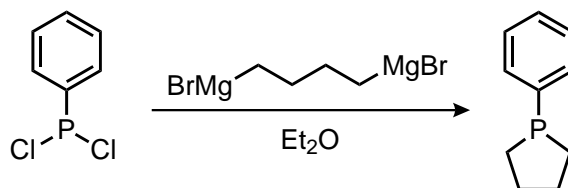


Abb. 2.20.: Synthese des 1-Phenylphospholans von GRÜTTNER und KRAUSE.^[213]

Erst in den 1960er Jahren wurden weitere Phospholanverbindungen und deren Syntheserouten publiziert. ISSLEIB und HÄUSLER stellten 1961 die Synthese der tertiären Phosphine 1-Phenyl-, 1-Cyclohexyl- und 1-Ethylphospholan ausgehend von den Dilithiumphosphiden und 1,4-Dichlorbutan vor (Abb. 2.21).^[214]

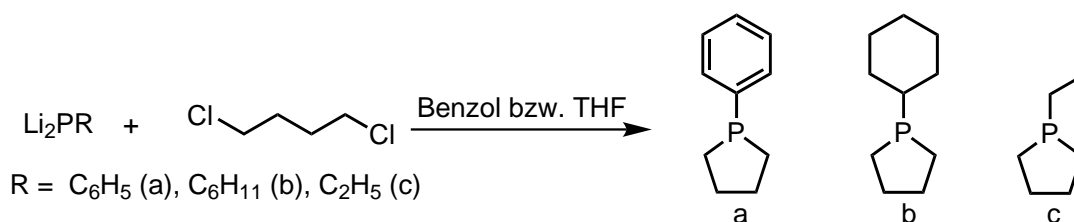


Abb. 2.21.: Syntheseroute tertiärer Monophospholane nach ISSLEIB und HÄUSLER.^[214]

Das sekundäre Phospholan (**24**, H-Pln, C_4H_8PH), welches für die vorliegende Arbeit einen wichtigen Baustein für die Synthese mehrzähliger Liganden mit Phospholanylgruppen darstellt, tritt in der Literatur des Öfteren auf und wurde erstmals von BURG und SLOTA 1960 erwähnt.^[215] Es wurde in geringer Menge durch die Reaktion von *P*-(*N,N*-Dimethylamino)phospholan ($((CH_3)_2NPC_4H_8)$) mit Diboran (B_2H_6) bei einer

Temperatur von 210 °C erhalten (Abb. 2.22) und mittels Schmelzpunkt (-88 °C), Siedepunkt (105 °C), molarem Gewicht und IR-Spektroskopie charakterisiert.^[215]

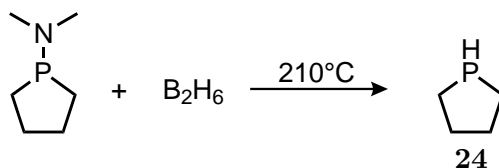


Abb. 2.22.: Synthese des sekundären Phospholans (**24**, H-PIn) von BURG und SLOTA.^[215]

Sechs Jahre später stellten MORRIS *et al.* eine Synthese des H-PIn (**24**) ausgehend von 1,4-Dichlorbutan und NaPH₂ in refluxierendem Ammoniak vor (Abb. 2.23).^[216] Des Weiteren untersuchten sie das Reaktionsverhalten des H-PIn (**24**) mit den Lewisäuren BF₃, Boran (BH₃) und Trimethylboran (B(CH₃)₃).^[216]

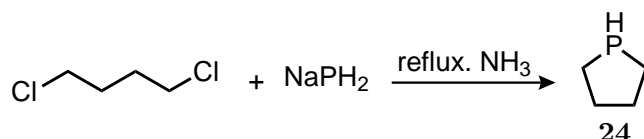


Abb. 2.23.: Synthese des H-PIn (**24**) nach MORRIS *et al.*^[216]

Eine weitere Syntheseroute für das H-PIn (**24**) wurde 1970 von SOMMER vorgestellt, der die Spaltung tertiärer Phosphine untersuchte.^[217] Durch die Umsetzung des tertiären Phosphins 1-Phenylphospholan mit Phosphortrichlorid bei 280 °C wurde das 1-Chlorphospholan und als Nebenprodukt das *P,P*-Dichlorphenylphosphin erhalten. Mittels fraktionierter Destillation konnte das reine 1-Chlorphospholan erhalten werden, welches anschließend durch die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) und eine darauffolgende wässrige Aufarbeitung zum H-PIn (**24**) reduziert wurde (Abb. 2.24).

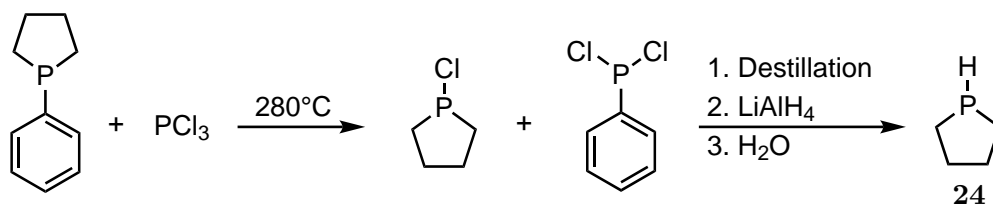


Abb. 2.24.: Synthese des H-PIn (**24**) vorgestellt von SOMMER.^[217]

Die Charakterisierung erfolgte hierbei zum ersten Mal mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie. Für das H-PIn (**24**) gab SOMMER ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 62.3 ppm mit ¹J_{PH} = 189 Hz und für das 1-Chlorphospholan eine chemische Verschiebung von -126.6 ppm an.^[217] Anzumerken ist dabei, dass weder das entsprechende NMR-Lösungsmittel noch die entsprechende Referenz angegeben wurde.

WOLFSBERGER beschrieb 1986 eine weitere Synthese zur Darstellung des 1-Chlorphospholans (Abb. 2.25), welches wiederum mit LiAlH₄ zum H-PIn (**24**) reduziert werden

könnte.^[218] Durch die Umsetzung von Bis(phospholano)diphosphin mit zwei Äquivalenten *P*-Chlordiphenylphosphin (PPh₂Cl) oder *P,P*-Dichlorphenylphosphin (PPhCl₂) wurde das 1-Chlorphospholan mit einer Ausbeute von 61 % erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht. Für das 1-Chlorphospholan gab WOLFSBERGER eine chemische Verschiebung von 124.2 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum an (gemessen in CDCl₃, Referenz: 85 % H₃PO₄),^[218] die sich von der von SOMMER veröffentlichten chemischen Verschiebung um das Vorzeichen unterscheidet. Zusätzlich wurden von WOLFSBERGER auch die chemischen Verschiebungen des ¹³C-NMR-Spektrums für das 1-Chlorphospholan angegeben.^[218]

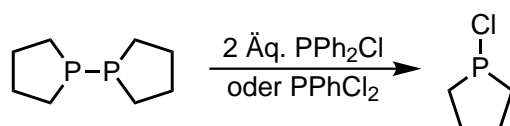


Abb. 2.25.: Synthese des 1-Chlorphospholans von WOLFSBERGER, welches als Edukt für das H-Pln (**24**) dienen kann.^[218]

Im Jahr 1997 beschrieben BRANDT *et al.* die Synthese des H-Pln (**24**) durch Zyklisierung von Me₃SiP(H)CH₂CH₂CH=CH₂ mit AIBN zu Me₃SiP(CH₂)₄ und anschließender Hinzugabe von Methanol (MeOH) im NMR-Maßstab (Abb. 2.26).^[219]

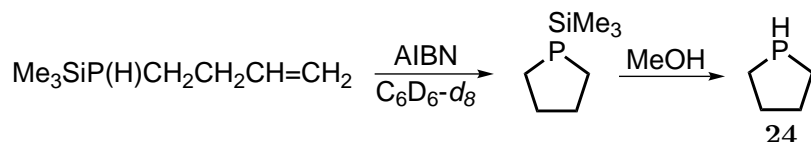


Abb. 2.26.: Synthese des H-Pln (**24**) im NMR-Maßstab von BRANDT *et al.*^[219]

Des Weiteren konnten AITKEN *et al.* das H-Pln (**24**) als Nebenprodukt nachweisen, welches bei der Flash Vacuum Pyrolysis (FVP) von α -Butyldichlorphosphin über Magnesium bei 600 °C entstand.^[220] Sie gaben für das H-Pln (**24**) eine chemische Verschiebung von -71.0 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum sowie von 19.6 ppm und 30.2 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum an. Die NMR-Spektren wurden in C₆D₆ gemessen, wobei keine Referenzsubstanz angegeben wurde.^[220] Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum stimmt nicht mit der von SOMMER angegebenen chemischen Verschiebung von 62.3 ppm überein.^[217] Die chemische Verschiebung des H-Pln (**24**), die von AITKEN *et al.* mit -71.0 ppm angegeben wird, liegt jedoch in einem ähnlichen Bereich der literaturbekannten Werte anderer sekundärer Alkylphosphine wie Dimethylphosphin ($\delta = -99.5$ ppm)^[221], Diethylphosphin ($\delta = -55.5$ ppm)^[221] oder Di-*n*-propylphosphin ($\delta = -73.0$ ppm)^[221], die auf 85 %ige H₃PO₄ referenziert wurden.

Einen neueren Ansatz zur Darstellung des H-Pln (**24**) lieferten BACCOLINI *et al.* im Jahr 2004.^[222,223] Ausgehend von Benzothiodiphosphol, welches sie aus *p*-Methylthioanisol,

PCl_3 und AlCl_3 erhalten haben,^[224,225] konnte durch die Umsetzung mit 1,4-Dibrommagnesiumbutan sowie einer nachfolgenden sauren Aufarbeitung und Destillation das H-Pln (**24**) mit einer Ausbeute von 70 - 80 % bezogen auf das 1,4-Dibrommagnesiumbutan erhalten werden (Abb. 2.27).^[222,223] Für die Charakterisierung des erhaltenen H-Pln wurde lediglich auf AITKEN *et al.*^[220] verwiesen. Da keine Produktmengen und keine Ansatzgrößen angegeben wurden, erschwert dies außerdem die Beurteilung, ob sich das auf diesem Wege erhaltene H-Pln (**24**), als Phospholanbaustein für mehrzählige Liganden eignet.

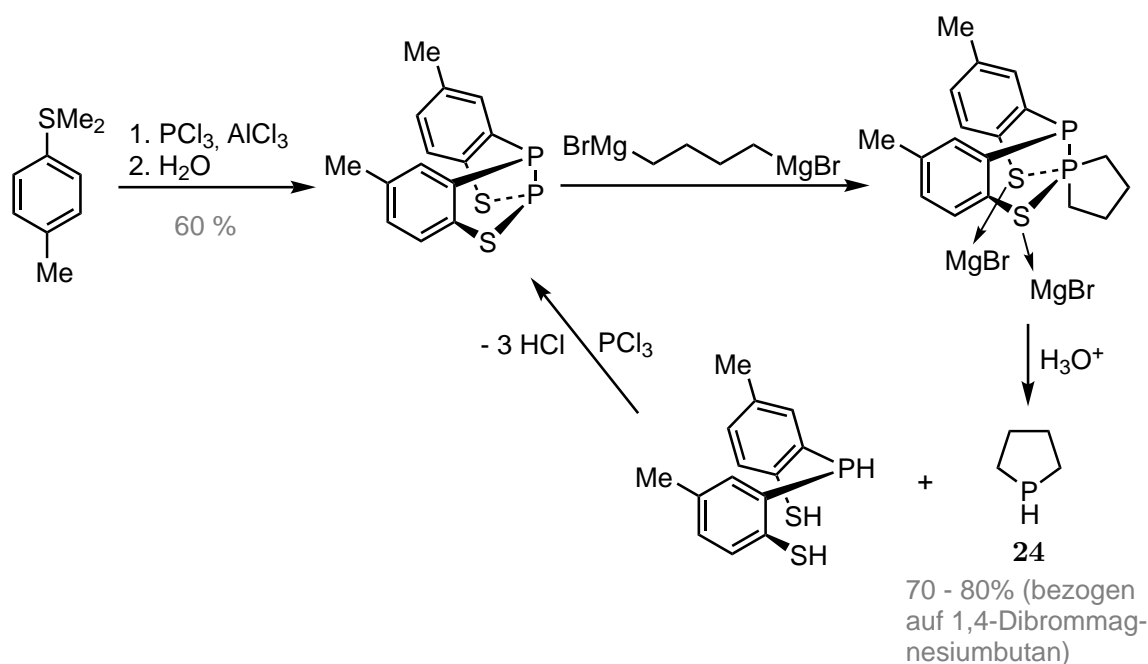


Abb. 2.27.: Synthese des H-Pln (**24**) ausgehend von Methylthioanisol und PCl_3 vorgestellt von BACCOLINI *et al.*^[222,223]

Seit 1990 entwickelten BURK *et al.* Liganden mit chiralen Phospholaneinheiten. Anfangs diente als Edukt für solche Liganden das tertiäre Phospholan 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan (vgl. Kapitel 2.4.2, Abb. 2.34, unten rechts).^[226] Später wurde auch das 2,5-Dialkylphospholan-Boran (alkyl = methyl, methyl oder *iso*-propyl) als Phospholanbaustein für die Synthese mehrzähliger Liganden verwendet (vgl. Kapitel 2.4.2).^[227] Die entsprechende Syntheseroute dieser borangeschützten, chiralen Phospholanbausteine, die im Jahr 2000 veröffentlicht wurde, ist in Abbildung 2.28 dargestellt. Bei der Synthese der ungeschützten, disubstituierten Phospholane entstand als Nebenprodukt Li_2SO_4 (Abb. 2.28). Die Isolation dieser Phospholane erwies sich aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit als schwierig. Zudem sind ungeschützte, sekundäre Phosphine oxidationsempfindlich, wodurch die Handhabung weiter erschwert wird. Deshalb wurden die entsprechenden sekundären Phospholane mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ zu den luftstabilen Boran-Addukten umgesetzt (Abb. 2.28).^[227]

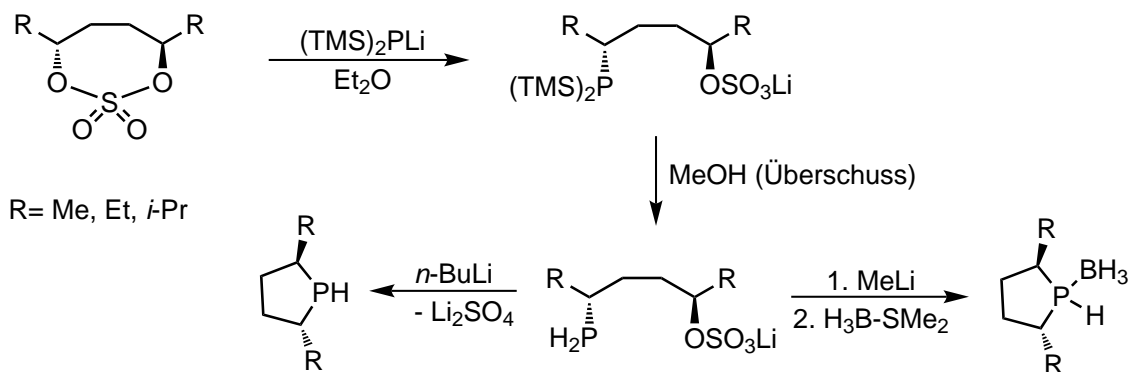


Abb. 2.28.: Synthese des 2,5-dialkylsubstituierten Phospholans und dem korrespondierenden Boran-Addukt von BURK *et al.*^[227]

GALLAND *et al.* stellten für das 2,5-Diphenylphospholan eine einfache Synthese vor (Abb. 2.29).^[228,229] Ausgehend von 2,5-Diphenylphospholanylensäure, welche mit Oxalylchlorid zum 1-Chlor-1-oxo-2,5-diphenylphospholan umgesetzt wurde,^[230] konnte mit anschließender LiAlH_4 -Reduktion das sekundäre 2,5-Diphenylphospholan erhalten werden (Abb. 2.29). Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit wurde dieser Ligand durch Komplexierung geschützt und der luftstabile Komplex der Form $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{P})_2]\text{BF}_4$ (COD = 1,5-Cyclooctadien, P = 2,5-Diphenylphospholan) synthetisiert.^[228,229] In der vorliegenden Arbeit konnte durch eine analoge Reduktion des Phospholanderivats Ethylphospholanat (**22**) das sekundäre Phospholan (**24**, H-Pln) erhalten werden (Kapitel 3.2).

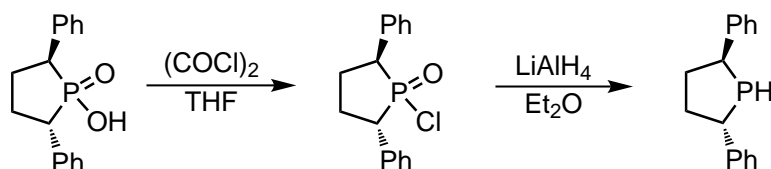
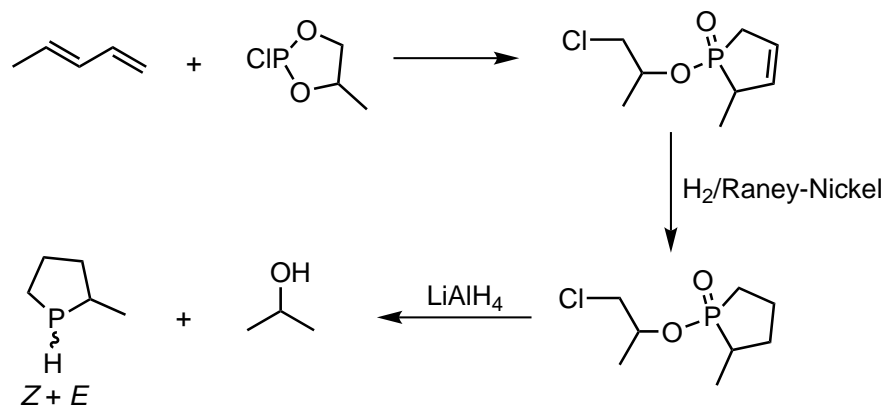


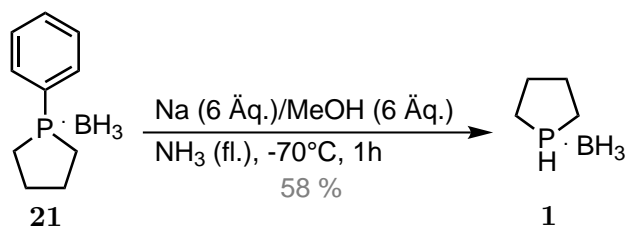
Abb. 2.29.: Synthese des 2,5-Diphenylphospholans mittels Reduktion von 1-Chlor-1-oxo-2,5-diphenylphospholan mittels LiAlH_4 von GALLAND *et al.*^[228-230]

Eine interessante Syntheseroute zur Darstellung einer chiralen Phospholanverbindung stellten 2006 COURET *et al.* vor (Abb. 2.30).^[231] Zunächst wurde das 1-(α -Methyl- β -chlorethoxy)-2-methyl-phospholenoxid ausgehend von 1,3-Pentadien und 2-Chlor-4-methyl-dioxaphospholan synthetisiert und im Anschluss mittels Wasserstoff zum 1-(α -Methyl- β -chlorethoxy)-2-methyl-phospholanoxid reduziert. Durch die Umsetzung dieses Produktes mit LiAlH_4 konnte das 2-Methylphospholan erhalten werden, welches NMR-spektroskopisch und mittels Elementaranalyse nachgewiesen wurde.^[231] Die erfolgreiche Bestimmung der Zusammensetzung des 2-Methylphospholans durch eine Elementaranalyse ist bemerkenswert, da es sich bei dem 2-Methylphospholan um eine flüchtige und leichtoxidierbare Verbindung handelt (vgl. BURK^[227] und GALLAND^[228,229]).

Im Jahr 2009 präsentierten STANKEVIČ und PIETRUSIEWICZ eine Untersuchung der Reduktion von borangeschützten Aryldialkylphosphinen unter Birch-ähnlichen Bedingun-

Abb. 2.30.: Synthese des 2-Methylphospholans nach COURET *et al.*^[231]

gen.^[232] Durch die Reduktion des borangeschützten 1-Phenylphospholans (**21**) konnten sie unter Abspaltung des Phenylringes das borangeschützte Phospholan (**1**, H-Pln · BH₃) mit einer Ausbeute von 58 % erhalten (Abb. 2.31).^[232]

Abb. 2.31.: Synthese des borangeschützten Phospholans (**1**, H-Pln · BH₃) nach STANKEVIČ und PIETRUSIEWICZ.^[232]

Die vorgestellten monodentaten Phospholanverbindungen dienen größtenteils für den Aufbau mehrzähliger Liganden. Allerdings werden auch monodentate, oft chirale, Phospholanliganden für die Verwendung in der asymmetrischen Katalyse untersucht. Ein Rhodiumkomplex, welcher das 1-Phenyl-2,5-diphenyl-phospholan als Ligand enthält, zeigte zum Beispiel für die asymmetrische Hydrierung von dreifachsubstituierten, nicht-zyklischen Enaminen hohe Enantioselektivitäten.^[230,233]

2.4.2. Mehrzählige Liganden mit chiralen Phospholanylgruppen

Chirale Phospholanliganden werden seit Ende der 1980er Jahre für die Anwendung in der metallkatalysierten, enantioselektiven hydrogenen Katalyse untersucht. Insbesondere durch die Koordination solcher Liganden an Rhodium wurden geeignete Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung entwickelt. Im Folgenden werden Beispiele aus der Literatur vorgestellt, um einen Überblick der vorhandenen chiralen, mehrzähligen Liganden mit Phospholanylgruppen und über deren Synthesen zu geben.

Im Jahr 1986 wurde von BRUNNER und SIEVI ein Rhodiumkomplex, der chirale Phospholanendonoren enthält und für die enantioselektive hydrogene Katalyse als Katalysator dient, synthetisiert (Abb. 2.32).^[234] Mithilfe des Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PP})]\text{PF}_6$ (COD = Cyclooctadien und PP = 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphospholano)ethan) gelang die katalytische Hydrierung von α -*N*-Acetamidozimtsäure zum *R*-*N*-Acetylphenylalanin mit einem Enantiomerenüberschuss *ee* von 16.8%. Der Ligand 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphospholano)ethan wurde durch die Umsetzung des Phospholanbausteins 3,4-Dimethoxyphospholan mit 1,2-Dibromethan bei einer Temperatur von 90 °C und anschließender Behandlung des entstandenen Phosphoniumsalzes mit 20%iger Natronlauge erhalten (Abb. 2.32).^[234] Hierbei wurde der Phospholanbaustein 3,4-Dimethoxyphospholan ausgehend von der Vorstufe 2,3-Dimethoxy-tetramethylen-di(*p*-toluolsulfonat)^[235] und dem Phosphin NaPH_2 in flüssigem Ammoniak synthetisiert (Abb. 2.32).^[234] Zudem synthetisierten BRUNNER und SIEVI noch weitere Derivate des Phospholanbausteins 3,4-Dimethoxyphospholan, bei denen das Wasserstoffatom, welches direkt am Phosphoratom gebunden ist, durch verschiedene Reste ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und Li) substituiert wurde.^[234] Zur Darstellung des mehrzähligen Liganden 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphospholano)ethan (Abb. 2.32) sowie beispielsweise der tertiären Phosphine 1-Methyl-3,4-dimethoxyphospholan und 1-Benzyl-3,4-dimethoxyphospholan wurde je-

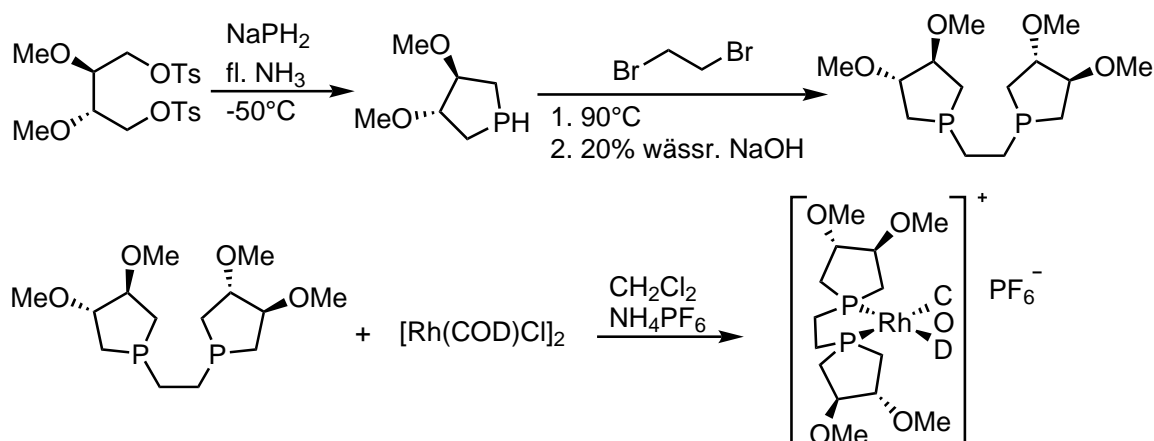


Abb. 2.32.: Synthese des bidentaten Phospholanliganden 1,2-Bis-(3,4-dimethoxyphospholano)ethan und dessen Koordination an Rhodium vorgestellt von BRUNNER und SIEVI.^[234]

weils der Weg über das Phosphoniumsalz (s. o.) gewählt. Die Umsetzung des Lithiumderivats des 3,4-Dimethoxyphospholans mit den entsprechenden Halogenalkanen stellt ebenfalls eine mögliche Syntheseroute zur Darstellung dieser Liganden dar. Diese Route erwies sich allerdings zur Alkylierung als nicht geeignet, da als Nebenreaktion ein Lithium-Halogen-Austausch auftreten kann.^[234]

Seit Anfang der 1990er Jahre beschäftigten sich BURK *et al.* mit Systemen für die enantioselektive hydrogen Katalyse basierend auf Liganden mit Phospholanylgruppen. Eine Auswahl dieser Liganden ist Abbildung 2.33 gezeigt. Im Folgenden werden einige Synthesen zur Darstellung der in Abbildung 2.33 abgebildeten Liganden präsentiert.

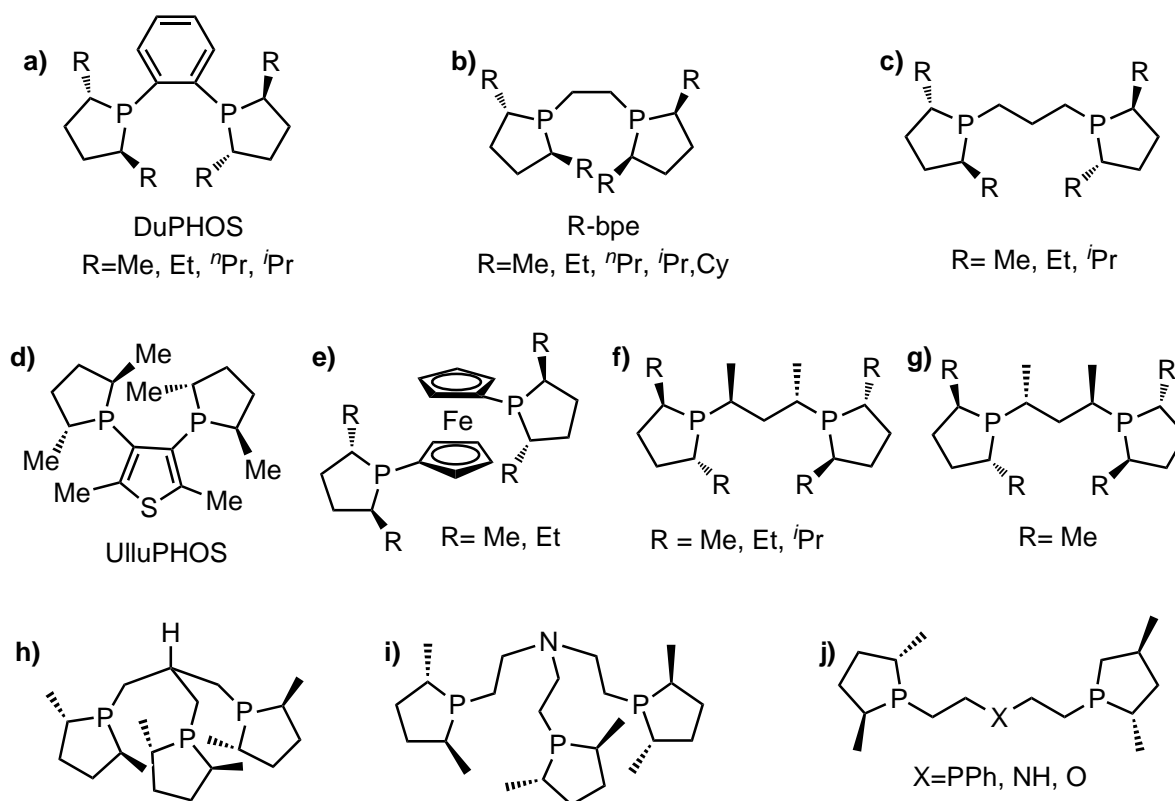


Abb. 2.33.: Von BURK *et al.* synthetisierte Liganden mit 2,5-*trans*-alkylsubstituierten Phospholanylgruppen.^[226,236-243]

Im Jahr 1990 veröffentlichten BURK *et al.* die Synthese der elektronenreichen, chiralen sowie bidentaten Phospholanliganden 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)ethan und 1,3-Bis(2,5-dimethylphospholano)propan (Abb. 2.33 b, c und Abb. 2.34).^[226] Um diese Liganden zu erhalten, musste zunächst der Phospholanbaustein 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan, welcher auch als monodentater Ligand dienen kann, synthetisiert werden (Abb. 2.34). Dafür wurde ein β -Ketoester mit Ru(BINAP) und KOH zu der entsprechenden Carbonsäure umgesetzt, welche im nächsten Schritt mittels einer Kolbereaktion zu dem gewünschten Diol reduziert wurde. Es erfolgte eine Mesylierung beider Hydroxylgruppen durch die Reaktion mit Methansulfonylchlorid.^[244] Anschließend

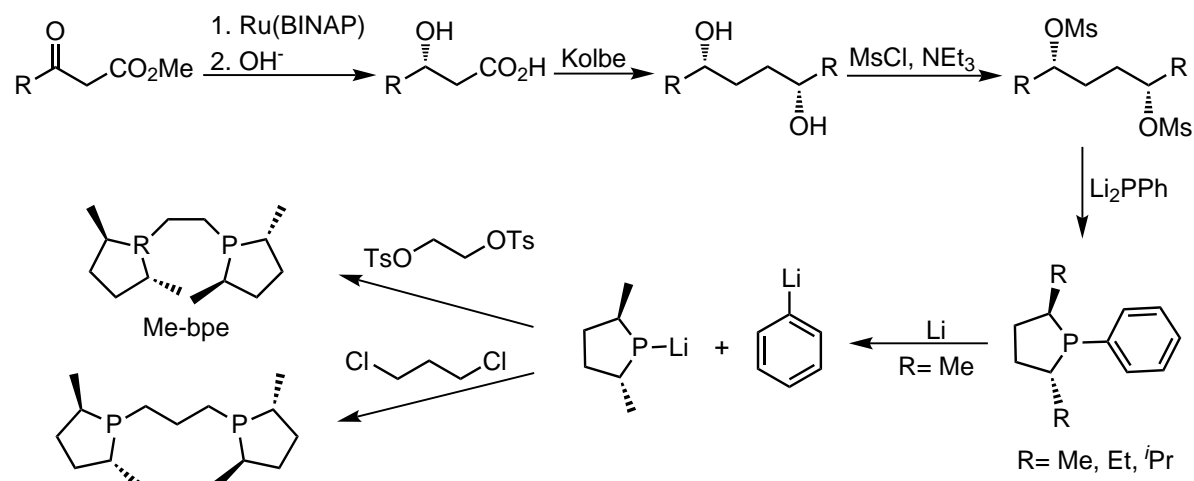


Abb. 2.34.: Synthese von monodentaten und bidentaten Liganden mit 2,5-alkylsubstituierten Phospholanylgruppen nach BURK *et al.*^[226]

wurde das Dimesylat mit Li₂PPh versetzt, sodass der monodentate Phospholanligand 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan erhalten wurde (Abb. 2.34).^[226] Nach gleicher Vorgehensweise, aber durch den Einsatz anderer Dirole, konnten überdies die monodentaten Liganden 2,5-Diethyl-1-phenylphospholan und 2,5-Diisopropyl-1-phenylphospholan synthetisiert werden (Abb. 2.34).^[226] Die Umsetzung des 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholans mit elementarem Lithium führte zu einer Mischung des 1-Lithium-2,5-Dimethylphospholanids und Phenyllithium, welche direkt mit 1,2-Bis(tosyloxy)ethan beziehungsweise 1,3-Dichlorpropan umgesetzt wurde und zu den bidentaten Liganden 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)ethan (Me-bpe) und 1,3-Bis(2,5-dimethylphospholano)propan führte (Abb. 2.33 b, c und Abb. 2.34).^[226] Später gelang nach der gleichen Route die Darstellung des 1,3-Bis(2,5-diethylphospholano)propans durch die Umsetzung des 2,5-Diethyl-1-phenylphospholans mit Lithium und 1,3-Dichlorpropan (Abb. 2.33 c). Das 2,5-Diisopropylphospholano-Analogon (Abb. 2.33 c) konnte nach dieser Syntheseroute ebenfalls, jedoch nicht isomerenrein, synthetisiert werden.^[238]

Ausgehend von 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan konnten unter ähnlichen Synthesebedingungen ebenfalls die Liganden mit der Zusammensetzung Bis(2,5-phospholanoethan)X mit X = PPh, NH oder O (Abb. 2.33 j)^[238] sowie tripodale Liganden (Abb. 2.33 h und i) erhalten werden.^[236–238] Für den PNP-Pincerliganden Bis(2-((2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholanoethyl))amin, der von BURK *et al.* bereits als entsprechendes (2*S*,5*S*)-Isomer synthetisiert wurde (Abb. 2.33 j),^[238] wurde im Jahr 2017 von GARBE *et al.* eine modifizierte Syntheseroute präsentiert.^[245,246] GARBE *et al.* sind nicht wie BURK *et al.* von 2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan ausgegangen, sondern wählten als Edukt 2,5-Dimethyl-1-trimethylsilylphospholan, welches durch die Reaktion mit Methanol zum entsprechenden 2,5-methylsubstituierten Phospholan umgesetzt wurde.^[245,246] Die anschließende Synthese des Liganden Bis(2-((2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholanoethyl))amin

erfolgte nach der Vorschrift von BURK *et al.* durch die Reaktion mit Bis(2-chlorethyl)-trimethylsilylamin und nachfolgender Entschützung.^[238,245,246] Durch die Umsetzung des PNP-Pincerliganden Bis(2-((2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholanoethyl))amin mit der Komplexvorstufe $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ konnte der Komplex $[\text{Mn}(\text{PNP})(\text{CO})_3]\text{Br}$ erhalten werden (Abb. 2.35).^[245,246] Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften dieses Komplexes in Bezug auf die Hydrierung von aliphatischen und aromatischen Ketonen zum entsprechenden Alkohol zeigte häufig eine hohe Enantioselektivität.^[245,246]

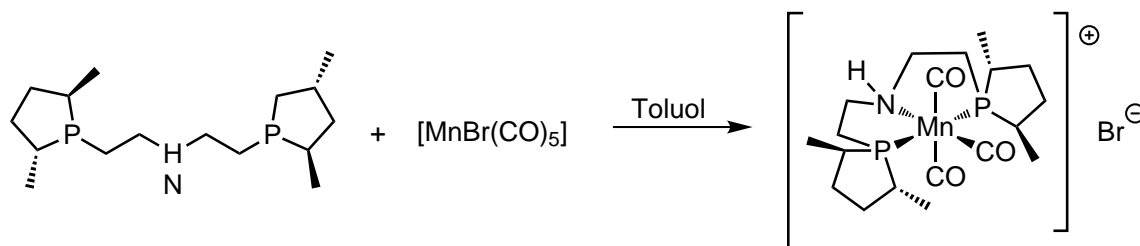


Abb. 2.35.: Synthese eines Carbonylmangankomplexes mit einem PNP-Pincerliganden, welcher Phospholangruppen enthält, präsentiert von GARBE *et al.*^[245,246]

Die Synthese bidentater Bis(phospholano)-Liganden mit einer Ethylbrücke (gängige Abkürzung: bpe-Liganden, Abb. 2.33 b) nach der Syntheseroute, die in Abbildung 2.34 dargestellt ist, gelang lediglich mit 2,5-methylsubstituierten Phospholanylgruppen (Me-bpe). Die in Abbildung 2.36 dargestellte Syntheseroute ermöglichte hingegen obendrein die Synthese von 1,2-Bis(phospholano)ethan-Liganden mit Ethyl-, *n*-Propyl- sowie *iso*-Propylsubstituierten Phospholandonoren (Et-bpe, ^{*n*}Pr-bpe, ^{*i*}Pr-bpe).^[239,240] Als Edukte

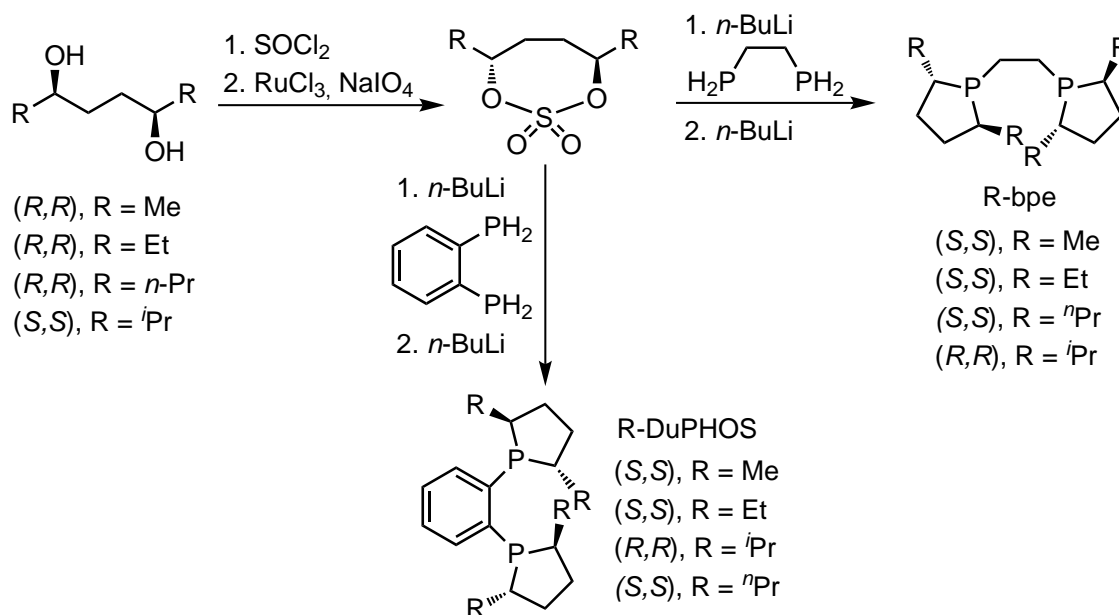


Abb. 2.36.: Syntheseroute von BURK *et al.* zur Darstellung der Phospholanliganden des Typs bpe und DuPHOS.^[239,240]

wurden analog zur Syntheseroute, die in Abbildung 2.34 gezeigt ist, die entsprechenden 1,4-Diole eingesetzt. Allerdings wurden diese, nach SHARPLESS *et al.*,^[247,248] mit Thionylchlorid, Rutheniumchlorid und Natriumperodat versetzt und in die entsprechenden zyklischen Sulfate überführt. Diese reagierten nach der Deprotonierung von 1,2-Bis(diphosphino)ethan mittels *n*-Butyllithium und anschließender erneuter Hinzugabe von *n*-Butyllithium zu den Liganden 1,2-Bis(2,5-alkylphosphino)ethan (Me-bpe, Et-bpe, ⁿPr-bpe, ⁱPr-bpe) (Abb. 2.36 und Abb. 2.33 b).^[239,240] Wenn anstelle des 1,2-Bis(diphosphino)ethans als Edukt 1,2-Bis(diphosphino)benzol für die Umsetzung mit den zyklischen Sulfaten gewählt wurde, konnten die entsprechenden 1,2-benzolverbrückten Bis(phospholano)-Liganden (1,2-Bis(2,5-alkylphospholano)benzol, alkyl = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr), auch DuPhos-Liganden genannt, synthetisiert werden (Abb. 2.36 und Abb. 2.33 a). Durch die Umsetzung eines zyklischen Sulfats mit einer geeigneten Di(phosphano)-Spezies und dem Einsatz von *n*-Butyllithium gelang zum einen BURK und GROSS die Synthese des 1,1'-Bis(phospholano)ferrocens^[243] (Abb. 2.33 e und Abb. 2.37 oben) und zum anderen BENINCORI *et al.* die Synthese des Liganden UlluPHOS von^[241] (Abb. 2.33 d und Abb. 2.37 unten).

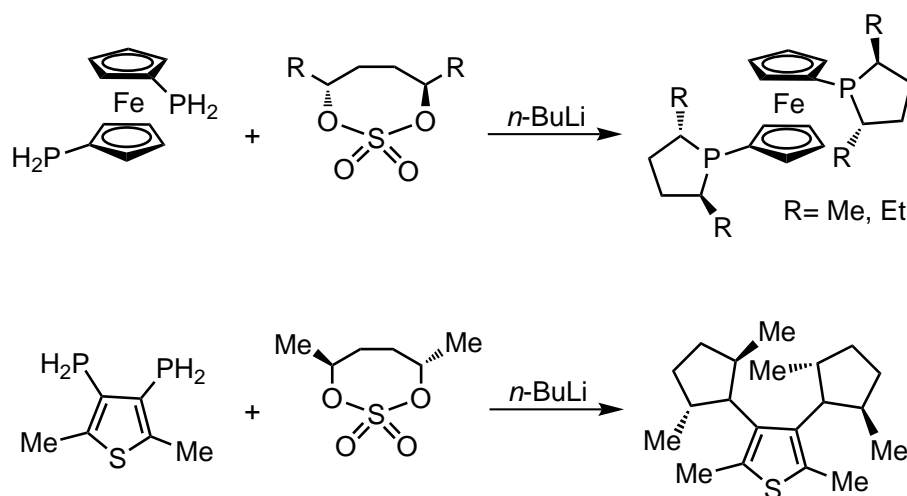


Abb. 2.37.: Synthese des 1,1'-Bis(phospholano)ferrocens^[243] von BURK und GROSS sowie des Liganden UlluPHOS^[241] von BENINCORI *et al.*

Im Jahr 2000 stellten BURK *et al.* eine Syntheseroute für 2,4-Bis(2,5-dialkylphospholano)pentan (alkyl = Me, Et oder ⁱPr) vor (Abb. 2.33 f und g). Diese Liganden weisen zusätzlich zu den in den Jahren 1990 und 1991 vorgestellten Liganden 1,3-Bis(2,5-dialkylphospholano)propan^[226,238] (Abb. 2.33 c) ein chirales Rückgrat auf und konnten über die entsprechenden borangeschützten 2,5-Dialkylphospholane, welche lithiiert und mit den Ditosylaten umgesetzt wurden, erhalten werden (Abb. 2.38).^[227]

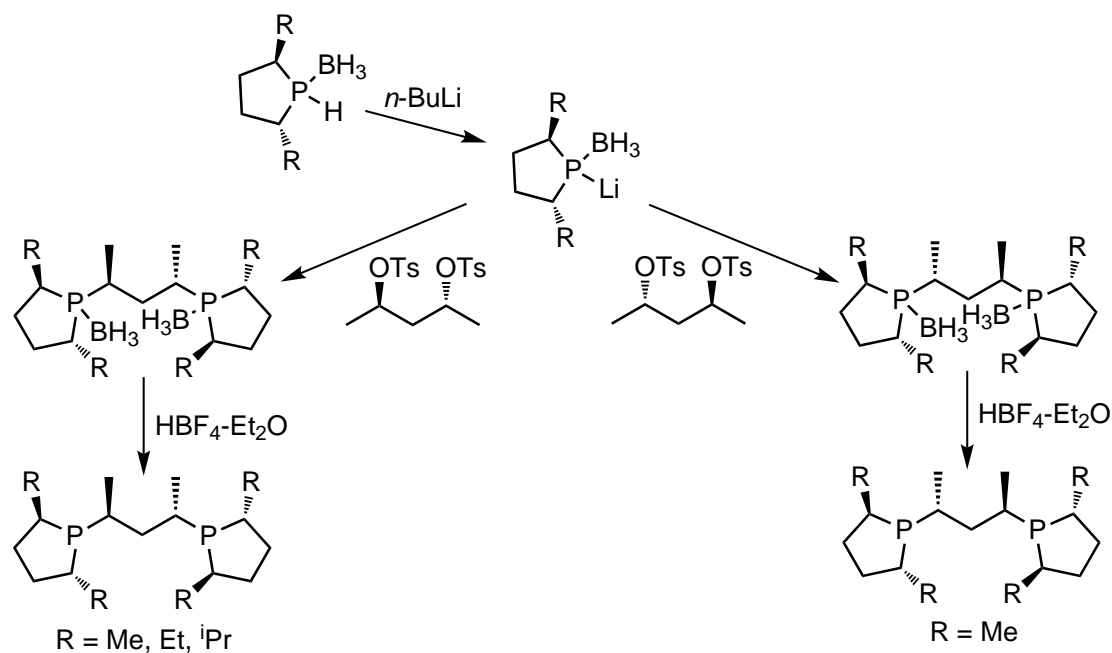


Abb. 2.38.: Synthese des 2,4-Bis(2,5-dialkylphospholano)pentans von BURK *et al.*^[227]

Die von BURK *et al.* synthetisierten Liganden wurden oft zu Rhodiumkomplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PP})]^+$ (COD = Cyclooctadien, PP = zweizähliger Phospholanligand) umgesetzt und die Eigenschaften dieser Komplexe in Bezug auf die katalytische Aktivität zur enantioselektiven Hydrierung untersucht. Speziell die Komplexe, die bidentate Liganden des Typs DuPHOS oder bpe (Abb. 2.33 a und b) enthalten, haben sich für die Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung als besonders geeignet erwiesen und zeigten hohe Enantioselektivitäten auf. Hierbei spielt der elektronenreiche Charakter der Phospholandonoren eine große Rolle.^[249] Die Reaktivität und die Enantioselektivität der Katalysatoren wird sowohl von den Alkylgruppen in 2- und 5-Position der Phospholanringe als auch von der Brücke zwischen beiden Phospholaneinheiten und vom Substrat selbst beeinflusst.^[249] Der Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Et-DuPHOS})]^+$ dient zum Beispiel als hervorragender Katalysator für die enantioselektive Hydrierung des Enamids von α -Acetamidoacrylaten, α -Acetoxyenolestern sowie α -Benzoyloxyenolestern und von $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Aminosäuren.^[240,250,251] Für die Hydrierung von Enamiden in α -Acetamidoacrylaten können ebenfalls die Liganden Me-DuPHOS und ⁿPr-DuPHOS verwendet werden, sodass mit den entsprechenden Rhodiumkomplexen als Katalysator eine Reihe von nicht-proteinogenen α -Aminosäure-Derivaten mit einer hohen Enantioselektivität erhalten werden konnten.^[239,252] Als geeignete Wahl für die enantioselektive Hydrierung sterisch anspruchsvoller β, β -disubstituierten α -Acetamidoacrylaten erwies sich indes der Komplex $[\text{Rh}(\text{R,R-Me-bpe})(\text{COD})]\text{OTf}$.^[253] Des Weiteren eignet sich der Ligand Me-bpe auch für die Hydrierung von β -substituierten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Aminosäuren.^[254]

Neben den Arbeiten von BURK *et al.* haben im Laufe der Jahre weitere Arbeitsgruppen die Phospholaneinheiten der DuPHOS- sowie der bpe-Ligandenklasse und das Rückgrat der Ligandenklasse DuPHOS modifiziert.^[255-266] Beispielsweise konnten HOLZ *et al.* sowie LI *et al.* ausgehend von D-Mannitol DuPHOS- und bpe-analoge Liganden mit zusätzlichen Alkyloxy-, Benzyloxy-, Acetal- oder Hydroxygruppen synthetisieren.^[257-260,265,267] Die Einführung dieser Gruppen hatte unter anderem einen Einfluss auf die Löslichkeit der Liganden beziehungsweise der entsprechenden Komplexe. Beispielsweise führten Hydroxygruppen in den Phospholaneinheiten zur Wasserlöslichkeit der Komplexe, sodass Hydrierungsreaktionen im wässrigen Medium durchgeführt werden konnten.^[260,263] Diese Liganden können, wie die ursprünglichen DuPHOS- und bpe-Liganden von BURK *et al.*, größtenteils für die enantioselective Hydrierung verwendet werden. Teilweise finden sie aber auch Anwendung im Bereich der Palladium-katalysierten, asymmetrischen Allylierung^[262] und der Chrom-katalysierten Ethylen-Tri- und Ethylen-Tetramerisierung.^[268] Außerdem ersetzten HOLZ *et al.* das Phenylrückgrat der DuPHOS-Liganden durch drei, vier, fünf- oder sechsgliedrige Heterocyklen oder Alicyklen. Diese Liganden gehören zur catASium[®]M-Serie der EVONIC DEGUSSA-GmbH.^[265,266] Zu dieser Serie gehört das von HOLZ *et al.* synthetisierte 2,3-Bis(2,5-dimethylphospholano)maleinsäureanhydrid (catASium[®]M, früher auch MalPHOS genannt). Die zugehörige Synthese ist in der Abbildung 2.39 dargestellt. Durch die Umsetzung eines zyklischen Sulfats mit P(TMS)₃ (TMS = SiMe₃) und Methyllithium (MeLi) wurde zunächst die Phospholanvorstufe 2,5-Dimethyl-1-trimethylsilylphospholan synthetisiert. Durch dessen Reaktion mit Dichlormaleinsäureanhydrid wurde der Ligand 2,3-Bis(2,5-dimethylphospholano)maleinsäureanhydrid (catASium[®]M) erhalten (Abb. 2.39). Dieser Ligand wurde zum Komplex [Rh(COD)(PP)]⁺ (COD = Cyclooctadien, PP = catASium[®]M) umgesetzt und dessen katalytische Aktivität in Bezug auf die enantioselective Hydrierung untersucht.^[265,266,269]

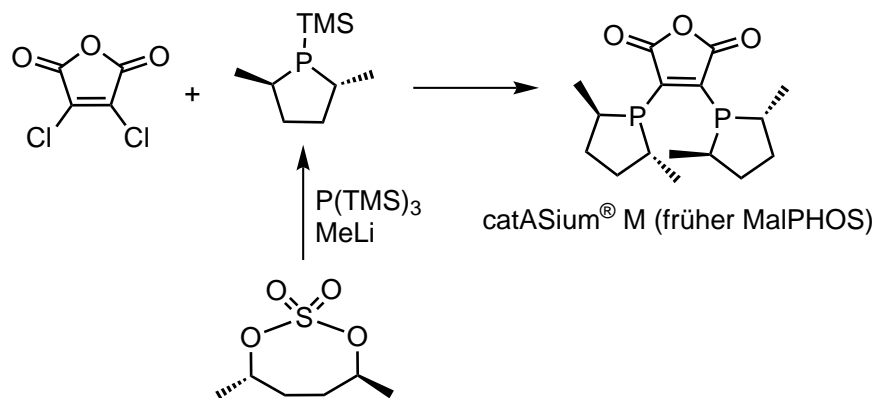


Abb. 2.39.: Synthese des 2,5-Dimethyl-1-trimethylsilylphospholans und die Umsetzung zu 2,3-Bis(2,5-dimethylphospholano)maleinsäureanhydrid (catASium[®]M, früher MalPHOS) publiziert von HOLZ *et al.*^[265]

Ein weiterer interessanter Phospholanligand (Abb. 2.40), der überdies in der synthetischen Stickstofffixierung Anwendung finden könnte, wurde 1996 von SABLONG *et al.* publiziert.^[270] Für die Darstellung des Pincerliganden 2,6-Bis[(2'*R*,5'*R*)-2',5'-dimethylphospholanomethyl]pyridin wurde erst nach BURK *et al.*^[236-238] das (2*R*,5*R*)-2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan synthetisiert. Durch die Phenylringabspaltung mittels Lithium^[226,236-238] erhielten sie das 1-Lithium-(2*R*,5*R*)-2,5-dimethylphospholanid. Dieses wurde *in situ* mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin, welches aus dem entsprechenden Diol durch die Reaktion mit Thionylchlorid erhalten wurde, zum gewünschten Phospholanpincerliganden umgesetzt (Abb. 2.40).^[270]

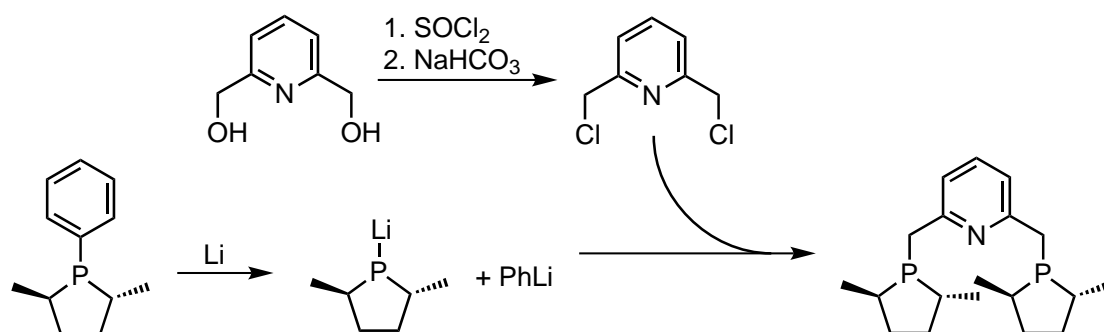


Abb. 2.40.: Synthese eines Pincerliganden mit chiralen Phospholanylgruppen veröffentlicht von SABLONG *et al.*^[270]

MORIMOTO *et al.* stellten im gleichen Jahr eine analoge Synthese des zweifach borangeschützten Pincerliganden 2,6-Bis[(2'*S*,5'*S*)-2',5'-dimethylphospholanomethyl]pyridin-diboran vor (Abb.2.41, links). Im Gegensatz zu SABLONG *et al.*, die die Synthese des ungeschützten (2'*R*,5'*R*)-Isomers veröffentlicht haben (Abb. 2.40),^[270] synthetisierten sie im ersten Schritt nach BURK *et al.*^[226,236-238,240] das borangeschützte (2*S*,5*S*)-2,5-Dimethyl-1-phenylphospholan. Mittels Lithium erfolgte anschließend die Abspaltung des Phenylringes,^[226,236-238] sodass das erhaltene borangeschützte 1-Lithium-(2*S*,5*S*)-2,5-dimethylphospholanid *in situ* mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin zum Liganden 2,6-Bis[(2'*S*,5'*S*)-2',5'-dimethylphospholanomethyl]pyridin-diboran umgesetzt wurde (Abb.2.41, links). Durch die Variation der Chlorvorstufen konnten noch weitere bidentate, borangeschützte Liganden mit Phospholanylgruppen erhalten werden (Abb.2.41, Mitte und rechts).^[271] Im Jahr 2011 veröffentlichten FILLOL *et al.* eine Reihe aminverbrückter Liganden des Typs NP₂ und NP₃, die als P-Donoren Phospholanylgruppen besitzen (Abb. 2.42).^[272] Als Schlüsselintermediat bei der Synthese dieser Liganden dienten Phospholaniumsalze, die im Gegensatz zu sekundären oder tertiären Phospholanverbindungen luft- und feuchtigkeitsstabil sind.^[272] Für die Phospholaniumsalze wurde 2,5-Dimethyl- beziehungsweise 2,5-Diphenylphospholan als Edukt verwendet, welches nach BURK *et al.* beziehungsweise GUILLEN *et al.* synthetisiert wurde.^[226,230,236,237,239] Die Phospholanverbindungen wurden jedoch nicht isoliert, sondern direkt mit einer wässrigen Formaldehydlösung

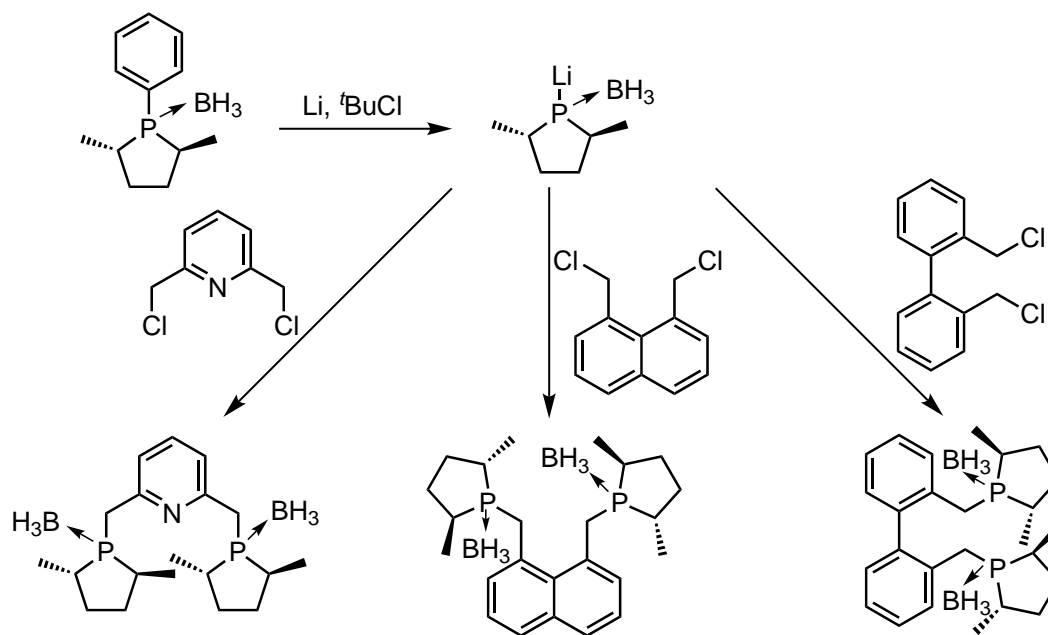


Abb. 2.41.: Bidentate Liganden mit asymmetrischen, borangeschützten Phospholaneinheiten von MORIMOTO *et al.*^[271]

versetzt. Die Zugabe von konzentrierter Salzsäure führte zur Bildung der entsprechenden Phospholaniumsalze. Durch die Umsetzung mit Triethylamin in Methanol und der anschließenden Hinzugabe von unterschiedlichen Aminen wurden die jeweiligen aminverbrückten Liganden mit zwei beziehungsweise drei asymmetrischen Phospholaneinheiten erhalten (Abb. 2.42).

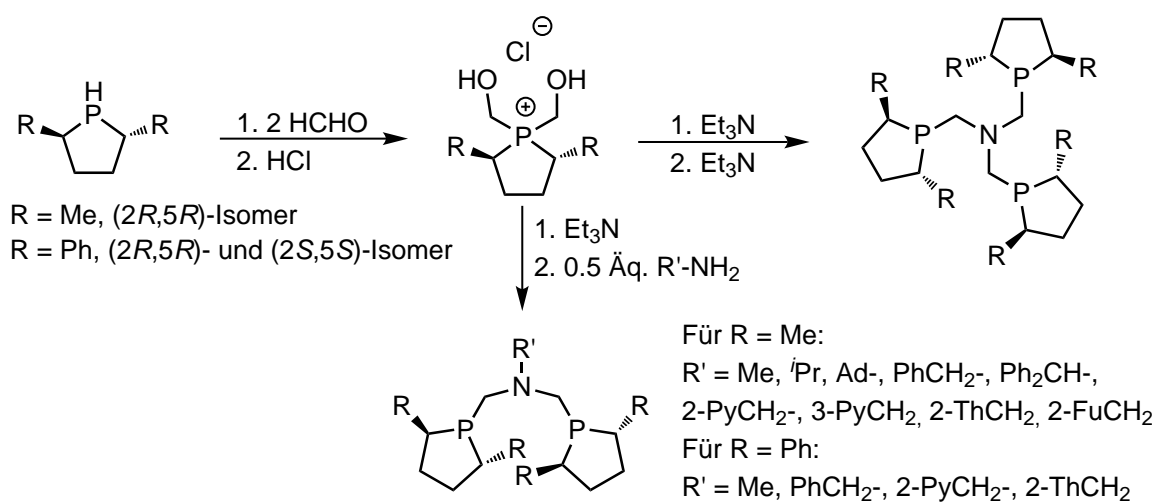


Abb. 2.42.: Aminverbrückte Liganden mit asymmetrischen Phospholaneinheiten publiziert von FILLOL *et al.*^[272]

Viele der Liganden, die in Abbildung 2.42 dargestellt sind, wurden für den Einsatz in der rhodiumkatalysierten, asymmetrischen Hydrierung von Olefinen getestet.^[272] Zudem publizierten RODRÍGUEZ *et al.* die Komplexbildung eines Teils dieser aminverbrückten Li-

ganden an Gold(I). Diese Gold(I)-Komplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität und Enantioselektivität am Beispiel der asymmetrischen Cyclohydroaminierung von *N*-geschützten γ -Allenylsulfonamiden untersucht.^[273]

Kürzlich stellten ZHANG *et al.* ein weiteres phospholanbasiertes System für die Mangan-katalysierte, enantioselektive Hydrierung von Ketonen vor.^[274,275] Solch enantioselektive Reaktionen sind ein wichtiger Bestandteil für die Herstellung von Medikamenten. Das System von ZHANG *et al.* beinhaltet einen PNN-Liganden und bildet Mangankomplexe der Form $[\text{Mn}(\text{PNN})(\text{CO})_2\text{Br}]$, die hohe Umsetzungsraten und Enantioselektivitäten zeigten. Als *P*-Donor dient hierbei eine 2,5-Diphenylphospholanylgruppe und als *N*-Donoren Lutidinium beziehungsweise Lutidiniumderivate sowie ein sekundäres Amin (Abb. 2.43).^[274,275]

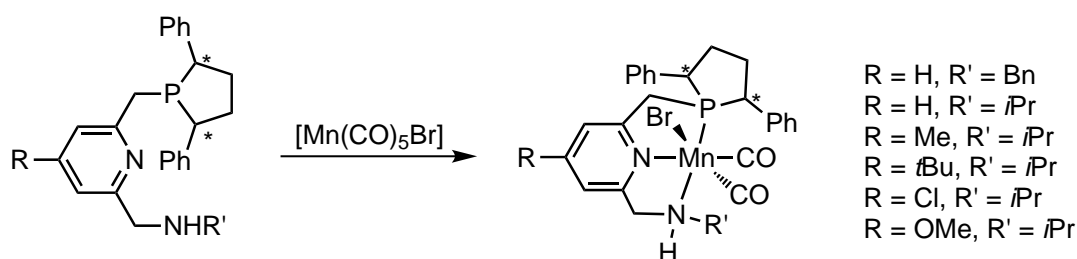


Abb. 2.43.: Mangan(I)-Komplexe von ZHANG *et al.* für die asymmetrische Hydrierung von Ketonen.^[274,275]

In der Literatur treten vorwiegend zweizählige, chirale Phospholanliganden auf, die sich anhand der Substituenten am Phospholanring und/oder durch die verbrückende Einheit unterscheiden. Da in der vorliegenden Arbeit achirale Phospholanylgruppen als Phosphindonoren eingesetzt werden, werden im nachfolgenden Kapitel literaturbekannte, mehrzählige Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen und deren Synthesen präsentiert.

2.4.3. Mehrzählige Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen

Im Gegensatz zu den chiralen Liganden mit Phospholanylgruppen sind in der Literatur nur wenige mehrzählige, achirale Phospholanliganden zu finden.

Einer der ersten bidentaten Liganden mit achiralen Phospholaneinheiten wurde 1993 von EMRICH und JOLLY publiziert.^[276] Durch die Reaktion von 1,4-Dilithiumbutan mit Trimethylphosphit konnte der Ligand 1,4-Bis(1-phospholano)butan erhalten werden (Abb. 2.44).^[276]

Drei Jahre später publizierten FIELD und THOMAS den zweizähligen Liganden 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (kurz: BPE5, Abb. 2.45),^[277] der nach der Synthesevorschrift von BURK zur Darstellung von chiralen bpe-Liganden synthetisiert wurde (Abb. 2.45, vgl. Abb. 2.36).^[240]

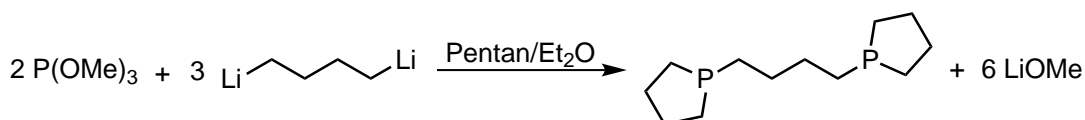


Abb. 2.44.: Synthese des zweizähligen Liganden 1,4-Bis(1-phospholano)butan von EMRICH und JOLLY.^[276]

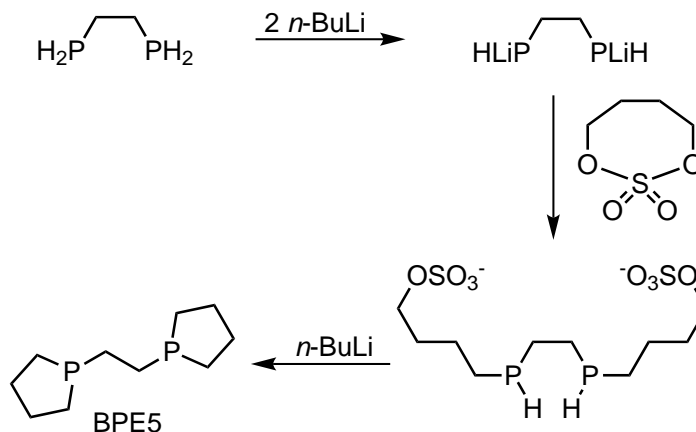


Abb. 2.45.: Synthese des zweizähligen Liganden 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (kurz: BPE5) von FIELD und THOMAS^[277] nach einer Vorschrift von BURK^[240].

Der Ligand BPE5 wurde zum Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{BPE5})_2\text{Cl}_2]$ umgesetzt.^[277,278] Dieser Komplex wurde von FIELD *et al.* mit weiteren Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{PP})_2\text{Cl}_2]$, die bidentate Phosphinliganden (PP), wie zum Beispiel 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (depe), 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) oder 1,2-Bis(di-*n*-propylphosphino)ethan (dprpe), enthalten, verglichen. Während bei den Komplexen $[\text{Fe}(\text{PP})_2\text{Cl}_2]$, die die bidentaten Liganden depe, dmpe oder dprpe enthalten, die jeweiligen *trans*-Komplexe vorlagen, entstand mit dem Phospholanliganden BPE5 ein Isomerengemisch mit der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{BPE5})_2\text{Cl}_2]$, bei dem das *cis*- und das *trans*-Isomer in einem Verhältnis von 9:1 vorlagen. Vom *cis*-Isomer konnte zudem eine Kristallstruktur erhalten werden.^[278] Des Weiteren wurden Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt, sodass Aussagen über die relative Bindungsstärke zwischen dem zweizähligen Phosphinliganden und dem Metallzentrum getroffen werden konnten. Die relativen Bindungsstärken der Liganden BPE5 und dmpe zum Metallzentrum im Komplex $[\text{Fe}(\text{PP})_2\text{Cl}_2]$ sind sehr ähnlich und größer die der Liganden depe und dprpe. Dabei wurde für den Chelatliganden dprpe die geringste relative Bindungsstärke ermittelt.

ALDER *et al.*^[279] und HADDOW *et al.* (b)^[280] synthetisierten auf unterschiedlichen Wegen den achiralen, bidentaten Liganden 1,3-Diphospholanopropan. ALDER *et al.* konnten durch die Umsetzung von 1,3-Diphosphinopropan mit *n*-Butyllithium und 1-Brom-3-Chlor-propan 1,3-Diphospholanopropan erhalten (Abb. 2.46 a). Die Ausbeute betrug hierbei jedoch lediglich 12%.^[279] Auf diesem Wege konnte auch das 1,4-Diphospholano-

butan bei der Verwendung von 1,4-Diphosphinobutan als Edukt erhalten werden.^[279] Für die Darstellung des Liganden 1,3-Diphospholanopropan nach HADDOW *et al.* wurde zunächst 1-Phenylphospholan^[281] mit 1,3-Dibrombutan in Acetonitril umgesetzt, sodass ein Phosphoniumsalz erhalten wurde. Die Versetzung des Phosphoniumsalzes mit NaOH ergab das Oxid, welches durch die Umsetzung mit Phenylsilan zu 1,3-Diphospholanopropan reduziert wurde (Abb. 2.46 b).^[280]

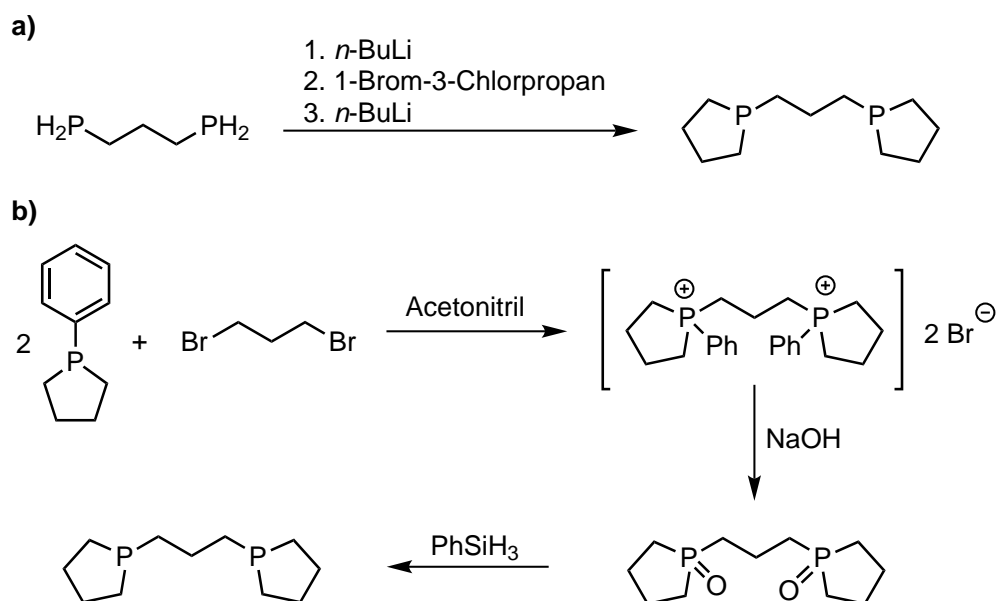


Abb. 2.46.: Synthese des achiralen, bidentaten Liganden 1,3-Diphospholanopropan von ALDER *et al.* (a) und HADDOW *et al.*^[279,280]

Weitere Beispiele für Liganden mit achiralen Phospholandonoren in der Literatur präsentieren Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis HEY-HAWKINS, in denen das Koordinationsverhalten von langkettigen Di(phospholano)alkanen an Gold(I), Silber(I) und Kupfer(I) untersucht wurde.^[282–285]

STREITBERGER *et al.* synthetisierten Diphospholanliganden mit unterschiedlichen Kettenlängen ($\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{P}$, $n = 3-9$),^[282] wobei die Syntheseroute zur Darstellung des Liganden 1,3-Diphospholanopropan von HADDOW *et al.*^[280] in modifizierter Form verwendet wurde (vgl. Abb. 2.46 b). Für die Reduktion der Diphospholanoxide verwendeten STREITBERGER *et al.* LiAlH_4 und Trimethylsilylchlorid anstelle von Phenylsilan, welches von HADDOW *et al.*^[280] benutzt wurde. Des Weiteren erfolgte die Synthese des benötigten 1-Phenylphospholans nach GRÜTTNER *et al.*^[213] Diese Diphospholanliganden wurden anschließend an Gold(I) koordiniert. Es zeigte sich, dass je nach Kettenlänge unterschiedliche Komplexgeometrien erhalten wurden. Für Kettenlängen mit $n = 3, 5, 7$ und 9 wurden nach der Umsetzung mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ($\text{tht} = \text{Tetrahydrothiophen}$) in Dichlormethan Makrozyklen des Typs $[\text{Au}_2(\mu\text{-L})_2]\text{Cl}_2$ mit $\text{L} = \text{Diphospholanoalkan}$ erhalten (Abb. 2.47). Diese makrozyklischen Komplexe sind luft- und lichtstabil, während die

unkoordinierten Diphospholanliganden luftempfindlich sind. Bei einer geraden Anzahl an verbrückenden Kohlenstoffatomen ergaben sich entweder Ketten ($n = 4$) oder Nanotubes ($n = 6$ und 8) (Abb. 2.47). Die Chlorid-Ionen konnten für die Komplexe mit den Liganden (L), die eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen aufwiesen, mit BF_4^- substituiert werden, sodass für $n = 3, 7$ und 9 die analogen Makrozyklen $[\text{Au}_2(\mu\text{-L})_2](\text{BF}_4)_2$ entstanden sind. Für den Liganden 1,7-Bis(phospholano)heptan ($n = 5$) wurden allerdings aurophile Wechselwirkungen beobachtet, die zu einer Kettenstruktur führten.^[282]

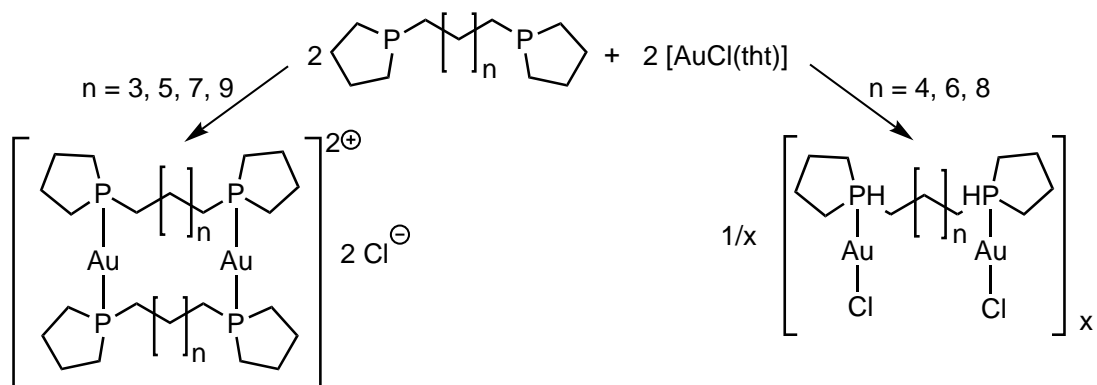


Abb. 2.47.: Koordination von flexiblen Diphospholanliganden mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen an Gold(I).^[282]

Zwei Jahre später variierten STREITBERGER *et al.* die Synthese der Liganden 1,5-Diphospholanopentan, 1,7-Diphospholanoheptan und 1,9-Diphospholanononan.^[283] Als Ausgangsmaterial verwendeten sie nicht mehr 1-Phenylphospholan, sondern 1-Benzylphospholan. Dieses wurde wiederum mit den entsprechenden Dibromalkanen in Acetonitril zu den Phosphoniumsalzen umgesetzt, welche mit LiAlH_4 zu den Diphospholanoalkanen reduziert wurde (Abb. 2.48).^[283] Die Koordination dieser Liganden an Silber(I) durch die Umsetzung mit $[\text{AgBF}_4]$ in Dichlormethan führte zu Makrozyklen des Typs $[\text{Ag}_2(\mu\text{-L})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{L} = \text{Bis}(\text{phospholano})\text{alkan}$ (vgl. Au(I)-Komplexe in Abb. 2.47).

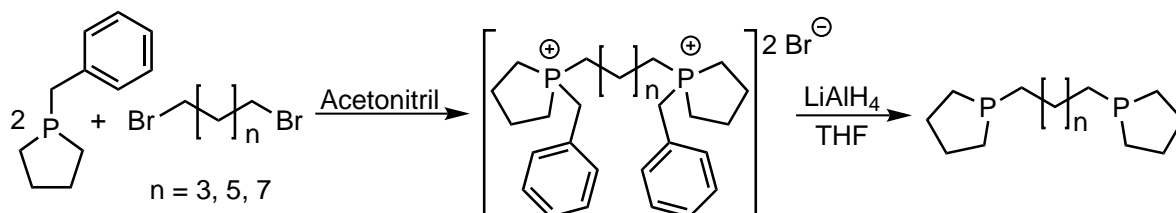


Abb. 2.48.: Synthese von flexiblen Diphospholanliganden mit unterschiedlichen Kettenlängen ausgehend von Benzylphospholan.^[283]

In einer späteren Publikation von BOAR *et al.* wurde das Koordinationsverhalten des Liganden 1,5-Diphospholanopentan an Kupfer(I) bei unterschiedlichen Ligand-Metall-Verhältnissen und Verdünnungen untersucht.^[284] Als Präkursor wurde $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$

benutzt. Es zeigte sich, dass je nach Ligand-Metall-Verhältnis und je nach Lösungsmittelmenge entweder eine sogenannte *Paddle-Wheel*-Struktur, die ein Ligand-Metall-Verhältnis von 3:2 aufweist, oder eine *Box-type*-Struktur, in der ein Ligand-Metall-Verhältnis von 8:4 vorliegt, gebildet wird.^[284]

Im Jahr 2016 publizierten D'JAKNONOV *et al.* Molybdän-Carbonyl-Komplexe mit Liganden, die tertiäre Phospholandonoren besitzen.^[286] Neben den Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}]$ mit den einzähligen, chiralen, tertiären Phospholanliganden (P) 3-Hexyl-1-phenylphospholan oder 3-Benzyl-1-methylphospholan wurden auch dinukleare Molybdän-Carbonyl-Komplexe vorgestellt.^[286,287] Die Synthese der bidentaten Liganden (PP) und der erhaltenen Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPMo}(\text{CO})_5]$ sind in Abbildung 2.49 gezeigt.

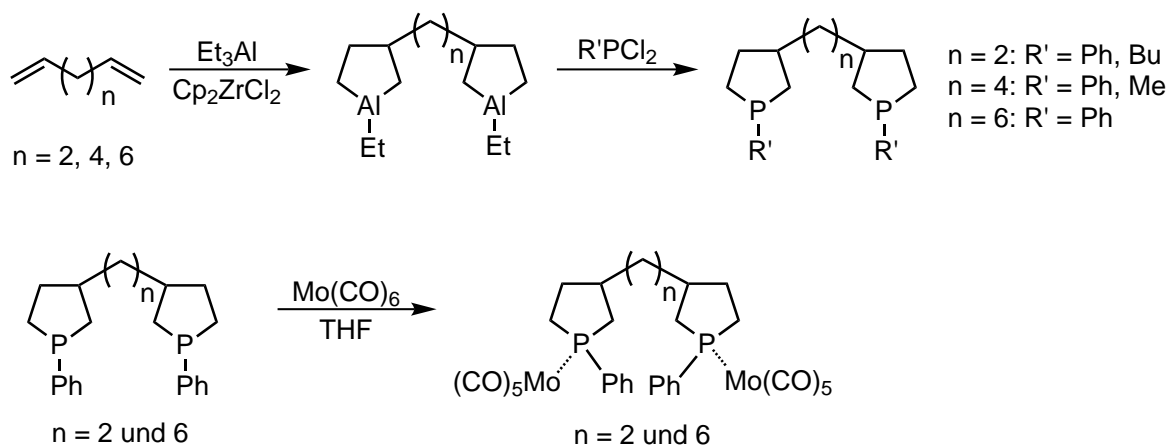


Abb. 2.49.: Synthese zweizähliger Liganden mit tertiären Phospholandonoren und Umsetzung zu zweikernige Molybdän-Carbonyl-Komplexe.^[286]

2.5. Motivation und Aufgabenstellung

Im Arbeitskreis TUCZEK wird im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung das Ziel verfolgt, basierend auf dem CHATT-System^[126,127,131,288] (vgl. Kapitel 2.3.1), einen Mono-(distickstoff)-Komplex, der als Katalysator für die N₂-zu-NH₃-Reduktion fungiert, zu entwickeln. Des Weiteren ist der Erhalt fundierter mechanistischer Kenntnisse dieser katalytischen Reduktion eines solchen CHATT-ähnlichen Systems von Interesse. In klassischen CHATT-Bis(distickstoff)-Komplexen treten bei der Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak Nebenreaktionen auf, die zu einem Verlust des Katalysators führen. Um diese zu minimieren, soll durch den Einsatz mehrzähliger Liganden die *trans*-Position zum N₂-Liganden abgesättigt und eine stabile Ligandenumgebung, die während der Katalyse erhalten bleibt, geschaffen werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Dazu wird und wurde im Arbeitskreis TUCZEK der Einsatz tridentater^[141,192,195,196,198], tripodaler^[97–99,194,196,289–292] und auch höherzähliger Phosphinliganden^[123,193,196,293,294] untersucht. In vorherigen Arbeiten wurde dargelegt, dass die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden einen großen Einfluss auf die Bildung und Stabilität der Mono(distickstoff)-Komplexe sowie auf die Aktivierung des N₂-Liganden haben (vgl. Kapitel 2.3.3 sowie 4 und 5 (Einleitung)).^[96–98,123,192,194,196,198,199,205,207,289,291,292,294] Der Einsatz von Alkylphosphinen im Gegensatz zu Arylphosphinen führt aufgrund der besseren σ -Donor- und der geringeren π -Akzeptorfähigkeit der Alkylphosphine^[4,210–212] im Allgemeinen zu einer besseren Aktivierung der NN-Bindung.^[96–98,123,192,194,196,198,289,291,292] Der sterische Anspruch der Liganden, insbesondere der enthaltenen Donorgruppen, beeinflusst ebenfalls die Aktivierung der N₂-Bindung. Dafür können unterschiedliche Metall-Ligand-Bindungsstärken und weitere Strukturänderungen verantwortlich sein.^[98,194,196,212,292] Eine gewisse sterische Abschirmung des N₂-Liganden ist zudem von Vorteil, da infolgedessen Nebenreaktionen, wie die Bildung eines zweikernigen Komplexes oder eine Substitution des N₂-Liganden, erschwert werden. Außerdem kann eine sterische Abschirmung des Metallzentrums bewirken, dass die bei einer Protonierungsreaktion mögliche Bildung eines Metall-Hydrido-Komplexes minimiert wird. Dies ist wünschenswert, da die Ausbildung einer Metall-Hydrido-Bindung ebenfalls die Substitution oder Desaktivierung des N₂-Liganden hervorrufen kann.^[123,196,295–298] Der sterische Anspruch der Donorgruppen darf jedoch nicht zu groß sein, was am Beispiel von Diisopropylphosphanylgruppen von L. SÖNCKSEN gezeigt werden konnte. Er untersuchte die Synthese und Koordination von tripodalen Liganden, die als Donoren Diisopropylphosphanylgruppen enthalten, um eine gute Aktivierung der NN-Bindung in Mono(distickstoff)-Komplexen zu erreichen.^[98,291] Bei der Synthese von tripodalen Liganden mit dem starren Neopentylgrundgerüst gelang es ihm jedoch lediglich, eine Diisopropylphosphanylgruppe in das Ligandengerüst einzuführen. Der erhaltene tripodale Ligand trpd-1 (**39**, MeC(CH₂PⁱPr₂)(CH₂PPh₂)₂, (3-Diiso-

propylphosphino)-2-(diphenylphosphinomethyl)-2-methylpropyldiphenylphosphin), welcher eine Diisopropylphosphanyl- und zwei Diphenylphosphanylgruppe(n) enthält, konnte zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) umgesetzt werden. Aufgrund der moderaten Aktivierung des N_2 -Liganden ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1965 \text{ cm}^{-1}$)^[98,291], die eine Protonierung des N_2 -Liganden ermöglicht,^[122] gelang ebenfalls die anschließende Umsetzung zum entsprechenden NNH_2 -Komplex. Die Darstellung von neopentylbasierten tripodalen Liganden mit zwei oder drei Diisopropylphosphindonoren, die zu einer noch besseren Aktivierung des N_2 -Liganden hätten führen können, war dahingegen aus sterischen Gründen nicht möglich.^[98,291]

Aufgrund dessen wird sich im Arbeitskreis TUCZEK auch mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkylphosphinen beschäftigt. Ein Maß für den sterischen Anspruch von Phosphanylgruppen ist der TOLMAN-Kegelwinkel θ , welcher von C. TOLMAN mit einem physikalischen Modell für koordinierende Phosphine in Nickelkomplexen bestimmt wurde.^[212,299,300] Eine schematische Darstellung des TOLMAN-Kegelwinkels θ für ein Monophosphin mit drei gleichen Substituenten R, welches an ein Metallzentrum koordiniert, ist in Abbildung 2.50 zu sehen. Hierbei wurde der Abstand zwischen dem Metallatom und dem Phosphoratom des Phosphins von C. TOLMAN auf 2.28 \AA festgelegt. Das Metallzentrum M ist an der Spitze eines aufgespannten Kegels positioniert, welcher durch die van-der-Waals-Radien der äußeren Atome des koordinierten Phosphins begrenzt wird. Der resultierende Öffnungswinkel des Kegels θ wird als TOLMAN-Kegelwinkel θ bezeichnet.^[212]

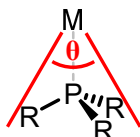


Abb. 2.50.: Schematische Darstellung des TOLMAN-Kegelwinkels (θ) für die Koordination von symmetrischen Phosphinliganden an Übergangsmetallen in Anlehnung an [212].

Auf eine ähnliche Weise erfolgt ebenso die Berechnung des Platzbedarfes für unsymmetrische Monophosphine.^[212] Diese Methode ist zwar nicht direkt auf mehrzählige Phosphinliganden übertragbar, stellt sich allerdings als einfaches Hilfsmittel heraus, um den Platzbedarf von Phosphinliganden beziehungsweise Phosphindonoren einschätzen zu können. Genauere Kegelwinkel können anhand von Einkristallstrukturdaten und durch verschiedene Rechenmodelle ermittelt werden.^[301–304] Der von C. TOLMAN ermittelte Kegelwinkel θ von $\text{P}(\text{iPr})_3$ beträgt 160° , sodass $\text{P}(\text{iPr})_3$ einen noch größeren Raumbedarf als PPh_3 ($\theta = 145^\circ$) aufweist.^[212] Kleinere Kegelwinkel besitzen beispielsweise die Phosphine PEt_3 ($\theta = 132^\circ$) sowie PMe_3 ($\theta = 118^\circ$),^[212] sodass mehrzählige Liganden mit Diethyl-^[196,201,305] und Dimethylphosphindonoren^[97,123,194,196,292] aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs im Arbeitskreis TUCZEK für den Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung untersucht werden.

S. DOMMASCHK (GEB. HINRICHSSEN) synthetisierte zum Beispiel den pentadentaten tetrapodalen Liganden $P_2^{\text{Me}}PP_2^{\text{Ph}}$ (**41**, kurz: PentaPod), welcher im tripodalen Teil Dimethylphosphanylgruppen und im tridentaten Teil des Liganden Diphenylphosphindonoren enthält (vgl. Kapitel 2.3.3). Dieser Ligand wurde zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{Me}}PP_2^{\text{Ph}})]$ (**42**), welcher eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1929 cm^{-1} aufweist, umgesetzt und zeigt damit bis heute die stärkste Aktivierung der NN-Bindung eines isolierbaren, reinen Molybdän-Distickstoff-Komplexes mit einer Pentaphosphinumbgebung. Es war möglich, diesen Mono(distickstoff)- zum NH_2 -Komplex umzusetzen, wobei bei der Protonierung als Nebenprodukt eine unerwünschte Hydrido-Spezies entstand.^[123,193,196] Es ist anzunehmen, dass der geringe sterische Anspruch der Dimethylphosphindonoren für die Bildung des Metall-Hydrido-Komplexes verantwortlich ist, die die katalytische Wirksamkeit des Mono(distickstoff)-Komplexes **42** für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion herabsetzt.^[123,196]

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich möglicherweise durch weitere Optimierung des PentaPod-Systems, zum Beispiel indem die Bildung eines Hydrido-Komplexes verhindert wird, ein geeigneter Katalysator für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion erhalten. Ein Erfolg versprechender Ansatz ist dabei, die sterisch wenig anspruchsvollen Dimethylphosphindonoren wiederum durch Alkylphosphanylgruppen mit einem geeigneten höheren Raumbedarf zu ersetzen. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb mehrzählige Liganden mit Phospholandonoren für den Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung thematisiert. Der von BABER *et al.* mittels Einkristallstrukturdaten bestimmte Kegelwinkel von $\theta = 140^\circ$ für das 1-Phenylphospholan ($^{\text{Ph}}\text{Pln}$) im Komplex $[\text{PtCl}_2(^{\text{Ph}}\text{Pln})_2]$ ^[281] deutet darauf hin, dass Phospholandonoren einen geringeren sterischen Anspruch als Diisopropylphosphindonoren und einen größeren als Dimethylphosphindonoren besitzen. Somit sollte der N_2 -Ligand und das Metallzentrum in Mono(distickstoff)-Komplexen durch den Einsatz von Phospholandonoren ausreichend gegen Nebenreaktionen abgeschirmt sein und gleichzeitig eine hohe Aktivierung der NN-Bindung erreicht werden. Die Anwendung von Phospholandonoren in der synthetischen Stickstofffixierung ist bisher nicht untersucht worden. Indessen wird eine Vielzahl von chiralen Phospholanverbindungen im Bereich der asymmetrischen Katalyse eingesetzt, wobei der Fokus hierbei auf der enantioselektiven Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen liegt (vgl. Kapitel 2.4).^[226,236–240,245,246,249,257,262,263,270–274,306–310] Die Zahl achiraler Liganden mit Phospholandonoren ist hingegen gering und es existieren nur wenige Beispiele für solche Liganden, die an Übergangsmetallen wie Fe(II), Au(I) oder Mo(0) koordinieren (vgl. Kapitel 2.4).^[277,278,282–284,286]

Im Rahmen dieser Arbeit werden Synthesen mehrzähliger Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen sowie deren Komplexierung diskutiert und deren Einsatz in der molybdänbasierten, synthetischen Stickstofffixierung untersucht. Die Wahl achiraler Phospho-

lanylgruppen beruht darauf, dass der sterische Anspruch des Phospholandonors vermutlich durch organische Reste am Phospholanring zu groß wird. Es ist wünschenswert einen Phospholanbaustein zu synthetisieren, der mit unterschiedlichen Ligandvorstufen durch Substitutionsreaktionen zu einer Vielzahl von Liganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften umgesetzt werden kann. Solch eine divergente Synthesestrategie reduziert den Aufwand, einen Katalysator mit hinreichender Aktivierung des N_2 -Liganden sowie Komplexstabilität für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak zu entwickeln. Unterschiedliche Ansätze zur Darstellung des Phospholanbausteins werden im Kapitel 3 behandelt und diskutiert.

Da der Einsatz von mehrzähligen Liganden mit Phospholandonoren zur Darstellung von Distickstoff-Komplexen für die Anwendung im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung in der Literatur noch gänzlich unbekannt ist, wurde der Fokus auf lineare tridentate und neopentylbasierte tripodale Liganden gelegt, um einerseits die Eigenschaften bei der Handhabung sowie das Reaktionsvermögen des Phospholanbausteins und andererseits das Koordinationsverhalten der erhaltenen Liganden zu charakterisieren. Begonnen wurde mit der Synthese des linearen tridentaten Liganden Bis(3-phospholanopropyl)phenylphosphin (**3**, prPP(Ph)P-pln, Abb. 2.51) (Kapitel 3.1.1 und 4), da die Einführung der Phospholananylgruppen hierbei nicht durch sterische Effekte, wie bei tripodalen Liganden mit einem Neopentylrückgrat (vgl. Arbeiten von L. SÖNCKSEN^[98,291]), beeinflusst wird. Lineare tridentate Liganden weisen jedoch eine große Flexibilität auf, sodass bei der Umsetzung zu Mono(distickstoff)-Komplexen Isomere, die zu einer unterschiedlichen Aktivierung des N_2 -Liganden führen, gebildet werden können.^[140,141,191,192,198,209] Tripodale Liganden mit einem Neopentylrückgrat sind hingegen starr und können im Gegensatz zu den tridentaten Liganden nur *facial* an das Metallzentrum koordinieren. Des Weiteren wird durch die geringe Flexibilität auch eine bessere Stabilität der Ligandenumgebung während der N_2 -zu- NH_3 -Reduktion erwartet. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch neopentylbasierte tripodale Liganden mit Phospholandonoren synthetisiert und die Umsetzung zu Mono(distickstoff)-Komplexen untersucht (Kapitel 5). Um eine höhere Aktivierung des N_2 -Liganden als im Komplex $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**40**) (vgl. Arbeiten von L. SÖNCKSEN^[98,291]) zu erzielen, sind neben der Synthese des tripodalen Liganden 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(phospholanomethyl)ethan (**11**, trpd-1pln), welcher eine Phospholananylgruppe enthält (vgl. trpd-1 (**39**)), die zweifach und dreifach Phospholan-substituierten Liganden 1-(Diphenylphosphinomethyl)-1,1-bis-(phospholanomethyl)ethan (**10**, trpd-2pln) und 1,1,1-Tris(phospholanomethyl)ethan (**9**, trpd-3pln) von großem Interesse (Abb. 2.51).

Das Koordinationsverhalten der synthetisierten dreizähligen Liganden mit Phospholananylgruppen wurde an Molybdän(III) sowie Molybdän(0) untersucht (Abb. 2.51). Da eine Vielzahl von molybdänbasierten Distickstoff-Komplexen und entsprechende Vorstufen

mit mehrzähligen Phosphinliganden bekannt sind, wurde dieses Metall zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens gewählt (vgl. Kapitel 2.3). Zudem besitzt der Arbeitskreis TUCZEK eine große Expertise in diesem Bereich, sodass zum Teil auf etablierte Syntheserouten zurückgegriffen werden konnte und geeignete Komplexe zum Vergleich vorlagen (vgl. Kapitel 2.3.3). Für die Darstellung der Molybdän-Distickstoff-Komplexe, die die dreizähligen Liganden mit Phospholandonoren enthalten, wurde die Route über Molybdän(III)-Stufen des Typs $[\text{MoX}_3(\text{PPP})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I ; PPP = dreizähliger Phosphinligand), die mittels Natriumamalgam unter Einsatz von unterschiedlichen Phosphinen als Coliganden zu Distickstoff-Komplexen reduziert werden, gewählt. Des Weiteren wurden Protonierungsversuche der isolierten Molybdän-Distickstoff-Komplexe zur Darstellung der entsprechenden NNH_2 -Komplexe durchgeführt, um zu ermitteln, ob die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion an diesen Komplexen möglich ist (Abb. 2.51).

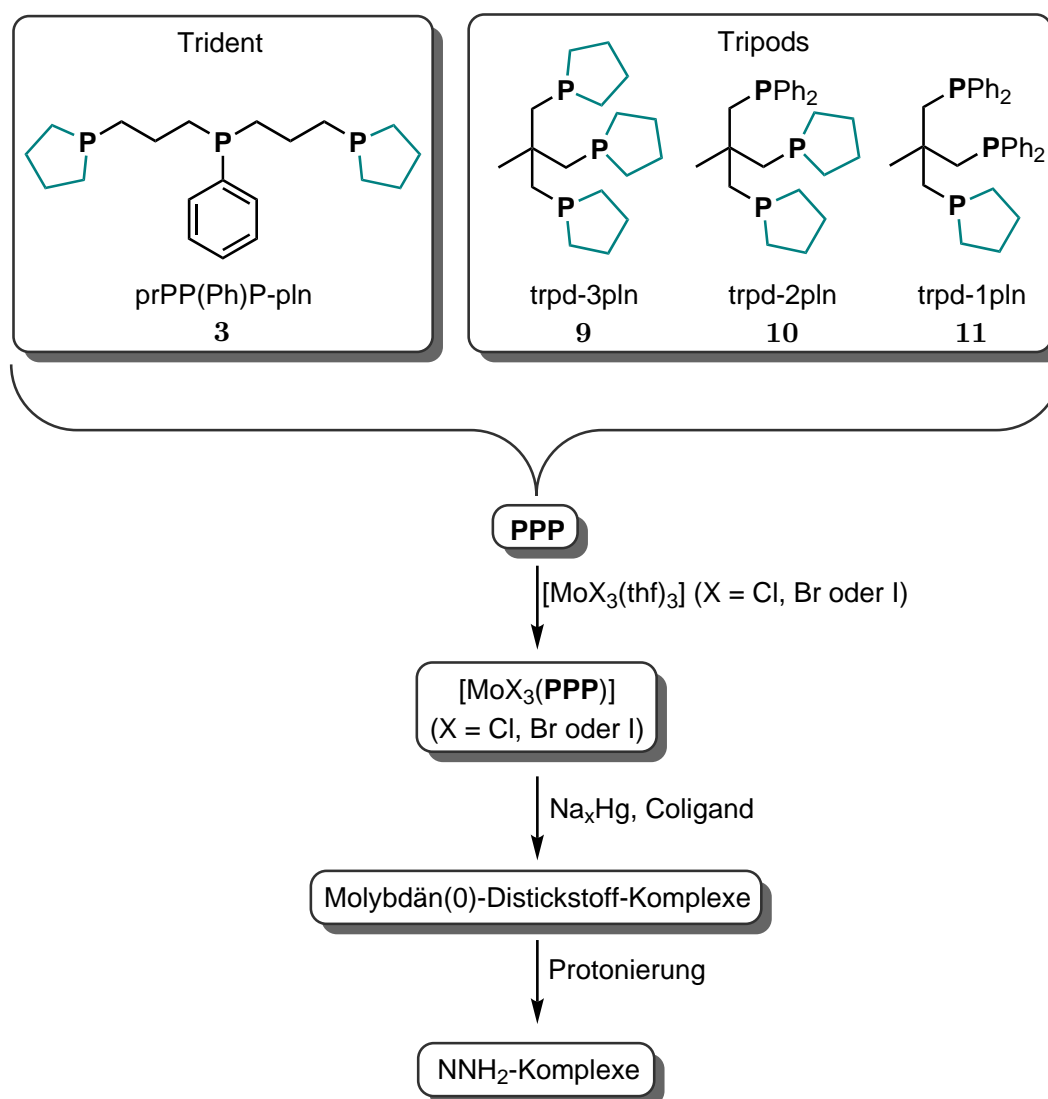


Abb. 2.51.: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten dreizähligen Liganden und deren Umsetzung zu Molybdänkomplexen für den Einsatz in der synthetischen Stickstofffixierung.

3. Phospholan als Baustein für mehrzählige Phosphinliganden

Das Kapitel 2.4 gibt einen Überblick literaturbekannter Liganden mit Phospholandonoren. Während in der Literatur vorwiegend zweizählige Liganden mit chiralen Phospholanylgruppen zu finden sind, sind Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen bisher nur wenig untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde das Ziel verfolgt, mehrzählige Liganden mit achiralen Phospholanylgruppen zu synthetisieren. Dafür sollte zunächst das Phospholan (**24**, H-PIn) oder ein Phospholanderivat als Ligandbaustein in isolierter Form dargestellt werden. Die Reaktion dieser Phospholanbausteine mit unterschiedlichen Ligandvorstufen kann zu einer Vielzahl mehrzähliger Liganden mit achiralen Phospholandonoren führen.

In diesem Kapitel werden drei verschiedene Routen zur Darstellung von Phospholanbausteinen, die für die Synthese von mehrzähligen Liganden verwendet wurden, vorgestellt. Als Phospholanbausteine wurden hierbei das borangeschützte Phospholan (**1**, H-PIn · BH₃) und das ungeschützte Phospholan (**24**, H-PIn) beziehungsweise das Lithiumphospholanid (**2**, Li-PIn) untersucht (Abb. 3.1).

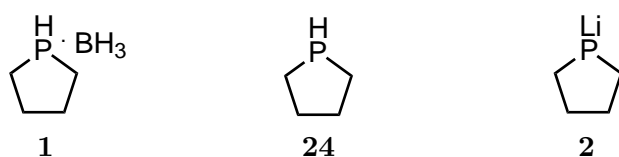


Abb. 3.1.: Darstellung der Phospholanbausteine H-PIn · BH₃ (**1**), H-PIn (**24**) und Li-PIn (**2**).

Die erste Route präsentiert die Synthese des H-PIn · BH₃ (**1**) (Kapitel 3.1). Des Weiteren wird im Kapitel 3.1.1 der Einsatz des H-PIn · BH₃ (**1**) für die Umsetzung zu mehrzähligen Liganden diskutiert. Zur Darstellung des H-PIn (**24**) und des Li-PIn (**2**) werden die Ethylphospholanat- (Kapitel 3.2) und die Phospholandisulfidroute (Kapitel 3.3) vorgestellt und diskutiert. Zudem wird in den Kapiteln 3.2 und 3.3 näher auf die Eigenschaften des H-PIn (**24**) und des Li-PIn (**2**) eingegangen.

3.1. Phospholanbaustein H-PIn · BH₃ (1)

Ausgehend vom borangeschützten Phospholan (**1**, H-PIn · BH₃) konnte bereits im Rahmen meiner Masterarbeit, die der vorliegenden Arbeit vorangegangen war, der zwei-zählige Phospholanligand 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (bpe, **43**) synthetisiert werden (vgl. Kapitel 3.1.1).^[311] Dadurch wurde demonstriert, dass sich das H-PIn · BH₃ (**1**) prinzipiell zur Darstellung mehrzähliger Phosphinliganden eignet. Da Alkylphosphine an der Luft oxidiert werden, bietet die Boranschützung den Vorteil, dass sowohl das H-PIn · BH₃ (**1**) als auch die borangeschützten Liganden säulenchromatographisch aufgereinigt werden können. Das H-PIn · BH₃ (**1**) wurde bereits von STANKEVIČ und PIETRUSIEWICZ mittels einer Birch-Reduktion (flüssiger Ammoniak, -70 °C, Natrium, Methanol) des borangeschützten 1-Phenylphospholans (**21**) in isolierter Form mit einer Ausbeute von 58 % synthetisiert.^[232] Auf das Arbeiten mit flüssigem Ammoniak wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet, da der Phospholanbaustein H-PIn · BH₃ (**1**) für die Synthese von Liganden, die im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung für die N₂-zu-NH₃-Reduktion Anwendung finden sollen, eingesetzt wird. Deshalb erfolgte die Synthese des H-PIn · BH₃ (**1**) durch die Reduktion des borangeschützten 1-Phenylphospholans (**21**) mittels elementarem Lithium. Dafür wurde zunächst nach GRÜTTNER *et al.* und SUN *et al.* das borangeschützte 1-Phenylphospholan (**21**) dargestellt (Abb. 3.2).^[213,312] Dies gelang durch eine Grignard-Reaktion von *P,P*-Dichlorphenylphosphin (**44**) mit 1,4-Dibrommagnesiumbutan (**45**) und anschließender Boranschützung mittels Borandimethylsulfid (BH₃ · SMe₂). Das borangeschützte 1-Phenylphospholan (**21**) wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Danach erfolgte die Umsetzung mit elementarem Lithium in THF, die zu einer Abspaltung des Phenylringes führte.^[237] Das erhaltene H-PIn · BH₃ (**1**) konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in reiner Form erhalten werden (Abb. 3.2).^[311,313]

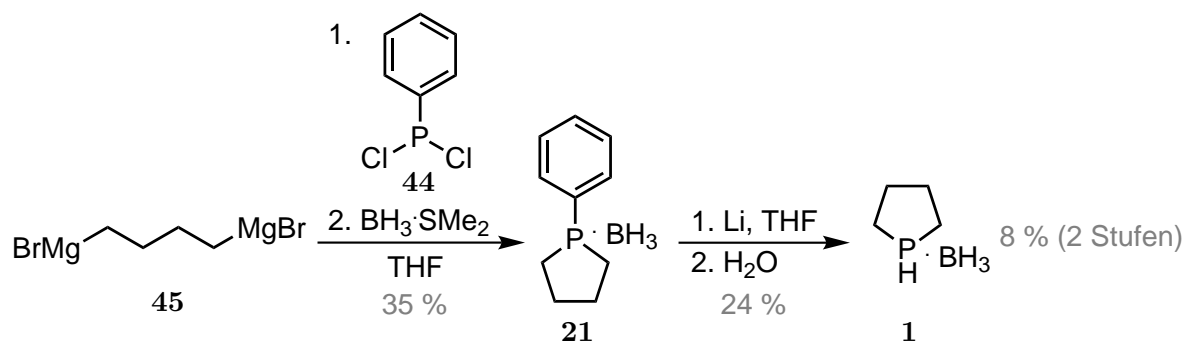


Abb. 3.2.: Synthese des borangeschützten Phospholans (**1**, H-PIn · BH₃).

Insbesondere durch die säulenchromatographische Aufreinigung des borangeschützten 1-Phenylphospholans (**21**) und des H-PIn · BH₃ (**1**) ist die Synthese des H-PIn · BH₃ (**1**) mit

einem erheblichen Zeitaufwand verbunden.^[311,313] Die Darstellung des H-Pln · BH₃ (1) nach der in Abbildung 3.2 gezeigten Syntheseroute benötigte mit drei bis vier Wochen unverhältnismäßig lange. Zudem ergab sich bezogen auf das *P,P*-Dichlorphenylphosphin (44) lediglich eine Ausbeute von maximal 8%.

3.1.1. Synthese von mehrzähligen Phospholanliganden mit dem Phospholanbaustein H-Pln · BH₃ (1)

In meiner Masterarbeit wurde der Phospholanbaustein H-Pln · BH₃ (1) für die Darstellung des zweizähligen Liganden 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (bpe, 43) eingesetzt (Abb. 3.3).^[311] Hierzu wurde das H-Pln · BH₃ (1) in THF gelöst und mit *n*-Butyllithium versetzt. Das entstandene borangeschützte Lithiumphospholanid (46, Li-Pln · BH₃) wurde direkt mit der Ligandvorstufe 1,2-Dichlorethan (47) versetzt, sodass der borangeschützte Ligand 1,2-Bis(1-phospholano)ethan · 2BH₃ (bpe · 2BH₃, 48) entstand. Die Ausbeute betrug hierbei 91%.^[311] Des Weiteren konnte durch eine Entschützung von 48 mit Morpholin der zweizählige Ligand 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (bpe, 43) erhalten werden (Abb. 3.3), wobei allerdings nur eine Ausbeute von 32% erzielt wurde. Diese geringe Ausbeute wurde mit der Flüchtigkeit des Liganden bpe (43) begründet, die sich insbesondere während des Trocknens im Vakuum äußerte.^[311]

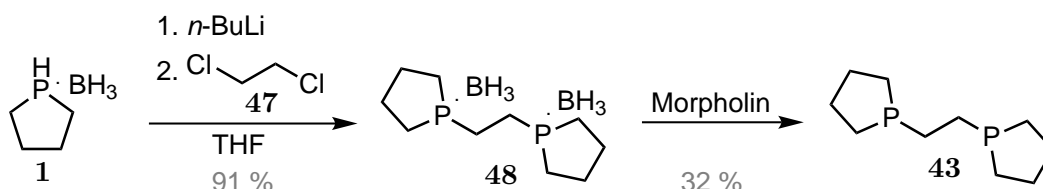


Abb. 3.3.: Syntheseroute des Liganden 1,2-Bis(1-phospholano)ethan (43, bpe).^[311]

Da der erste Schritt der Syntheseroute zur Darstellung des zweizähligen Liganden bpe (43) (Abb. 3.3), die Synthese des borangeschützten Liganden bpe · 2BH₃ (48), mit einer ausgezeichneten Ausbeute erfolgreich war,^[311] wurde anfangs im Rahmen der vorliegenden Arbeit und der begleitenden Bachelorarbeit von D. HUGENBUSCH^[314] das H-Pln · BH₃ (1) als Phospholanbaustein für analoge Synthesen der tridentaten Liganden Bis(3-phospholanopropyl)phenylphosphin (3, prPP(Ph)P-pln) und Bis(3-phospholanopropyl)phosphin (49, prPPHP-pln) beziehungsweise deren borangeschützten Formen prPP(Ph)P-pln · 3BH₃ (27) und prPPHP-pln · 3BH₃ (28) untersucht (Abb. 3.4).

Die Reaktion der Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (26)^[315,316] (Synthese s. Kapitel 4.1 und 7.2.8) beziehungsweise der borangeschützten Form Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin · BH₃ (50) mit einer Lösung des Li-Pln · BH₃ (46) in THF, unmittelbar zuvor hergestellt durch die Umsetzung des H-Pln (24) mit *n*-Butyllithium,

führte indessen zu einer unvollständigen Substitution der Cl-Abgangsgruppen. Um diese Umsetzung zu verbessern, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Doch weder die vorherige Hinzugabe von *n*-Butyllithium zum H-Pln·BH₃ (**1**) im Überschuss, die Änderung der Reaktionszeit (90 min, 17 h, 3 d oder 6 d) noch die Variation der Reaktionstemperatur (0 °C, -90 °C) bei der Hinzugabe des Li-Pln·BH₃ (**46**) führte vollständig zum zweifach substituierten Produkt prPP(Ph)P-pln·2 BH₃ (**51**) beziehungsweise prPP(Ph)P-pln·3 BH₃ (**27**) (Abb. 3.4). Deshalb erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung der Reaktionsprodukte an Kieselgel. Wenn die Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) verwendet wurde, musste für die Aufreinigung das zentrale Phosphin des Liganden prPP(Ph)P-pln·2 BH₃ (**51**) mittels BH₃·SMe₂ ebenfalls geschützt werden (Abb. 3.4). Die säulenchromatographische Aufreinigung ermöglichte

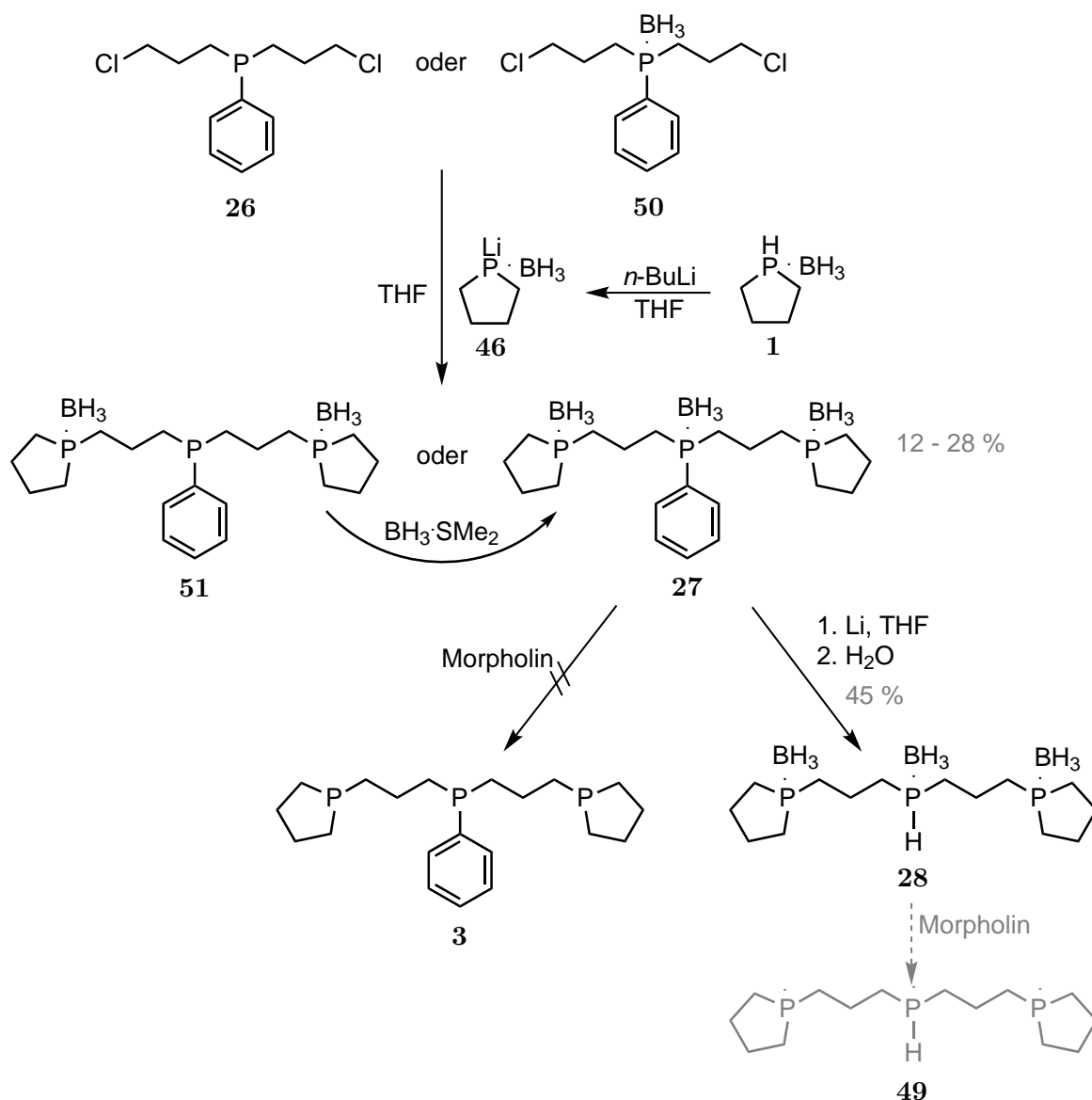


Abb. 3.4.: Syntheseroute der tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) und prPPHP-pln (**49**).

dann die Abtrennung der unvollständig substituierten Reaktionsprodukte, sodass der borangeschützte Ligand $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (27) in zufriedenstellender Reinheit erhalten wurde (Abb. 3.4). Allerdings betrug die Ausbeute lediglich 12 %^[314] bis 28 %. Zum Entschützen des Liganden $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (27) wurde dieser, wie bereits bei der Entschützung des bidentaten Liganden $\text{bpe} \cdot 2 \text{BH}_3$ (48),^[311] in einer Lösung aus Morpholin zum Rückfluss erhitzt. Bei der Entschützung bildeten sich Morpholin-Boran-Addukte. Die Abtrennung dieser vom Liganden prPP(Ph)P-pln (3) durch Erhitzen in Methanol gelang womöglich aufgrund der Menge des eingesetzten $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (27), wodurch ebenfalls eine geringe Menge des Liganden prPP(Ph)P-pln (3) resultierte, nicht. Dies hatte zur Folge, dass der Ligand prPP(Ph)P-pln (3) auf diesem Wege nicht erhalten wurde (Abb. 3.4).

D. HUGENBUSCH konnte in seiner Bachelorarbeit den borangeschützten, tridentaten Liganden $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (27) durch die Umsetzung mit Lithium mit einer Ausbeute von 45 % zu $\text{prPPHP-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (28) reduzieren. Da aber lediglich 60 mg des Liganden $\text{prPPHP-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (28) erhalten wurden, konnte die Entschützung dieses Liganden nicht mehr durchgeführt werden. Wegen des hohen Aufwands wurde die Synthese von $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (27) und $\text{prPPHP-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (28) und deren Entschützung zu den Liganden prPP(Ph)P-pln (3) sowie prPPHP-pln (49) im größeren Ansatz nicht reproduziert.

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, dass die Synthese der tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (3) und prPPHP-pln (49) über das $\text{H-Pln} \cdot \text{BH}_3$ (1) sich als nicht praktikabel erwies (Abb. 3.4). Zum einen ist die Synthese des $\text{H-Pln} \cdot \text{BH}_3$ (1), welches nur mit einer geringen Ausbeute erhalten wurde, langwierig. Zum anderen ist die Reaktivität des $\text{H-Pln} \cdot \text{BH}_3$ (1) beziehungsweise des $\text{Li-Pln} \cdot \text{BH}_3$ (46) gegenüber der Ligandvorstufen Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (26) und Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin $\cdot \text{BH}_3$ (50) im Vergleich zur Vorstufe 1,2-Dichlorethan (47) herabgesetzt. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit alternativ die Darstellung des ungeschützten Phospholans (24, H-Pln) beziehungsweise des ungeschützten Lithiumphospholanids (2, Li-Pln) (Kapitel 3.2 und 3.3) und dessen Umsetzung zu mehrzähligen Phospholanliganden untersucht (Kapitel 4.1 und 5.1).

3.2. Phospholanbaustein Li-Pln (2) über die Ethylphospholanatroute

In diesem Kapitel wird die Synthese des Phospholans (24, H-Pln) über die Ethylphospholanatroute und dessen Umsetzung zum Lithiumphospholanid (2, Li-Pln) vorgestellt und diskutiert (Abb. 3.5). Diese Ergebnisse wurden größtenteils im *European Journal of Inorganic Chemistry* veröffentlicht.^[317]

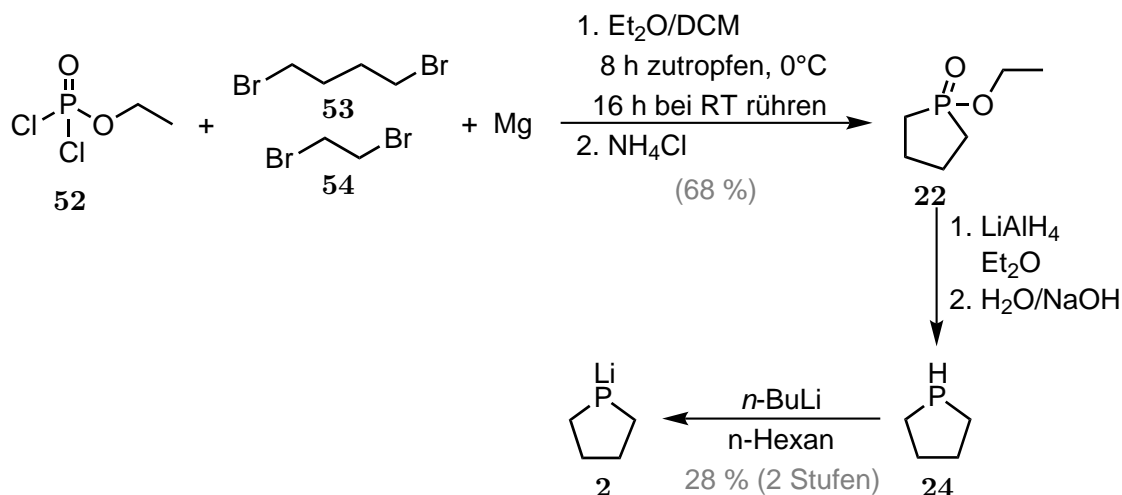
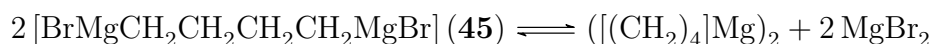


Abb. 3.5.: Synthese des Lithiumphospholanids (**2**, Li-Pln) durch die Reduktion des Ethylphospholanats (**22**), welches ausgehend von Ethyldichlorphosphat (**52**) erhalten wurde, und anschließender Deprotonierung.

Zunächst wurde das Ethylphospholanat (**22**) über eine zweifache Grignard-Reaktion ausgehend von Ethyldichlorphosphat (**52**) nach einer Vorschrift von POLNIASZEK und FOSTER synthetisiert (Abb. 3.5).^[318] Hierfür wurde das Digignard-Reagenz 1,4-Dibrommagnesiumbutan (**45**) benötigt, welches aus der Reaktion von 1,4-Dibrombutan (**53**) mit Magnesium erhalten wird. Nach POLNIASZEK und FOSTER wurde zudem noch ein Äquivalent 1,2-Dibrommethan (**54**) hinzugegeben. Auf diese Weise sollen Nebenreaktionen wie eine Wurtz-Kupplung vermieden werden und es wird weiteres MgBr₂ generiert, sodass das Schlenk-Gleichgewicht



auf die Seite des monomeren 1,4-Dibrommagnesiumbutans (**45**) verschoben wird.^[318,319] Für die Umsetzung zum Ethylphospholanat (**22**) wurde das Digignard-Reagenz **45**, welches bereits in Diethylether gelöst war, und das Ethyldichlorphosphat (**52**) jeweils mit Dichlormethan versetzt. Aufgrund der Verwendung von Dichlormethan anstelle von Diethylether oder THF als Lösungsmittel wird die Bildung von Nebenprodukten minimiert und die Ausbeute erhöht.^[318] Die beiden Lösungen wurden anschließend innerhalb von sieben bis acht Stunden simultan über zwei separate Tropftrichter in einem Temperaturbereich von - 5°C bis 0°C zueinander getropft. Die Zugabe über eine Spritzenpumpe, die im Gegensatz zu den Tropftrichtern eine konstante Zutropfgeschwindigkeit und -menge gewährleisten hätte, war hierbei nicht möglich, da insbesondere das Digignard-Reagenz **45** dazu führte, dass die Spritzen angegriffen und dadurch sehr schwergängig wurden. Das Einhalten des Temperaturbereiches von - 5°C bis 0°C sowie der Zutropfgeschwindigkeit war von großer Bedeutung, da so die Ausbeute von

22 erhöht wurde.^[318] POLNIASZEK und FOSTER beschrieben, dass das Ethylphospholanat (**22**) säulenchromatographisch aufgereinigt werden kann.^[318] Die Detektion des Produktes und der Nebenprodukte stellte sich jedoch als problematisch heraus. Da das Ethylphospholanat (**22**) und die Nebenprodukte weder UV-aktiv noch mittels Iod oder einer Kaliumpermanganatlösung anfärbbar sind, gelang die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes nicht. Anhand der NMR-Spektren des Rohproduktes wurde die Bildung des Ethylphospholanats (**22**) sowie lediglich eine geringe Menge an Verunreinigungen nachgewiesen, sodass das nicht aufgereinigte Ethylphospholanat (**22**) direkt für die LiAlH₄-Reduktion zum H-PIn (**24**) beziehungsweise zum Li-PIn (**2**) verwendet werden konnte (Abb. 3.5).

Das Ethylphospholanat (**22**) wurde für die Umsetzung zum H-PIn (**24**) in Diethylether vorgelegt, wobei es sich nicht vollständig löste. Anschließend wurde tropfenweise eine LiAlH₄-Lösung oder LiAlH₄-Suspension in Diethylether bei 0 °C hinzugegeben. Hierbei konnte der Reaktionsfortschritt durch das Verschwinden des zuvor nicht gelösten Ethylphospholanats (**22**) beobachtet werden. Das Produkt wurde nach der Reduktion wässrig und basisch nach FIESER aufgearbeitet (vgl. Kapitel 7.2.3).^[320] Der dabei entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether (ca. 80 mL) gewaschen. Dadurch wurde gewährleistet, dass das entstandene H-PIn (**24**) aus dem Feststoff herausgelöst wurde und es zu keinem Ausbeuteverlust kam. Nachdem das Ethanol, welches als Nebenprodukt bei der LiAlH₄-Reduktion entstand, und das Lösungsmittel (Diethylether) abdestilliert worden waren, wurde das H-PIn (**24**) bei einer anfänglichen Temperatur von 0 °C im Vakuum (6.8 mbar) abdestilliert. Durch die langsame Erhöhung der Temperatur bis auf 70 °C konnte weiteres H-PIn (**24**) aus dem Rückstand destilliert werden. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes der Destillation ergab, dass dieser zum einen das H-PIn (**24**) und zum anderen nicht näher charakterisierte Spezies ($\delta = -26.3$ ppm (d) und -139.0 ppm (s)) enthält. Im Bereich von -139.0 ppm treten vorwiegend Signale für RPH₂-Spezies (R = Alkylrest) auf.^[221] Sobald jedoch die Temperatur bei der Destillation weiter erhöht wurde ($T > 70$ °C), um das H-PIn (**24**) vollständig abzutrennen, wurde das H-PIn (**24**) nicht in reiner Form erhalten. Es ist wichtig, dass die Destillation des H-PIn (**24**) im Vakuum stattfindet, da die Destillation des H-PIn (**24**) bei Atmosphärendruck unter N₂-Atmosphäre nur bei Temperaturen von circa 200 °C möglich war. Bei diesen Temperaturen kam es indes mehrmals dazu, dass sich das H-PIn (**24**) beziehungsweise die enthaltenen Nebenprodukte im Rückstand (s. o.) selbst entzündeten.

Es zeigte sich, dass das H-PIn (**24**) flüchtig sowie septumpermeabel und damit schwer handhabbar war. Bei Lagerung des destillierten H-PIn (**24**) im Schlenkkolben in einer Glovebox hatte sich das Produkt innerhalb von 16 Stunden verflüchtigt. Die Flüchtigkeit des H-PIn (**24**) konnte bereits beim Abwiegen der Substanz in der Glovebox

beobachtet werden. Um den Ausbeuteverlust zu minimieren und einen lagerungsfähigen Phospholanbaustein zu erhalten, erfolgte die Umsetzung des H-Pln (**24**) zum Li-Pln (**2**) (Abb. 3.5). Dafür wurde das H-Pln (**24**) direkt in eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan) destilliert. Im Anschluss wurde das Gemisch für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das als farbloser Feststoff ausgefallene Li-Pln (**2**) wurde abfiltriert und, um überschüssiges *n*-Butyllithium zu entfernen, mit *n*-Hexan gewaschen. Durch die Reduktion des Ethylphospholanats (**22**) konnte das Li-Pln (**2**), welches bis dato nicht isoliert worden war, mit einer Ausbeute von 28 % erhalten werden. Anhand der zusätzlichen Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstandes der Destillation des H-Pln (**24**) wird deutlich, dass die Reduktion des Ethylphospholanats (**22**) mit der nachfolgenden wässrigen sowie basischen Aufarbeitung nicht vollständig zum H-Pln (**24**) führt, womit die geringe Ausbeute des Li-Pln (**2**) von 28 % erklärt werden kann. Zudem könnte die Flüchtigkeit des H-Pln (**24**) zu einer weiteren Minimierung der Ausbeute des H-Pln (**24**) und somit auch des Li-Pln (**2**) geführt haben. Bezogen auf das Ethyldichlorphosphat (**52**) betrug die Ausbeute des Li-Pln (**2**) 19 %. Im Vergleich zum H-Pln $\cdot \text{BH}_3$ (**1**) (Kapitel 3.1), das ausgehend vom *P,P*-Dichlorphenylphosphin (**44**) mit einer Ausbeute von maximal 8 % synthetisiert werden konnte, wurde durch die Ethylphospholanatroute (Abb. 3.5) die Ausbeute des Phospholanbausteins gesteigert. Außerdem betrug der zeitliche Aufwand der Synthese des Li-Pln (**2**) bei der Verwendung der Ethylphospholanatroute (Abb. 3.5) je nach Ansatzgröße sechs bis zehn Tage, während für die Synthese des H-Pln $\cdot \text{BH}_3$ (**1**) drei bis vier Wochen eingeplant werden mussten. Das Li-Pln (**2**) zeichnet sich obendrein durch eine gute Lagerungsfähigkeit aus.

Das Li-Pln (**2**) wurde in der vorliegenden Arbeit für die Synthese von mehrzähligen Phospholanliganden verwendet. Die Darstellung dieser Liganden wird in den Kapiteln 4.1 und 5.1 vorgestellt und diskutiert. Im Folgenden wird die Charakterisierung des Li-Pln (**2**) mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie sowie Pulverdiffraktometrie präsentiert und diskutiert.

NMR-spektroskopische Untersuchung des Li-Pln (**2**)

Entgegen der Erwartung zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Li-Pln (**2**), welches in THF- d_8 gemessen wurde, mehrere Signale. Das Verhältnis der Signalintensitäten zueinander hängt von der Konzentration des gelösten Li-Pln (**2**) in THF- d_8 ab (Abb. 3.7, Mitte und oben). Bei einer Konzentration von 10 mg Li-Pln (**2**) in 0.43 mL THF- d_8 (Abb. 3.7, oben) ist das intensivste Signal ein Singulett, welches bei einer chemischen Verschiebung von -93.6 ppm lokalisiert ist und dem Li-Pln (**2**) zugeordnet wird. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei nicht um das reine Li-Pln (**2**) handelt, sondern zusätzlich THF- d_8 an das Lithium koordiniert, da in der Literatur bekannt ist, dass Lithiumphosphide in THF Komplexe bilden. Beispielsweise bildet $(\text{Dipp})_2\text{PH}$ (Dipp =

2,6-ⁱPr₂C₆H₃) unter Hinzugabe von einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF den Komplex [(Dipp)₂P]Li(THF)₃ (**55**) (Abb. 3.6, links).^[321]

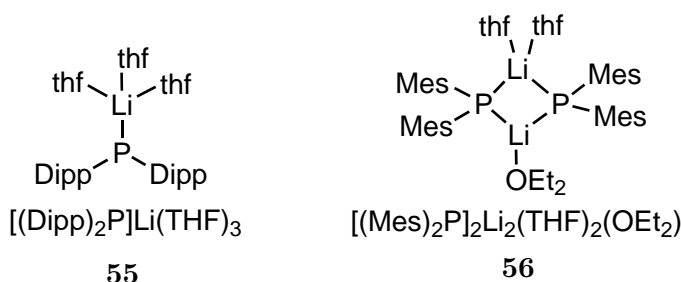


Abb. 3.6.: Lithiumphosphid-Komplexe von IZOD *et al.*^[321]

Ein weiteres Singulett, das lediglich eine geringe Intensität aufweist, ist bei -70.9 ppm (Abb. 3.7, oben) zu erkennen. Bei dieser chemischen Verschiebung tritt das Signal für das Phosphoratom des H-Pln (**24**) (Lit.^[220]: $\delta = -71.0$ ppm (C₆D₆)) auf. Die Bildung des H-Pln (**24**) wird auf die Reaktion des Li-Pln (**2**) mit Restwasser im NMR-Lösungsmittel THF-*d*₈ zurückgeführt. Das wenig intensive Singulett bei -28.2 ppm (Abb. 3.7, oben) resultiert vermutlich aus einer Aggregatbildung des Lithiumphospholanids (Li-Pln_{Aggregat}). Die Aggregatbildung ist von Lithiumphosphiden bekannt. Zum Beispiel untersuchten REICH *et al.* die Aggregatbildung des Lithiumdiphenylphosphids (**57**, LiPPh₂).^[322] Zu-

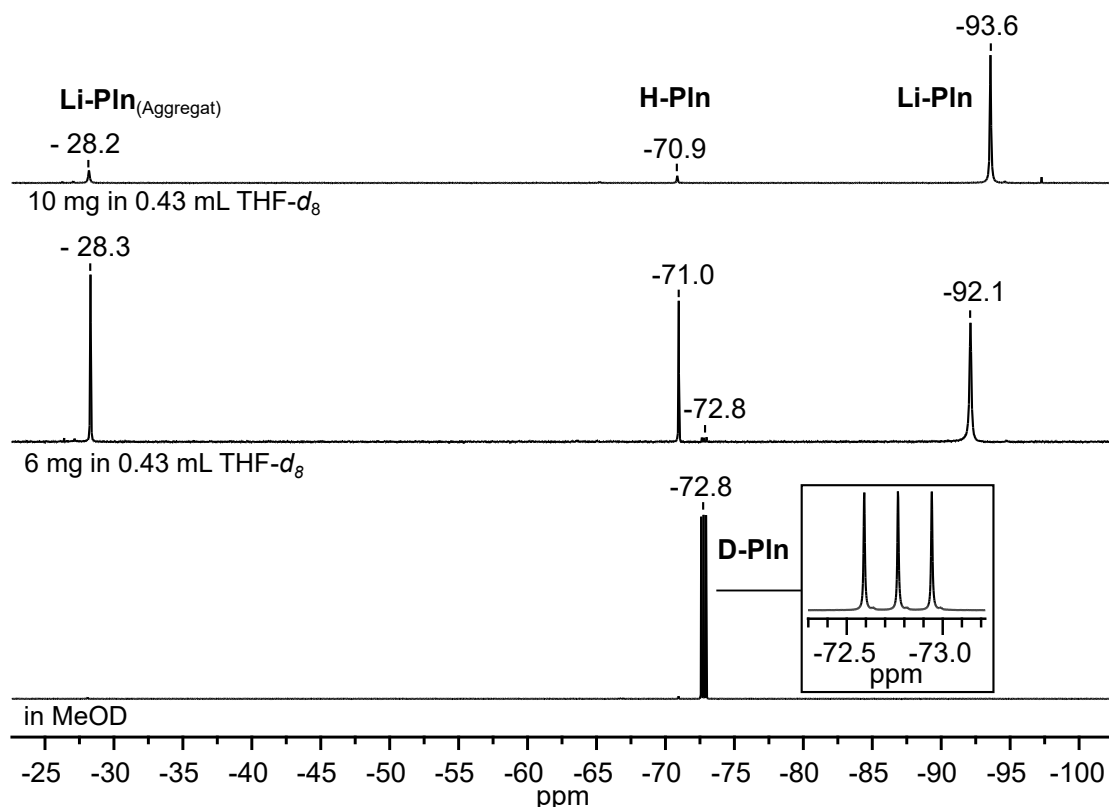


Abb. 3.7.: ³¹P{¹H CPD}-NMR-Spektren des Lithiumphospholanids (**2**, Li-Pln) gemessen in THF-*d*₈ bei unterschiedlichen Konzentrationen (oben, Mitte) und gemessen in MeOD (unten).

dem veröffentlichten IZOD *et al.* eine Kristallstruktur des Dimers $[(\text{Mes})_2\text{P}]_2\text{Li}_2(\text{THF})_2(\text{OEt}_2)$ (**56**) ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (Abb. 3.6, rechts).^[321] S. DOMMASCHK GEB. HINRICHSEN sowie A. KINDJAJEV berichteten ebenfalls von einer Aggregatbildung des LiPMe_2 (**58**).^[196,202] Wenn eine geringere Menge an Li-Pln (**2**) im NMR-Lösungsmittel gelöst wurde (6 mg in 0.43 mL THF- d_8), kam es zu einer Zunahme der Intensität der Signale für das $\text{Li-Pln}_{\text{Aggregat}}$ und des H-Pln (**24**) im Verhältnis zum Signal, welches durch das Li-Pln hervorgerufen wurde (Abb. 3.7, Mitte). Obendrein entstand bei einer chemischen Verschiebung von -72.8 ppm ein Triplett mit geringer Intensität, welches dem deuterierten Phospholan (**59**, D-Pln) zugeordnet werden konnte. Dieses Resultat war mit weiteren Chargen des Li-Pln (**2**) reproduzierbar.

Um die Aggregatbildung des Li-Pln (**2**) zu bestätigen und auszuschließen, dass das Signal bei -28.2 ppm (Abb. 3.7, oben) beziehungsweise -28.3 ppm (Abb. 3.7, Mitte) durch Verunreinigungen entstand, wurde das Li-Pln (**2**) in deuteriertem Methanol (MeOD) gelöst und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 3.7, unten). Im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum ist ausschließlich ein Triplett bei -72.8 ppm für das D-Pln (**59**) zu erkennen (Abb. 3.7, unten). Das Aufspaltungsmuster eines solchen 1:1:1-Tripletts entsteht durch die Kopplung des ^{31}P -Kerns ($I = \frac{1}{2}$) mit dem Deuterium-Atom ($I = 1$) ($^1J_{DP} = 28.1$ Hz). Dieses ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.7, unten) zeigt auf, dass sich das Li-Pln (**2**) durch die Reaktion mit dem deuterierten Methanol vollständig zum D-Pln (**59**) umgesetzt hat. Dies bestätigt, dass das Signal bei -28.2 ppm (Abb. 3.7, oben) beziehungsweise -28.3 ppm (Abb. 3.7, Mitte) nicht durch Verunreinigungen entstand. Das D-Pln (**59**), welches im ^{31}P -NMR-Spektrum (6 mg Li-Pln (**2**) in THF- d_8 ; Abb. 3.7, Mitte) ebenfalls nachgewiesen wurde, entstand wahrscheinlich durch einen Deuteriumaustausch des H-Pln (**24**) mit dem Lösungsmittel THF- d_8 .

Darüber hinaus wurde ein ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum des Li-Pln (**2**) (Abb. 3.8, unten), allerdings einer anderen Charge, aufgenommen und mit dem entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.8, oben) verglichen. Damit konnte gezeigt werden, dass lediglich das Signal, welches durch das H-Pln (**24**) hervorgerufen wird, eine Kopplung des ^{31}P -Kerns zu einem direkt gebundenen Wasserstoffatom aufweist. Dies ist im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.8, unten) anhand der Aufspaltung zu einem Dublett von Multipletts zu erkennen. Die $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstante für das H-Pln (**24**) beträgt 179.9 Hz und nimmt somit einen typischen Wert für eine $^1J_{PH}$ -Kopplung sekundärer Phosphine an.^[323,324] Die Bildung von Multipletts resultiert aus der Kopplung des ^{31}P -Kerns mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppen des H-Pln (**24**). Alle weiteren Signale spalten zu einfachen Multipletts auf (vgl. Abb. 3.8, unten und oben). Dies steht im Einklang damit, dass es sich beim Signal bei -28.2 ppm (Abb. 3.7, oben) beziehungsweise -28.3 ppm (Abb. 3.7, Mitte) für das $\text{Li-Pln}_{\text{Aggregat}}$ und beim Signal bei -93.6 ppm (Abb. 3.7, oben) beziehungsweise -92.1 ppm (Abb. 3.7, Mitte)

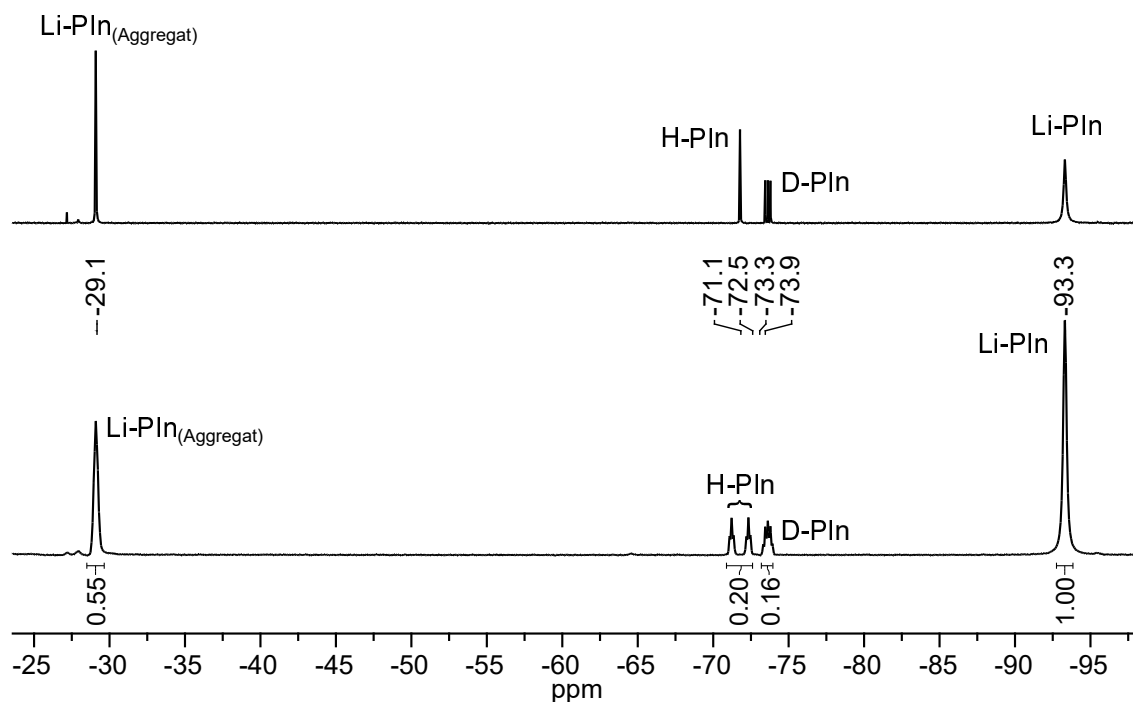


Abb. 3.8.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR- (oben) und ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) des Li-PIn (**2**) (7 mg in 0.43 mL THF- d_8).

für das Li-PIn (**2**) um lithiierte Spezies des Phospholans handelt. Zudem können die ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren integriert werden, wodurch ein Integralverhältnis von 0.55:0.20:0.16:1 für die Signale von Li-PIn_{Aggregat}, H-PIn (**24**), D-PIn (**59**) und Li-PIn (**2**) bestimmt wurde (Anmerkung: Bei der Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein nahezu identisches Signalverhältnis erhalten, sodass sich dieses trotz ^1H -Entkopplung (Kern-Overhauser-Effekt^[325]) nur marginal veränderte.).

Die Konzentrationsabhängigkeit, die bereits im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.7, oben und Mitte) erkennbar ist, ist ebenso in den dazugehörigen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zu erkennen. Bei einer Konzentration von 10 mg Li-PIn (**2**) in 0.43 mL THF- d_8 sind im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.9, oben) zwei Multipletts bei 2.00 ppm bis 1.98 ppm sowie bei 1.68 ppm bis 1.67 ppm jeweils mit einem Integral von vier vorzufinden, die vermutlich vorwiegend durch die zwei chemisch und somit auch magnetisch unterschiedlichen Methylengruppen des Li-PIn (**2**) hervorgerufen werden. Zudem liegen weitere Signale für das Lösungsmittel *n*-Hexan vor, welches auch durch langes Trocknen des Li-PIn (**2**) im Vakuum nicht entfernt werden konnte.

Im ^1H -NMR-Spektrum mit einer geringeren Konzentration des Li-PIn (**2**) (6 mg **2** in 0.43 mL THF- d_8) treten weitere Signale bei 1.94 ppm bis 1.88 ppm, 1.63 ppm bis 1.56 ppm, 1.49 ppm sowie bei 1.16 ppm auf (Abb. 3.9, Mitte). Außerdem tritt bei einer chemischen Verschiebung von 2.96 ppm bis 2.41 ppm ein Dublett von Multipletts ($^1J_{\text{HP}} = 179.9$ Hz) auf, welches durch das direkt am Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom des H-PIn (**24**) hervorgerufen wird.

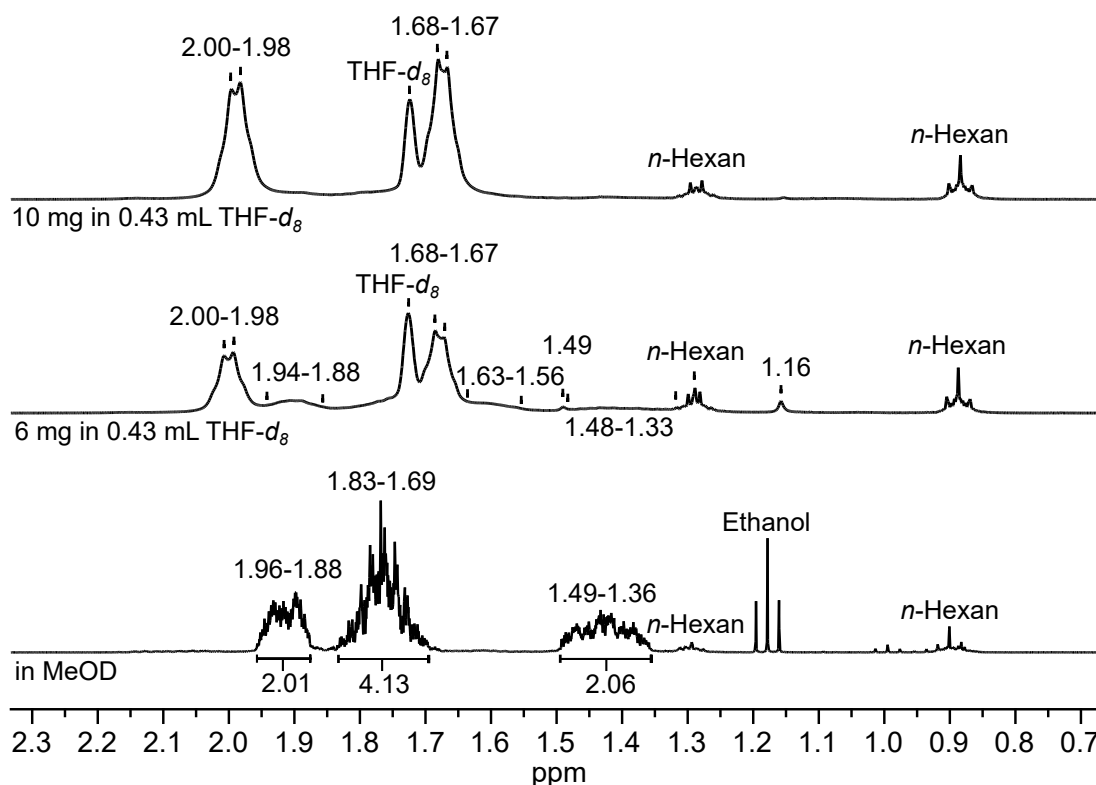


Abb. 3.9.: ^1H -NMR-Spektren des Li-Pln (**2**) gemessen in $\text{THF-}d_8$ bei verschiedenen Konzentrationen (oben, Mitte) und in MeOD (unten). Anmerkung: Das zweite Signal des Ethanols ($\delta = 3.61$ ppm (q)), welches bei der Messung in MeOD (unten) auftritt, befindet sich außerhalb des Bildausschnitts. Das mittlere ^1H -NMR-Spektrum enthält noch ein Dublett von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 2.96 ppm bis 2.41 ppm. Aufgrund der geringen Intensität dieses Signals und zur besseren Darstellung der restlichen Signale beginnt der Bildausschnitt erst bei 2.3 ppm.

Wenn das Li-Pln (**2**) hingegen in MeOD gelöst wurde, zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.9, unten) für das D-Pln (**59**) drei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 1.96 ppm bis 1.88 ppm, 1.83 ppm bis 1.69 ppm und 1.49 ppm bis 1.36 ppm. Die restlichen Signale können den Lösungsmitteln *n*-Hexan und Ethanol (zusätzlich $\delta = 3.61$ ppm (q)) zugeordnet werden, wobei das Ethanol vermutlich als Verunreinigung im deuterierten Methanol vorlag. Damit bestätigt auch das ^1H -NMR-Spektrum, dass das Li-Pln (**2**) durch die Umsetzung mit MeOD vollständig zum D-Pln (**59**) reagierte. Interessanterweise spalten hierbei die Ringwasserstoffatome des D-Pln (**59**) im Gegensatz zum Li-Pln (**2**) in drei Multipletts, die zwei, vier und wiederum zwei Wasserstoffatomen entsprechen, auf (Abb. 3.9). Im ^1H -NMR-Spektrum des reinen H-Pln (**24**) ergibt sich für die Signale der Wasserstoffatome der Methylengruppen ein analoges Aufspaltungsmuster, wobei die Multipletts bei nahezu identischen chemischen Verschiebungen auftreten ($\delta = 1.95$ ppm bis 1.85 ppm, 1.81 ppm bis 1.67 ppm und 1.48 ppm bis 1.33 ppm) (vgl. Kapitel 3.3, Abb. 3.15). Möglicherweise führen Konformationsunterschiede des Fünfringes zu diesen unterschiedlichen Aufspaltungsmustern der Ringwasserstoffatome im Li-Pln (**2**)

und im H-Pln (**24**) beziehungsweise D-Pln (**59**). Allgemein sind die beiden stabilsten Konformationen bei Fünfringen die Briefumschlag- und die Halbsessel- beziehungsweise Twist-Konformation. Bei der Briefumschlagkonformation (C_s -Symmetrie) liegen vier Gerüstingatomte in einer Ebene und das fünfte Gerüstatom ragt aus der Ringebene heraus (*endo*-Position), wohingegen bei der Halbsessel-Konformation eine C_2 -Symmetrie vorliegt.^[318,326-329]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ruft das Li-Pln (**2**) ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 33.2 ppm sowie ein Dublett bei 22.2 ppm beziehungsweise 22.3 ppm hervor (Abb. 3.10, oben und Mitte). Weitere Signale treten bei 31.2 ppm, 30.1 ppm, 20.5 ppm sowie 14.2 ppm auf (Abb. 3.10, oben und Mitte), wobei diese Signale, ausgenommen das Signal bei 14.2 ppm, bei einer Konzentration von 6 mg Li-Pln (**2**) in 0.43 mL THF- d_8 (Abb. 3.10, Mitte) deutlicher als bei einer höheren Konzentration des Li-Pln (**2**) (Abb. 3.10, oben) zu erkennen sind. Infolge des Vergleiches dieser Spektren mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum, welches in MeOD gemessen wurde (Abb. 3.10, unten), wurden die Signale bei 31.2 ppm und 20.5 ppm den Ringwasserstoffatomen des D-Pln (**59**) beziehungsweise des H-Pln (**24**) zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des D-Pln (**59**) und des H-Pln (**24**) unterscheiden sich indes nur geringfügig voneinander (vgl. Kapitel 3.3, Abb. 3.16). Die verbleibenden Signale bei 30.1 ppm und 14.2 ppm wurden somit dem Li-Pln_{Aggregat} zugesprochen. Bei einer chemischen Verschie-

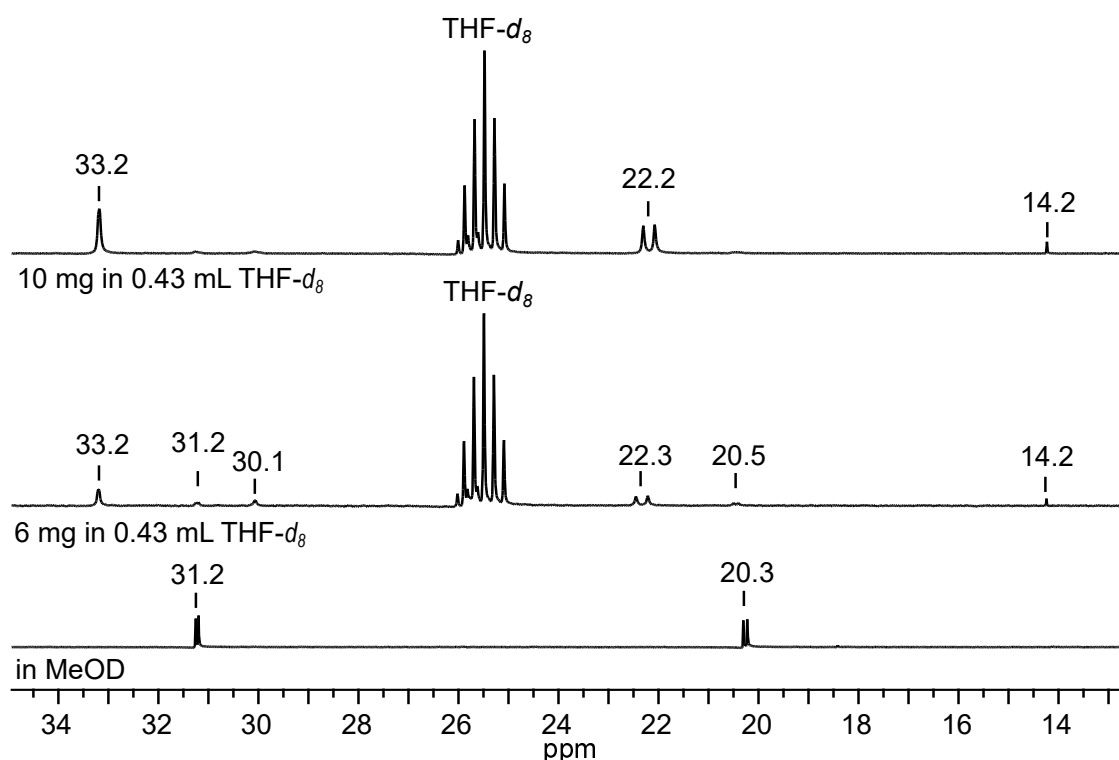


Abb. 3.10.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektren des Li-Pln (**2**) gemessen in THF- d_8 bei verschiedenen Konzentrationen (oben, Mitte) und in MeOD (unten).

bung von 14.2 ppm tritt außerdem das Signal der CH₃-Gruppen des *n*-Hexans, welches im Produkt des Li-Pln (**2**) in geringen Mengen enthalten ist (s. ¹H-NMR-Spektrum, Abb. 3.9), auf. Da für die anderen C-Atome des *n*-Hexans im ¹³C-NMR-Spektrum keine Signale sichtbar sind, wird davon ausgegangen, dass das Signal bei 14.2 ppm nicht durch das *n*-Hexan, sondern ausschließlich durch das Li-Pln_{Aggregat} hervorgerufen wird.

Des Weiteren wurden ⁷Li-NMR-Spektren einer weiteren Charge des Li-Pln (**2**) bei verschiedenen Konzentrationen in THF-*d*₈ aufgenommen (Abb. 3.11). Bei einer Konzentration von 20 mg Li-Pln (**2**) in 0.43 mL THF-*d*₈ war lediglich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.6 ppm zu erkennen (Abb. 3.11, oben), während bei einer Konzentration von 3.7 mg Li-Pln (**2**) in 0.43 mL THF-*d*₈ zusätzlich bei 3.7 ppm bis 1.9 ppm ein Multiplett mit geringer Intensität auftritt (Abb. 3.11, unten). Dieses Multiplett unterstützt die Annahme, dass sich bei geringerer Konzentration des Li-Pln (**2**) in THF-*d*₈ Aggregate des Li-Pln (Li-Pln_{Aggregat}) bilden.

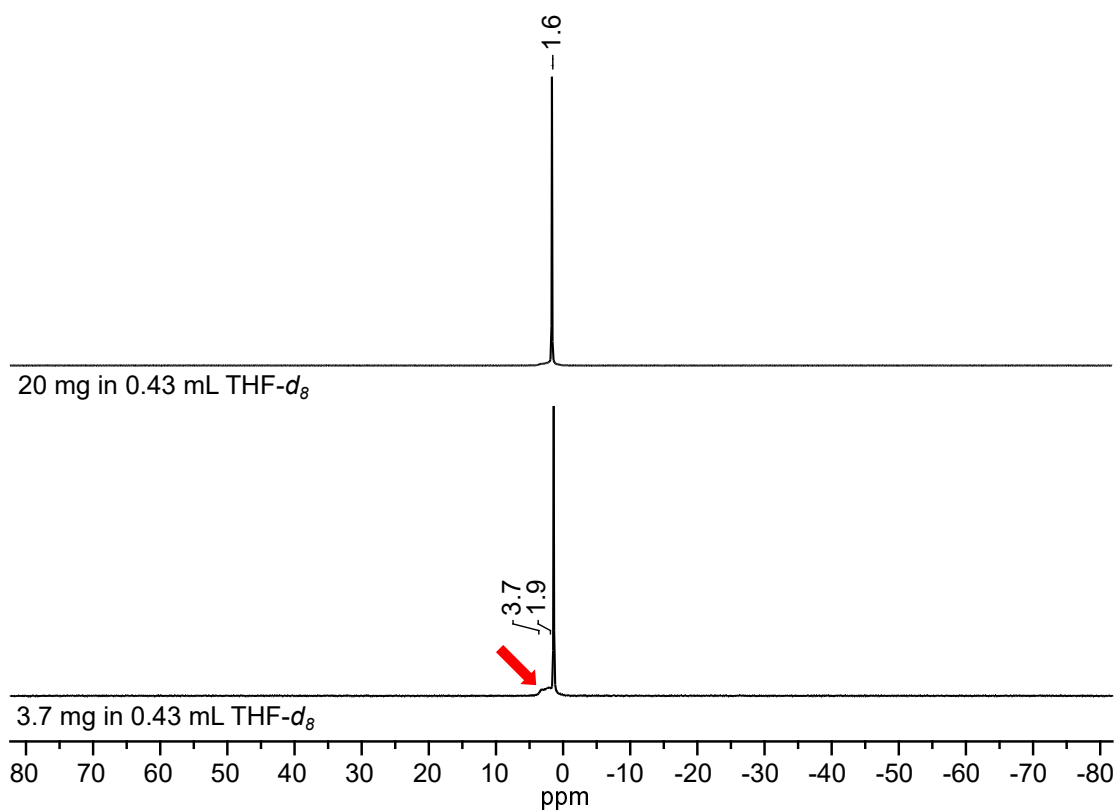


Abb. 3.11.: ⁷Li-NMR-Spektren des Li-Pln (**2**) gemessen in THF-*d*₈ bei verschiedenen Konzentrationen.

Darüber hinaus wurde das Reaktionsverhalten des Li-Pln (**2**) mit Methanol untersucht. Dafür wurden zu einer NMR-Lösung des Li-Pln (**2**), gelöst in THF-*d*₈, 0.1 mL Methanol gegeben und die Probe anschließend erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Die Erwartung war hierbei, dass sowohl das Li-Pln (**2**) als auch das Li-Pln_{Aggregat} mit dem Methanol zum H-Pln (**24**) reagiert. Das entsprechende Signal des Li-Pln_{Aggregat} war je-

doch weiterhin im ^{31}P -NMR-Spektrum sichtbar, weshalb allem Anschein nach lediglich das Li-PIn (**2**) und nicht das $\text{Li-PIn}_{\text{Aggregat}}$ mit dem Methanol eine Reaktion einging und sich zum H-PIn (**24**) umsetzte. Da das Signal für das $\text{Li-PIn}_{\text{Aggregat}}$ durch die Hinzugabe von 0.1 mL Methanol nicht verschwand, wurden weitere 0.1 mL Methanol hinzugegeben. Dadurch zeigten sich allerdings keinerlei Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum. Im Kontrollversuch wurde das Li-PIn (**2**) zuerst mit 0.1 mL Methanol versetzt, danach in 0.35 mL THF- d_8 aufgenommen und wiederum NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte in diesem Fall allein ein Singulett für das H-PIn (**24**), welches bei einer chemischen Verschiebung von 71.0 ppm vorzufinden war.

Diese Untersuchung zeigt, dass das $\text{Li-PIn}_{\text{Aggregat}}$ in THF- d_8 derart stabilisiert ist, dass eine Protonierung mittels Methanol und eine damit einhergehende Umsetzung zum H-PIn nicht stattfindet. Zudem ist anzunehmen, dass bei der Bildung des $\text{Li-PIn}_{\text{Aggregat}}$ das Lösungsmittel THF- d_8 involviert ist und koordiniertes THF- d_8 im $\text{Li-PIn}_{\text{Aggregat}}$ vorliegt (vgl. $[(\text{Mes})_2\text{P}]_2\text{Li}_2(\text{THF})_2(\text{OEt}_2)$ (**56**), Abb. 3.6, rechts)^[321].

Röntgenpulverdiffraktogramm des Li-PIn (**2**)

Um Informationen über die Struktur des Li-PIn (**2**) im Festkörper zu erhalten, wurde unter Inertgasatmosphäre ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Li-PIn (**2**) aufgenommen (Abb. 3.12, schwarz). Dies zeigt, dass die Probe des Li-PIn (**2**) kristallin ist. Aufgrund der unterschiedlichen Reflexprofile liegen vermutlich zwei Phasen vor. Zudem tritt bis zu einem 2θ -Winkel von 40° ein erhöhter Untergrund auf. Ein Vergleich mit dem Pul-

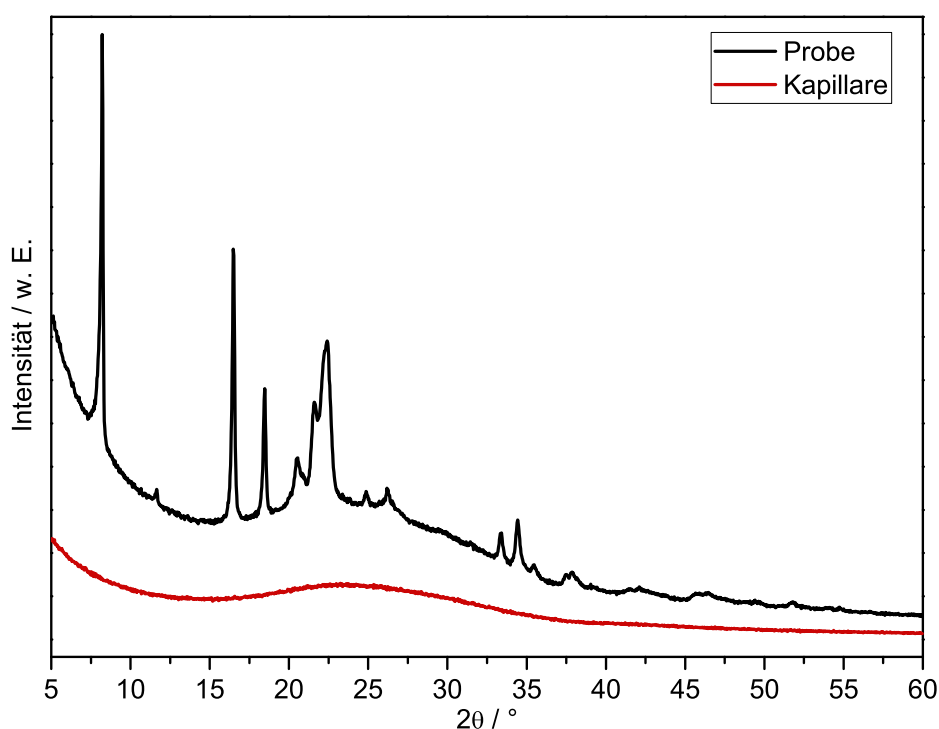


Abb. 3.12.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Li-PIn (**2**) ($2\theta = 5^\circ$ bis 60°).

verdiffraktogramm einer leeren Kapillare (Abb. 3.12, rot) beweist, dass dieser erhöhte Untergrund von der Kapillare stammt. Der erhöhte Untergrund ist im Pulverdiffraktogramm der Probe zu sehen, da diese keine hohe Streukraft besitzt. Genauere strukturelle Informationen des Festkörpers Li-PIn (**2**) konnten nicht gewonnen werden. Da jedoch mindestens zwei Phasen vorliegen, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass bereits im Festkörper das Li-PIn (**2**) zum Teil als Aggregat vorliegt. Aufgrund der geringen Menge an *n*-Hexan, die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abb. 3.9) nachgewiesen wurde und durch Trocknen des Li-PIn (**2**) im Vakuum nicht entfernt werden konnte, ist es möglich, dass in einer der beiden Phasen *n*-Hexan eingeschlossen ist.

In den Kapiteln 4.1 und 5.1 wird der Einsatz des hier vorgestellten Li-PIn (**2**) als Phospholanbaustein zur Darstellung mehrzähliger Phospholanliganden vorgestellt. Obwohl die Aggregatbildung des Li-PIn (**2**) in THF beziehungsweise THF-*d*₈ das Reaktionsverhalten des Li-PIn (**2**) bei der Umsetzung zu mehrzähligen Liganden mit Phospholando-noren beeinflusst, konnte demonstriert werden, dass sich das Li-PIn (**2**) für die Synthese von mehrzähligen Phospholanliganden eignet (vgl. Kapitel 4.1 und 5.1).

3.3. Phospholanbaustein Li-PIn (**2**) über die Diphospholendisulfidroute

Für die Darstellung des Phospholans (**24**, H-PIn) beziehungsweise des Lithiumphospholanids (**2**, Li-PIn) wurde eine weitere Syntheseroute untersucht (Abb. 3.13), die sich bereits durch die Verwendung der Grignard-Reagenzien Methylmagnesiumbromid (**60**) oder Ethylmagnesiumbromid (**61**) für die Darstellung von Lithiumdimethylphosphid (**58**, LiPMe₂)^[330] und Lithiumdiethylphosphid (**62**, LiPEt₂)^[331,332] als geeignet erwiesen hatte.

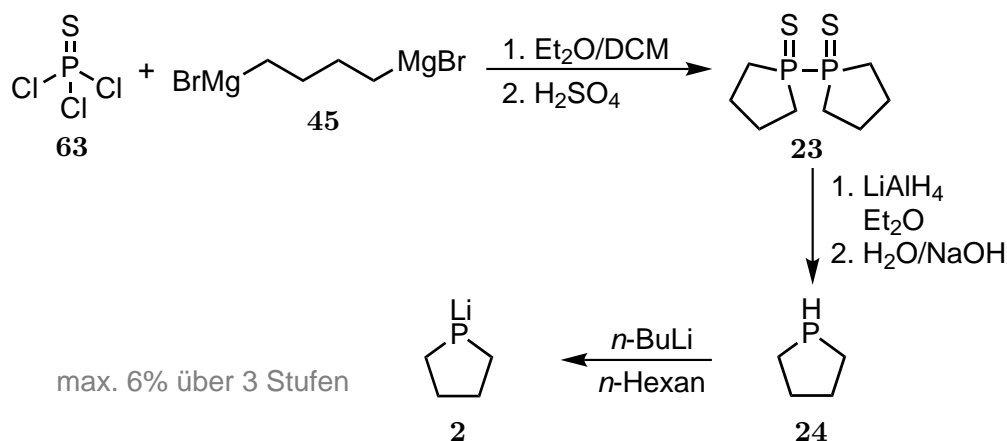


Abb. 3.13.: Synthese des Li-PIn (**2**) ausgehend vom Thiophosphorylchlorid (**63**) über die Zwischenstufe Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**).

Ausgehend von Thiophosphorylchlorid (**63**) wurde zunächst durch eine zweifache Grignard-Reaktion das Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**)^[333,334] synthetisiert, welches mit LiAlH_4 in Diethylether und anschließender wässriger und basischer Aufarbeitung zum H-Pln (**24**) reduziert wurde (Abb. 3.13). Im Anschluss wurde das H-Pln (**24**), wie bei der Ethylphospholanatroute (Kapitel 3.2), durch Destillation in eine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan) zum Li-Pln (**2**) umgesetzt (vgl. Kapitel 3.2 und Kapitel 7.2.4). Um das H-Pln (**24**) NMR-spektroskopisch zu untersuchen, wurde bei einer Synthese des Li-Pln (**2**) ein Teil des abdestillierten H-Pln (**24**) nicht mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung, die nachfolgend präsentiert wird, demonstriert, dass das H-Pln (**24**) in reiner Form synthetisiert wurde.

NMR-spektroskopische Untersuchung des H-Pln (**24**)

Der ^{31}P -Kern des H-Pln (**24**) ruft im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3.14) ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -70.9 ppm hervor (Lit.^[220]: $\delta = -71.0\text{ ppm}$ (C_6D_6)).

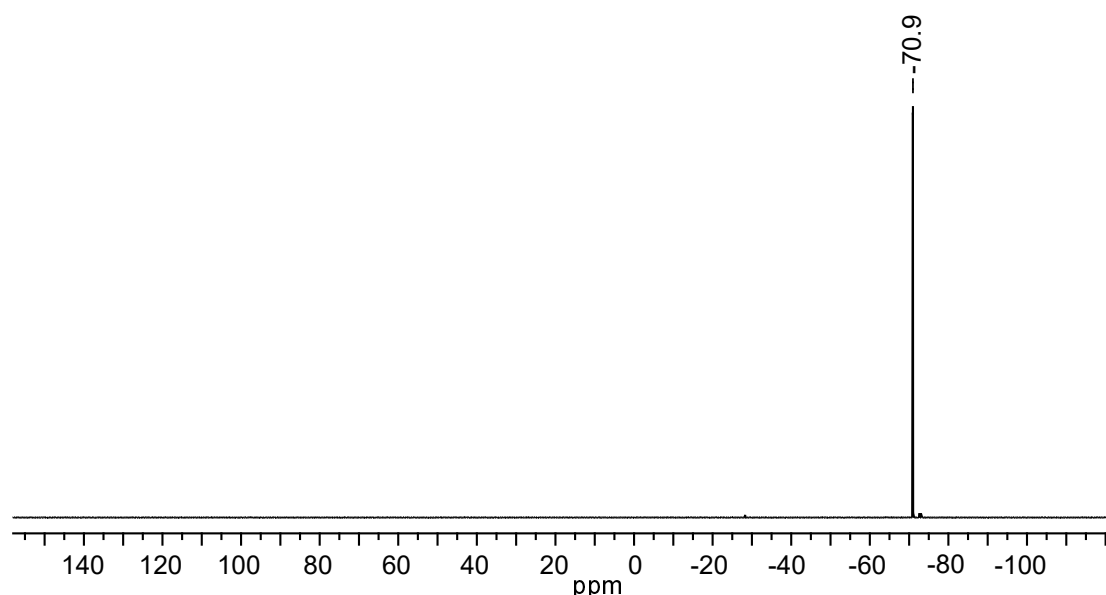
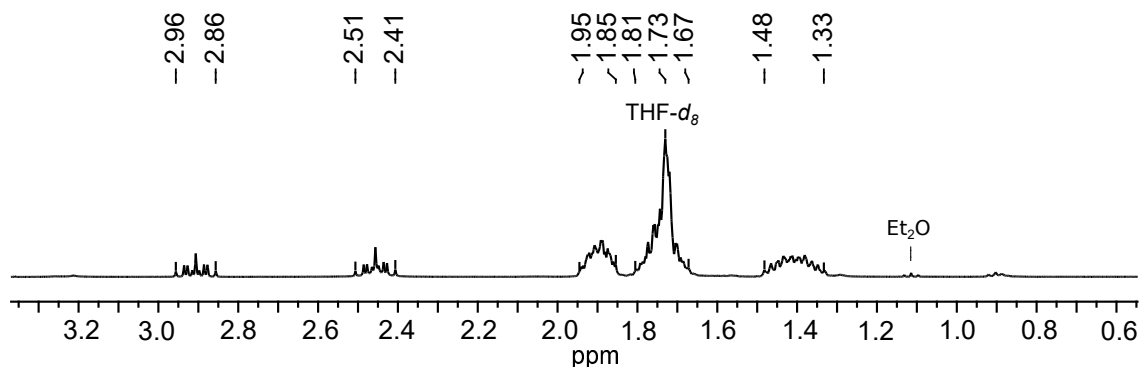
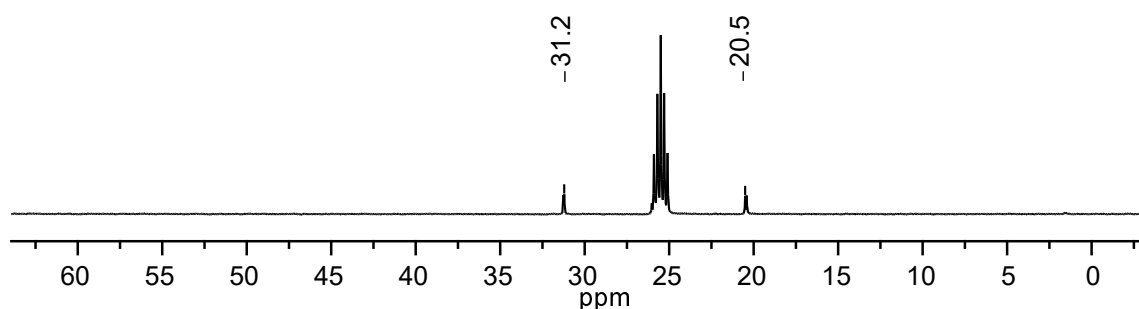


Abb. 3.14.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Phospholans (**24**, H-Pln) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.15) ist für das Wasserstoffatom, welches direkt am Phosphoratom gebunden ist, ein Dublett von Multipletts bei 2.96 ppm bis 2.86 ppm und 2.51 ppm bis 2.41 ppm zu erkennen. Die $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplung nimmt einen Wert von 179.9 Hz an. Für die Wasserstoffatome der Methylengruppen treten im ^1H -NMR-Spektrum drei Multipletts bei 1.95 ppm bis 1.85 ppm , 1.81 ppm bis 1.67 ppm und 1.48 ppm bis 1.33 ppm mit einem Integralverhältnis von $2:5.4:2$ auf. Das Integral von 5.4 resultiert aus der Überlagerung des Multipletts bei 1.81 ppm bis 1.67 ppm mit dem $\text{THF-}d_8$ -Signal bei 1.73 ppm . Solch ein Aufspaltungsmuster wurde ebenfalls für das deuterierte Phospholan (**59**, D-Pln) erhalten (vgl. Kapitel 3.2, Abb. 3.9, unten).


 Abb. 3.15.: ^1H -NMR-Spektrum des Phospholans (**24**, H-PIn) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Die Phospholan-Kohlenstoffatome rufen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.16), welches in $\text{THF-}d_8$ gemessen wurde, zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 31.2 ppm ($J_{CP} = 5.4$ Hz) und 20.5 ppm ($J_{CP} = 9.3$ Hz) hervor (Lit.^[220]: $\delta = 30.2$ ppm (d, $J_{CP} = 6.0$ Hz), 19.6 ppm (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz) (C_6D_6)). Diese chemischen Verschiebungen sind wiederum nahezu identisch mit den entsprechenden Signalen des D-PIn (**59**) (vgl. Kapitel 3.2, Abb. 3.10, unten).


 Abb. 3.16.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Phospholans (**24**, H-PIn) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Der Vorteil der Diphospholandisulfidroute ist, dass bei der Reduktion mit LiAlH_4 kein Ethanol als Nebenprodukt, wie bei der Ethylphospholanatroute (vgl. Kapitel 3.2), entsteht. Das Ethanol führte bei der ersten Route zu einem erhöhten zeitlichen Aufwand der Destillation, da dessen Siedepunkt bei Normaldruck (Sdp. (Ethanol)^[325] = 78°C) relativ nah am Siedepunkt des H-PIn (**24**) (Sdp. (H-PIn)^[217] $\approx 102^\circ\text{C}$) liegt.

Allerdings erwies sich die literaturbekannte Synthese des Bis(cyclotetramethylen)bisphosphindisulfid (**23**)^[333,334] als störanfällig. Mittels Umkristallisation des Rohproduktes aus einem Toluol-Ethanol-Gemisch im Verhältnis 3:1 konnte zwar das Produkt **23** in reiner Form erhalten werden, jedoch betrug die Ausbeute hierbei lediglich 4%. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde vom öligen Rückstand der Umkristallisation ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte neben dem Signal für das Produkt **23** bei einer chemischen Verschiebung von 61.7 ppm eine Vielzahl von weiteren Signalen, welche keinem spezifischen Nebenprodukt zugeordnet werden konnten. Es fiel indes auf, dass insbesondere in der Nähe des Produktsignals ($\delta = 61.7$ ppm) noch weitere Signale

auftraten. Da im ^1H -NMR-Spektrum Signale zu erkennen waren, die im Bereich der BrCH_2 -Gruppe des Eduktes 1,4-Dibrombutan (**53**) liegen, wird im Zusammenhang mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum vermutet, dass die Grignard-Reaktion nicht vollständig abgelaufen war. SCHMUTZLER erwähnte zudem die Bildung von viskosen Polymeren als Nebenreaktion.^[333] Die besten Resultate erhielt SCHMUTZLER, wenn das Thiophosphorylchlorid (**63**) bei einer Temperatur von -78°C zum Digrignard-Reagenz 1,4-Dibrommagnesiumbutan (**45**) getropft wurde. Im Gegensatz dazu erhielt er die geringste Ausbeute, wenn das Zutropfen von **63** bei einer Temperatur von 25°C stattfand. Deshalb wurde die Synthese des Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfids (**23**) nach der Vorschrift von SCHMUTZLER anfänglich bei -78°C durchgeführt.^[333] Beim anschließenden Erwärmen der Reaktionsmischung durch das Rühren bei Raumtemperatur kam es hierbei allerdings zu einer heftigen Reaktion, weshalb bei weiteren Syntheseversuchen des Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfids (**23**) bei einer Temperatur von -5°C bis 0°C gearbeitet wurde (vgl. Kapitel 7.2.5). Im Rahmen der Bachelorarbeit von A. KOCH gelang es, den Anteil des Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfids (**23**) im Rohprodukt zu erhöhen.^[335] Die Optimierung bestand darin, das Digrignard-Reagenz 1,4-Dibrommagnesiumbutan (**45**) analog zur Synthese des Ethylphospholanats (**22**) nach POLNIASZEK und FOSTER (Kapitel 3.2 und 7.2.3) darzustellen,^[318] indem zum Magnesium 1,4-Dibrombutan (**53**) und eine äquimolare Menge an 1,2-Dibromethan (**54**) gegeben wurden. Mit der anschließenden Reduktion des Rohproduktes Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**) mittels LiAlH_4 gelang die Synthese des Li-Pln (**2**) nach der Diphospholendisulfidroute (Abb. 3.13) mit einer Ausbeute von 6 %, bezogen auf das eingesetzte Thiophosphorylchlorid (**63**).^[335] Diese Ausbeute war jedoch nicht reproduzierbar. Vermutlich führten bereits geringe Temperaturunterschiede beim Zutropfen des Thiophosphorylchlorids (**63**) zum Digrignard-Reagenz **45** zu einer unterschiedlichen Menge an Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**). Obendrein wird die Menge des verwendeten Lösungsmittels und die Zutropfgeschwindigkeit die Bildung des Produktes **23** beeinflusst haben.

Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit der Synthese des Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfids (**23**) und der maximal erzielten Ausbeute des Li-Pln (**2**) von 6 %^[335] (dreistufige Synthese), bezogen auf das Thiophosphorylchlorid (**63**), wurde die hier beschriebene Diphospholendisulfidroute (Abb. 3.13) verworfen. Im Vergleich dazu wurde bei der Ethylphospholanatroutenroute (Abb. 3.5, Kapitel 3.2) eine Ausbeute von 19 % des Li-Pln (**2**) (dreistufige Synthese), bezogen auf das Ethyldichlorphosphat (**52**), erzielt, weshalb die Synthese des Phospholanbausteins Li-Pln (**2**), welches in der vorliegenden Arbeit für die Synthese von mehrzähligen Liganden verwendet wurde, vorwiegend über die zu empfehlende Ethylphospholanatroutenroute erfolgte.

4. Molybdänkomplexe mit dem tridentaten PPP-Liganden prPP(Ph)P-pln

Lineare tridentate PPP-Liganden eignen sich im Zusammenspiel mit passenden Coliganden zur Darstellung von Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexen und somit prinzipiell für die Anwendung in der synthetischen Stickstofffixierung. Sie weisen jedoch eine höhere Flexibilität als beispielsweise neopentylbasierte, tripodale PPP-Liganden (vgl. Kapitel 5) auf. Die erhöhte Flexibilität kann zur Bildung von Distickstoff-Komplexen sowohl mit *facialer* als auch mit *meridionaler* Koordinationsgeometrie des tridentaten Liganden führen. Die ersten Molybdän-Distickstoff-Komplexe mit einem linearen tridentaten PPP-Liganden wurden von GEORGE *et al.* präsentiert.^[137,191,209,336–340] Sie untersuchten die Umsetzung des Liganden Bis(2-diphenylphosphinoethan)phenylphosphin (**64**, dpepp oder triphos), welcher erstmalig von HEWERTSON und WATSON synthetisiert wurde,^[341] zu Molybdän(0)-Mono(distickstoff)- beziehungsweise Molybdän(0)-Bis(distickstoff)-Komplexen und führten Protonierungsversuche in Abhängigkeit des eingesetzten Coliganden durch.^[137,191,209,336–340] Einige dieser Distickstoff-Komplexe sind in der Abbildung 4.1 dargestellt.

Neben dem dpepp-Liganden (**64**)^[341,342] sind in der Literatur weitere tridentate Liganden des Typs $\text{Ph}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ mit $\text{R} = \text{Et}^{[342,343]}$, $^i\text{Pr}^{[344]}$, $^t\text{Bu}^{[345]}$ oder $\text{Cy}^{[342]}$ und des Typs $\text{R}'\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ mit den Kombinationen $\text{R}' = \text{Ph}$ sowie $\text{R} = \text{Ph}^{[346]}$, $\text{Me}^{[347–349]}$, $\text{Et}^{[343]}$ oder $\text{Cy}^{[350]}$ und $\text{R}' = \text{Me}$ sowie $\text{R} = \text{Ph}^{[346]}$, $\text{Me}^{[351]}$ oder $\text{Et}^{[351]}$ bekannt. DAHLENBURG und PIETSCH stellten neben den Synthesen der Liganden des Typs $\text{R}'\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$, die als Substituenten Aryl- oder Alkylphosphine tragen, auch deren Komplexierung an Molybdän vor. Sie konnten sowohl Mono(distickstoff)- als auch Bis(distickstoff)-Komplexe synthetisieren (Abb. 4.2).^[352–354]

Der Arbeitskreis TUCZEK erforschte auch die Synthesen tridentater Liganden der Form $\text{R}'\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)_2$ ($n = 2$ oder 3 , $\text{R}' = \text{H}$, Alkyl- oder Arylrest, $\text{R} = \text{Alkyl-}$ oder Arylrest) und deren Koordinationsverhalten an Übergangsmetallen.^[123,140,141,192,195–198,201,355] Molybdänkomplexe mit dem literaturbekannten Liganden dpepp (**64**)^[341,342] wurden von G. STEPHAN und K. KLATT untersucht.^[140,141,192,198] K. KLATT synthetisierte zum Beispiel den Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**72**) (Abb. 4.3, links). Zudem wurden tridentate Liganden mit Propylbrücken, wie Bis(3-diphenylphos-

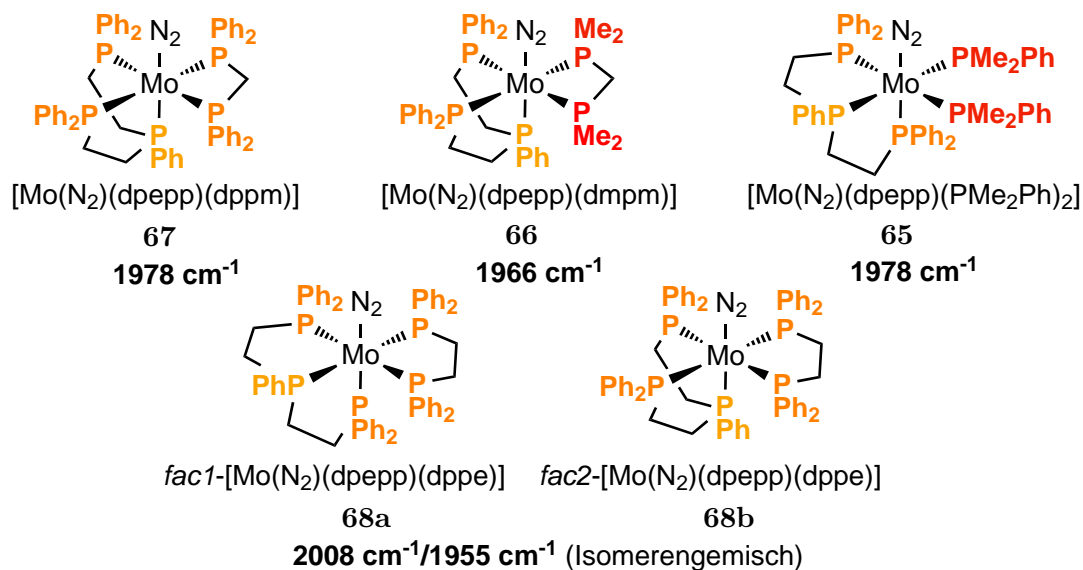


Abb. 4.1.: Mono(distickstoff)-Komplexe mit dem Liganden dpepp (**64**) veröffentlicht von GEORGE *et al.* Zudem sind die zugehörigen NN-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.^[191,209,339]

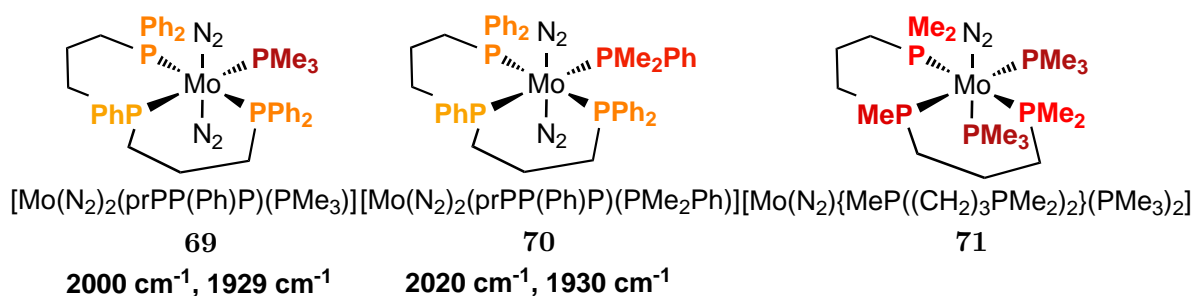


Abb. 4.2.: Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit tridentaten Phosphinliganden präsentiert von DAHLENBURG und PIETSCH. Soweit die zugehörigen NN-Streckschwingungsfrequenzen bekannt sind, sind diese angegeben.^[352-354]

phinoethyl)phenylphosphin (**73**, *prPP(Ph)P*)^[316,346] und Bis(3-diphenylphosphinoethyl)phosphin (**74**, *prPPHP*),^[123,195,196] zu Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexen umgesetzt (Abb. 4.3, Mitte und rechts).^[123,195,196]

Der tridentate Ligand *prPPHP* (**74**) wurde von S. DOMMASCHK GEB. HINRICHSEN synthetisiert und eignet sich aufgrund der zentralen HP-Gruppe zur Funktionalisierung. Durch die Reaktion des Liganden *prPPHP* (**74**) mit 3-Chlor-2-(chloromethyl)-2-methylpropyltriflat (**77**, $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{OTf})$) und der nachfolgenden Umsetzung mit LiPMe_2 (**58**) wurde der fünfzählige Ligand $\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}}$ (**41**) erhalten (vgl. Kapitel 2.3.3).^[123]

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese des tridentaten Liganden Bis(3-phospholanoethyl)phenylphosphin (**3**, *prPP(Ph)P-pln*), welcher ausgehend vom Phospholanbaustein Lithiumphospholanid (**2**, *Li-Pln*) synthetisiert wurde, und dessen Koordination an Molybdän(III) und Molybdän(0) beschrieben und diskutiert. Dieser Ligand ist analog

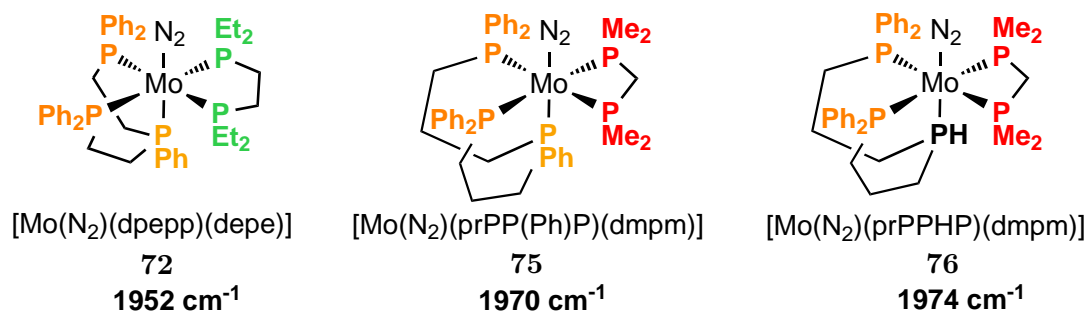


Abb. 4.3.: Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit den tridentaten Liganden dpepp (**64**), prPP(Ph)P (**73**) und prPPHP (**74**), die im Arbeitskreis TUCZEK synthetisiert wurden. Dazu sind die zugehörigen NN-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.^[192,195,196,198]

zum Liganden prPP(Ph)P (**73**) aufgebaut, enthält aber anstelle von Diphenylphosphanylgruppen Phospholansubstituenten (Abb. 4.4).

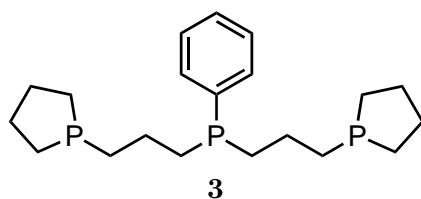


Abb. 4.4.: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter, tridentater Ligand Bis(3-phospholanopropyl)phenylphosphin (**3**, prPP(Ph)P-pln).

Bei der Umsetzung zu Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen, die durch die Reduktion von Mo(III)-Präkursoren erhalten wurden, wurde der Einfluss unterschiedlicher Coliganden, wie Bis(diphenylphosphino)methan (**13**, dppm), Bis(dimethylphosphino)methan (**14**, dmpm), Dimethylphenylphosphin (**78**, PMe₂Ph) und Methyldiphenylphosphin (**79**, PMePh₂), auf das Koordinationsverhalten des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) untersucht. Die Versuche zur Protonierung der N₂-Liganden in den entstandenen Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen werden ebenfalls vorgestellt.

Die Ergebnisse, die im Kapitel 4 vorgestellt werden, wurden größtenteils bei *European Journal of Inorganic Chemistry* veröffentlicht.^[317]

4.1. Ligandensynthese von prPP(Ph)P-pln (3)

Die Synthese des tridentaten Liganden Bis(3-phospholanopropyl)phenylphosphin (**3**, prPP(Ph)P-pln) gelang durch die Umsetzung des Lithiumphospholanids (**2**, Li-Pln) (vgl. Kapitel 3.2 und 3.3) mit der Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) unter Hinzugabe von *n*-Butyllithium mit einer Ausbeute von 91 % (Abb. 4.5).

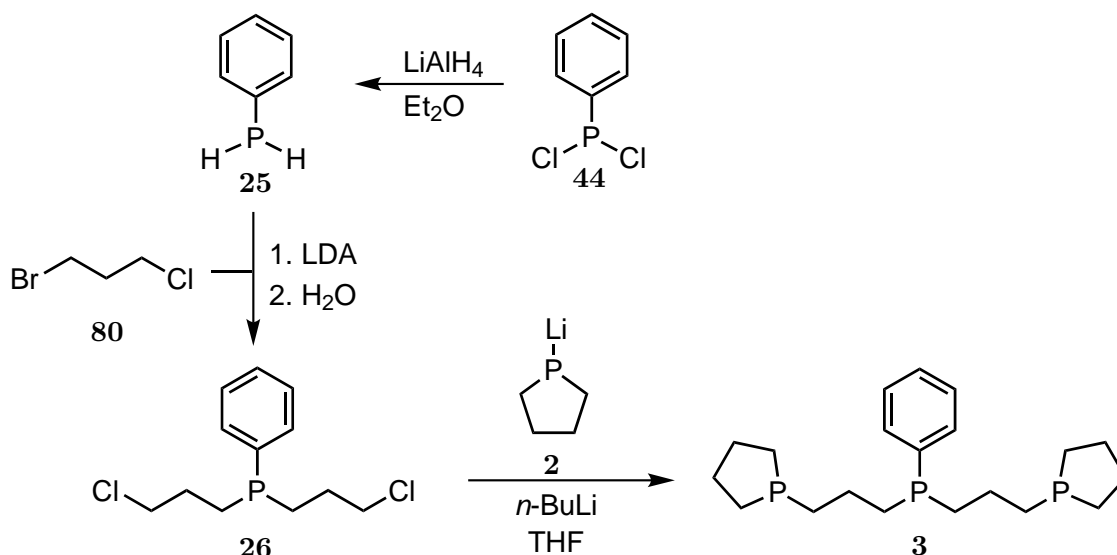


Abb. 4.5.: Syntheseroute zur Darstellung des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) durch Verwendung des Phospholanbausteins Li-Pln (**2**).

Um die Vorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) zu erhalten, wurde *P,P*-Dichlorphenylphosphin (**44**) mit LiAlH_4 zu Phenylphosphin (**25**) reduziert.^[356,357] Im nächsten Reaktionsschritt wurde das Phenylphosphin (**25**) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) lithiiert und direkt mit 1-Brom-3-chlorpropan (**80**) nach einer Vorschrift von GREEN und MEEK umgesetzt (Abb. 4.5).^[316] Für eine vollständige Substitution der Bromide war es wichtig, dass LDA für die Lithiierung des Phenylphosphins (**25**) verwendet wurde, um so die Entstehung des einfach substituierten Produktes 3-Chlorpropylphenylphosphin (**81**) zu unterbinden. Wenn für die Darstellung der Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**), wie in einer Vorschrift von KYBA *et al.*, *n*-Butyllithium für die Lithiierung des Phenylphosphins (**25**) verwendet wurde,^[315] entstand stets ein Gemisch aus dem einfach substituierten Produkt 3-Chlorpropylphenylphosphin (**81**) und dem gewünschten zweifach substituierten Produkt Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**). D. HUGENBUSCH hatte in seiner Bachelorarbeit das Gemisch, bestehend aus **81** und **26**, mittels $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ borangeschützt und versucht, das zweifach substituierte Produkt Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) säulenchromatographisch zu isolieren. Dabei stellte sich heraus, dass die beiden Produkte **81** und **26** den gleichen R_f -Wert aufweisen und säulenchromatographisch nicht voneinander zu trennen sind.^[314] Erst die

Verwendung von LDA als Lithierungsreagenz führte zu einer vollständigen Umsetzung des Phenylphosphins (**25**) mit 1-Brom-3-chlorpropan (**80**), sodass die gewünschte Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) in reiner Form erhalten wurde. Die Synthese des Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**), ausgehend von Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) und dem Li-Pln (**2**), wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von A. KOCH optimiert.^[335] Es zeigte sich, dass die besten Resultate erhalten wurden, wenn das Li-Pln (**2**) zusammen mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) in THF vorgelegt und die Vorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) innerhalb von 30 min bei 0 °C hinzugetropft wurde. Das Vorlegen des Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphins (**26**) und die anschließende Hinzugabe einer Lösung, bestehend aus Li-Pln (**2**) und *n*-Butyllithium, ergab gleichwertige Ergebnisse. Im Vergleich zu den Synthesen mit dem Einsatz von *n*-Butyllithium ergaben Versuche ohne dieses Reagenz lediglich eine sehr geringe Umsetzung zum gewünschten Produkt *prPP(Ph)P-pln* (**3**). Durch die Hinzugabe des *n*-Butyllithiums zum Li-Pln (**2**) wurden vermutlich die Aggregate des Li-Pln (Li-Pln_{Aggregat}), die sich in THF bilden (vgl. Kapitel 3.2), aufgebrochen. Ein ähnliches Verhalten konnte S. DOMMASCHK GEB. HINRICHSSEN für die Umsetzung von LiPMe₂ (**58**) mit chlorierten Ligandvorstufen beobachten.^[196] Erst durch die Hinzugabe von *n*-Butyllithium zum LiPMe₂ (**58**) wurde die Reaktivität des LiPMe₂ (**58**) gesteigert und somit die Reaktion des LiPMe₂ (**58**) mit den chlorierten Vorstufen ermöglicht.^[196] Für die Synthese des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) in reiner Form ist entscheidend, dass das *n*-Butyllithium vor der Reaktion mit Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) zum Li-Pln (**2**) hinzugefügt wird. Andernfalls entstehen Nebenprodukte, die später zum Teil nicht mehr abgetrennt werden können. Falls das *n*-Butyllithium zu einem Gemisch aus Li-Pln (**2**) und Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) gegeben wird, kommt es wahrscheinlich vermehrt zu einer Reaktion des *n*-Butyllithiums mit der Ligandvorstufe **26**, sodass weniger *n*-Butyllithium für das Aufbrechen des Li-Pln_{Aggregat} zur Verfügung steht. Außerdem wurde festgestellt, dass die ölige Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) nach einiger Zeit der Lagerung auskristallisierte. Infolgedessen löste sich die Vorstufe **26** in den für die Reaktion mit *n*-Butyllithium geeigneten Lösungsmitteln (zum Beispiel THF oder Diethylether) nicht mehr. Sobald das auskristallisierte Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) als Suspension in THF für die Umsetzung zum Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) verwendet wurde, entstanden bei der Reaktion Nebenprodukte. Deshalb wurde die Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) direkt nachdem sie synthetisiert wurde, in THF aufgenommen und bei -20 °C unter Inertgas-Atmosphäre gelagert. Die Umsetzung des Li-Pln (**2**) mit der in THF gelagerten Ligandvorstufe **26** führte auch nach einer längeren Lagerungszeit des Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphins (**26**) zur Bildung des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) in reiner Form.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind für den Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) zwei Singulets im Verhältnis von 1:1.9 zu erkennen (Abb. 4.6). Das Singulett, welches bei einer chemischen Verschiebung von -25.5 ppm lokalisiert ist (Abb. 4.6, orange markiert), wird der zentralen Phenylphosphineinheit zugeordnet. Die beiden ^{31}P -Kerne der endständigen Phospholanyleinheiten rufen ein Singulett bei -27.0 ppm hervor (Abb. 4.6, petrol markiert).

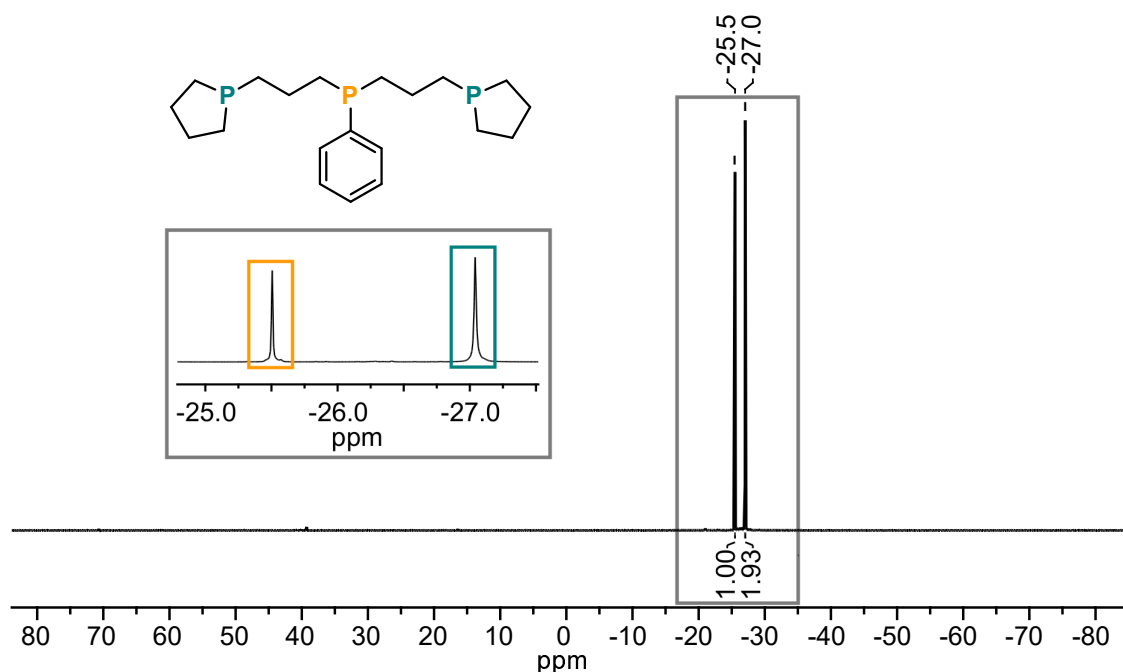


Abb. 4.6.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) gemessen in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4.7) demonstriert die erfolgreiche Synthese des Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) in reiner Form. Aufgrund der Ähnlichkeit der aliphatischen CH_2 -Kohlenstoffatome konnten die Signale im aliphatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums jedoch nicht vollständig zugeordnet werden. Allein die Unterscheidung zwischen den Kohlenstoffatomen der Propylketten und der Phospholanringe war möglich. Die Kohlenstoffatome der beiden Propylketten rufen drei Dubletts von Dubletts (dd) bei 30.9 ppm bis 30.6 ppm, 30.1 ppm bis 29.8 ppm und 23.6 ppm bis 23.3 ppm hervor (Abb. 4.7, orange markiert). Die beiden Dubletts von Dubletts (dd) bei 27.9 ppm und 26.1 ppm bis 25.9 ppm konnten hingegen den Kohlenstoffatomen der Phospholanringe zugeordnet werden (Abb. 4.7, petrol markiert).

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4.8) ist für die fünf aromatischen Protonen des Phenylringes zum einen ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 7.52 ppm bis 7.46 ppm und zum anderen bei 7.37 ppm bis 7.29 ppm zu erkennen. Für die 28 aliphatischen Protonen der Propylketten und der Phospholanringe treten im Bereich von 1.84 ppm bis 1.32 ppm drei Multipletts auf. Eine präzisere Zuordnung der Signale war wiederum nicht möglich.

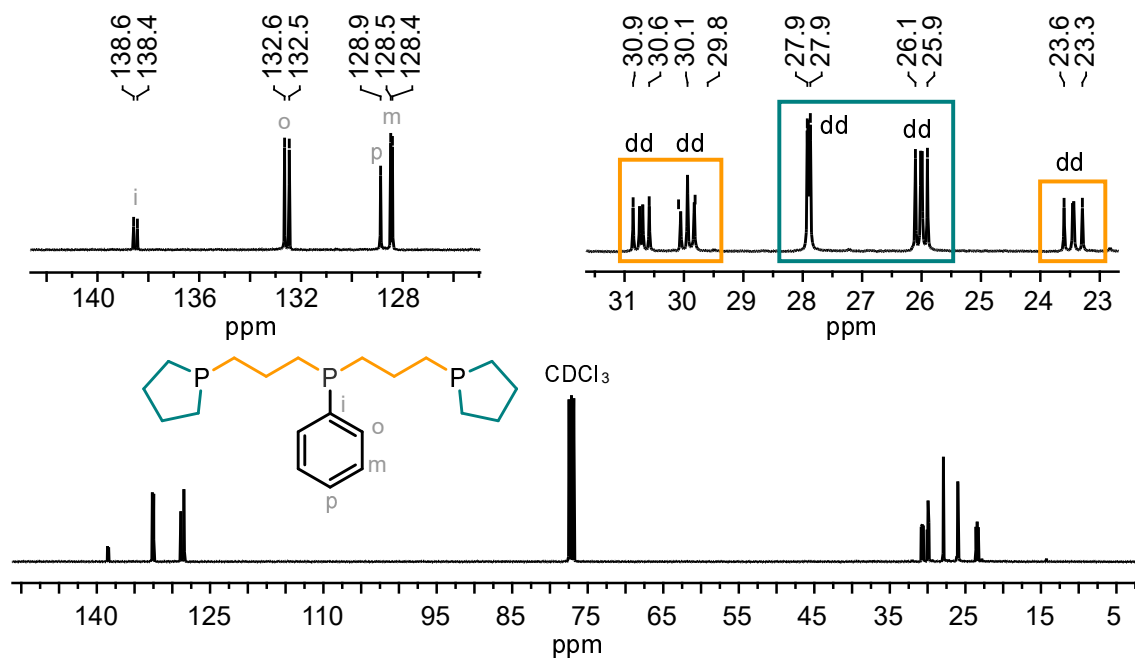


Abb. 4.7.: $^{13}C\{^1H\text{ CPD}\}$ -NMR-Spektrum des tridentaten Liganden $prPP(Ph)P-pln$ (**3**) gemessen in $CDCl_3$.

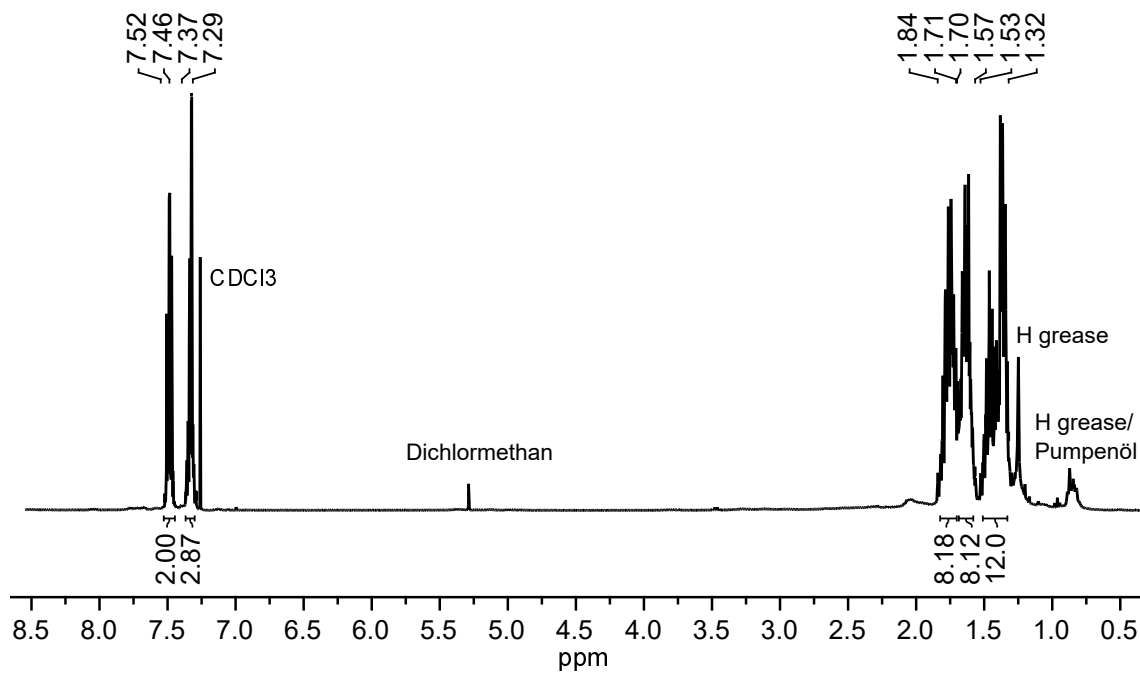


Abb. 4.8.: 1H -NMR-Spektrum des Liganden $prPP(Ph)P-pln$ (**3**) gemessen in $CDCl_3$.

4.2. Molybdän(III)-Komplexe mit prPP(Ph)P-pln (3)

Die Koordination tridentater Phosphinliganden an Molybdän(III) wird in der Literatur oftmals durch die Umsetzung mit dem Präkursor $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) beschrieben. Als Lösungsmittel dient dabei THF oder ein THF/Dichlormethan-Gemisch.^[195,340,354,358,359] Im Vergleich dazu werden für die Koordination tripodaler Liganden als Molybdän(III)-Präkursoren auch $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) und $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) verwendet.^[98,99] Um das Koordinationsverhalten des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) an Molybdän(III) zu untersuchen, wurden als Präkursor neben $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) sowohl $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) als auch $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) eingesetzt (Abb. 4.9).

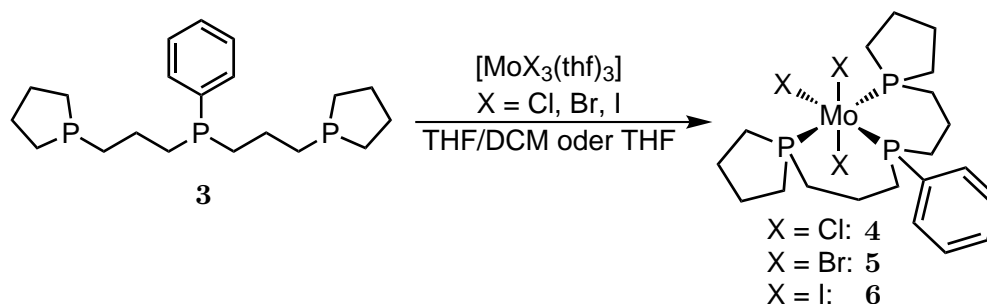


Abb. 4.9.: Umsetzung des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) mit den Präkursoren $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($X = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) zu den Molybdän(III)-Komplexen $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ mit $X = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**) oder I (**6**).

Die Umsetzung des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) mit den Molybdän(III)-Präkursoren $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($X = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) führte zu den gewünschten Molybdän(III)-Komplexen $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ ($X = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**) oder I (**6**)) (Abb. 4.9). Während für die Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) ein Gemisch aus THF und Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt wurde, zeigten sich die besten Resultate bei der Umsetzung von prPP(Ph)P-pln (**3**) mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) und $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**), wenn reines THF als Lösungsmittel verwendet wurde. Die jeweiligen Präkursoren wurden zusammen mit dem Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) vorgelegt und anschließend mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt. Nachdem für 16 bis 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das jeweilige Produkt durch die Zugabe von *n*-Hexan beziehungsweise Diethylether ausgefällt (vgl. Kapitel 7.3.1 bis 7.3.3). Hierbei konnte der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) mit einer Ausbeute von 41 %, $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) mit einer Ausbeute von 55 % und $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) sogar mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden. Die mittels Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Komplexe $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) und $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf (vgl. Kapitel 7.3.1 und 7.3.2). Dahingegen lag der um 0.7 %

erhöhte Kohlenstoffwert des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) außerhalb des Toleranzbereiches von 0.4 % (vgl. Kapitel 7.3.3). Aufgrund der besseren Reinheit beziehungsweise Ausbeute, mit welcher der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) im Vergleich zu den Komplexen $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) und $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) erhalten wurde, scheint der Präkursor $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) für die Umsetzung mit dem tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) am besten geeignet zu sein. Deshalb wurde der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) vorwiegend für die Umsetzung zu Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen verwendet (Kapitel 4.3).

4.2.1. Kristallstruktur von $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**)

Vom Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) konnten Einkristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, durch langsames Verdampfen des THF/Dichlormethan-Gemisches erhalten werden. Durch die Einkristallstrukturanalyse wurde ermittelt, dass der Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) in der Raumgruppe $P2_1c$ kristallisiert und der tridentate Ligand *prPP(Ph)P-pln* (**3**) *meridional* an das Molybdän(III)-Zentrum koordiniert (Abb. 4.10). Bei der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) handelt es sich um die erste Kristallstruktur eines Molybdän(III)-Komplexes mit einem Phospholanliganden. Außerdem sind in der Literatur nur wenige, weitere Kristallstrukturen von Molybdän(III)-Komplexen mit der Zusammensetzung $[\text{MoCl}_3(\text{PPP})]$ (PPP = tridentater Phosphinligand) bekannt.^[358,359] In dem von LIAO *et. al.* veröffentlichten Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{P}^{\text{Ph}}\text{P}_2^{\text{Cy}})]$ (**85**) und den von PIETSCH und DAHLENBURG vorgestellten Komplexen $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P})]$ (**86**) sowie $[\text{MoCl}_3(\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2)]$ (**87**) weisen die tridentaten PPP-Liganden Bis(2-dicyclohexylphosphinoethyl)phenylphosphin ($\text{P}^{\text{Ph}}\text{P}_2^{\text{Cy}}$, **88**), Bis(3-diphenylphosphinopro-

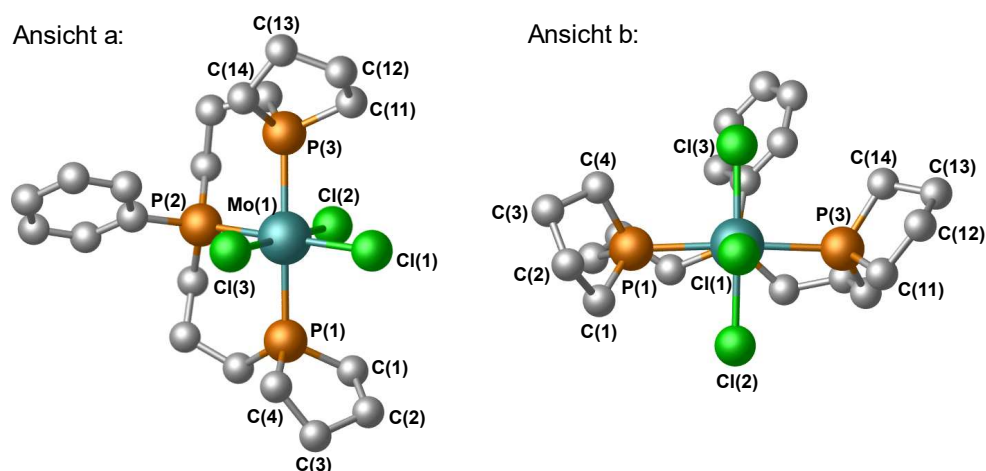


Abb. 4.10.: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Für eine bessere Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ein ORTEP Plot befindet sich im Anhang (Abb. A.1).

pyl)phenylphosphin (**73**, *prPP(Ph)P*) und Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphin (**89**, $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$) ebenfalls eine *meridionale* Koordination an das Molybdän(III)-Zentrum auf.^[358,359]

Anhand der Kristallstruktur des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) ist ersichtlich, dass beide Phospholanringe des Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) eine Briefumschlagkonformation aufweisen. Diese Konformation ist eine der stabilen Konformationen bei Fünfringen, bei der vier Atome des Fünfringgerüsts in einer Ebene liegen und ein Atom aus der Ringebene herausragt (*endo*-Position).^[327] Im Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) nehmen das C(3)- sowie das C(13)-Atom die jeweilige *endo*-Position in den beiden Phospholanringen ein (Abb. 4.10). Zudem liegt eine verzerrt oktaedrische Struktur des Komplexes **4** vor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auf einige dieser wird im Folgenden näher eingegangen. Im Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) betragen die Mo-Cl-Bindungslängen 2.426 Å [Mo-Cl(1)], 2.426 Å [Mo-Cl(2)] und 2.384 Å [Mo-Cl(3)], wobei Cl(2) und Cl(3) *trans* zueinander an das Molybdän(III)-Zentrum koordinieren. Es erscheint ungewöhnlich, dass sich die Bindungslängen von Mo-Cl(2) und Mo-Cl(3) voneinander unterscheiden, wohingegen die Bindungslängen von Mo-Cl(1) und Mo-Cl(2) identisch sind. Dieses Phänomen kann durch den räumlichen Einfluss des Phe-

Tab. 4.1.: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**).

Bindungslängen	[Å]	Bindungslängen	[Å]
Mo(1)-Cl(3)	2.3839(6)	Mo(1)-P(2)	2.5162(6)
Mo(1)-Cl(2)	2.4259(6)	Mo(1)-P(3)	2.5308(6)
Mo(1)-Cl(1)	2.4259(6)	Mo(1)-P(1)	2.5322(6)
P(1)-C(4)	1.831(3)	P(3)-C(14)	1.842(2)
P(1)-C(1)	1.846(2)	P(3)-C(11)	1.843(2)
C(1)-C(2)	1.557(4)	C(11)-C(12)	1.511(4)
C(2)-C(3)	1.496(4)	C(12)-C(13)	1.496(4)
C(3)-C(4)	1.518(3)	C(13)-C(14)	1.524(4)
Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
Cl(3)-Mo(1)-Cl(2)	176.31(2)	Cl(1)-Mo(1)-P(3)	94.17(2)
Cl(3)-Mo(1)-Cl(1)	91.53(2)	Cl(3)-Mo(1)-P(1)	91.54(2)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	91.94(2)	Cl(2)-Mo(1)-P(1)	87.32(2)
Cl(3)-Mo(1)-P(2)	92.71(2)	Cl(1)-Mo(1)-P(1)	87.80(2)
Cl(2)-Mo(1)-P(2)	83.82(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	86.19(2)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	175.73(2)	P(2)-Mo(1)-P(1)	91.560(19)
Cl(3)-Mo(1)-P(3)	92.36(2)	P(3)-Mo(1)-P(1)	175.584(19)
Cl(2)-Mo(1)-P(3)	88.66(2)		

nylrings der zentralen Phenylphosphineinheit des Liganden prPP(Ph)P-pln (3), welcher Cl(3) stärker als Cl(2) beeinflusst, erklärt werden (Abb. 4.10, Ansicht b). Solch unterschiedliche Mo-Cl-Bindungslängen der *trans*-ständigen Chloride traten auch bei den Molybdän(III)-Komplexen [MoCl₃(P^{Ph}P₂^{Cy})] (85) und [MoCl₃(prPP(Ph)P)] (86), dessen tridentate PPP-Liganden ebenfalls eine zentrale Phenylphosphineinheit besitzen, auf.^[358,359] Die Asymmetrie, die durch den Phenylring im Komplex 4 entsteht, wird nicht minder Auswirkungen auf die Bindungswinkel haben. Beispielsweise würde bei einem idealen Oktaeder der Cl(1)-Mo(1)-P(3)- und der Cl(1)-Mo(1)-P(1)-Winkel jeweils 90° betragen. Im Komplex 4 nimmt der Cl(1)-Mo(1)-P(3)-Winkel einen Wert von 94.17° an und der Cl(1)-Mo(1)-P(1)-Winkel beträgt 87.80°. Diese voneinander abweichenden Bindungswinkel und die daraus resultierenden unterschiedlichen Abstände des Cl(1)-Atoms zu den Phospholanringen, könnten die Unterschiede der Bindungslängen beider Phospholanringe im Komplex 4 begründen. Während die Bindungen P(3)-C(14) (1.842 Å) und P(3)-C(11) (1.843 Å) des einen Phospholanringes nahezu identisch sind, unterscheiden sich die äquivalenten Bindungslängen P(1)-C(1) (1.846 Å) und P(1)-C(4) (1.831 Å) des anderen Phospholanringes geringfügig voneinander. Eine größere Variation der Bindungslängen ist darüber hinaus anhand der Bindungslängen C(1)-C(2) (1.557 Å) und C(3)-C(4) (1.518 Å) zu erkennen, deren Unterschied im Vergleich zu den analogen Bindungen C(11)-C(12) (1.511 Å) und C(13)-C(14) (1.524 Å) des zweiten Phospholanringes größer ist.

4.2.2. FIR-spektroskopische Untersuchung der Molybdän(III)-Komplexe [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (4), Br (5), I (6))

Die FIR-Spektren der Molybdän(III)-Komplexe [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (4), Br (5) und I (6)) sind in der Abbildung 4.11 dargestellt. Molybdän-Halogenido-Bindungen (Mo-X, X = Cl, Br oder I) zeigen im FIR-Spektrum charakteristische Schwingungsbanden.^[360] Wie die Kristallstruktur von [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (4) zeigte (Abb. 4.10, Kapitel 4.2.1), liegt eine *meridionale* Koordinationsgeometrie des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (3) und somit auch der drei Chlorido-Liganden vor. Für das MoCl₃- und annähernd für das MoCl₃(P_{pln})₂P-Fragment ergibt sich damit eine C_{2v}-Symmetrie. Bei einer idealen C_{2v}-Symmetrie werden im FIR-Spektrum drei Mo-Cl-Valenzschwingungsbanden erwartet. Die Streckschwingung, bei der die drei Chlorido-Liganden in Phase schwingen, transformiert wie A₁(1). Bei der zweiten A₁-Valenzschwingung (A₁(2)) schwingen die *äquatorialen* Chlorido-Liganden symmetrisch, während der *axiale* Chlorido-Ligand dazu antisymmetrisch schwingt. Die B₁-Schwingung resultiert aus der antisymmetrischen Streckschwingung der *äquatorialen* Chlorido-Liganden.^[325,361]

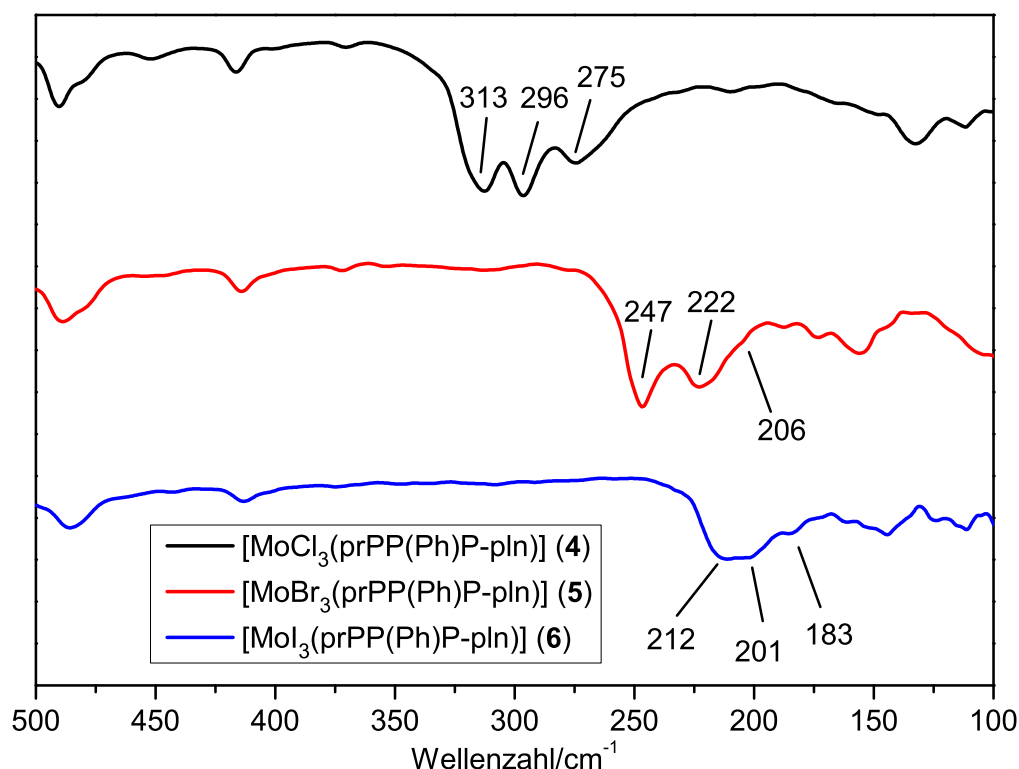


Abb. 4.11.: FIR-Spektren von [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (4), Br (5) und I (6)).

Im FIR-Spektrum des Komplexes [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (4) sind die drei erwarteten Mo-Cl-Valenzschwingungsbanden bei 313 cm⁻¹, 296 cm⁻¹ und 275 cm⁻¹ (Abb. 4.11, schwarz) zu erkennen.

Im FIR-Spektrum des Komplexes [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (5) sind zwei breite Mo-Br-Valenzschwingungsbanden bei 247 cm⁻¹ und 222 cm⁻¹ und eine Schulter bei 206 cm⁻¹ zu erkennen (Abb. 4.11, rot). Die Schulter deutet auf eine dritte Mo-Br-Valenzschwingungsbande hin.

Der Komplex [MoI₃(prPP(Ph)P-pln)] (6) ruft im FIR-Spektrum drei Mo-I-Valenzschwingungsbanden hervor ($\tilde{\nu}_{MoI} = 212 \text{ cm}^{-1}$, 201 cm^{-1} und 183 cm^{-1}). Allerdings überlagern sich die Banden bei 212 cm⁻¹ und 201 cm⁻¹ und die Intensität der Bande bei 183 cm⁻¹ ist gering (Abb. 4.11, blau). Hier wird jedoch wiederum davon ausgegangen, dass diese Bandenstruktur aufgrund der *C*_{2v}-Symmetrie des MoI₃(P_{pln})₂P-Fragments hervorgerufen wird und der Ligand prPP(Ph)P-pln (3) somit *meridional* koordiniert.

Der Vergleich der jeweiligen Mo-X-Valenzschwingungsbanden der Molybdän(III)-Komplexe [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (4), Br (5) und I (6)) zeigt auf, dass die Mo-X-Valenzschwingungsbanden für Mo-Cl über Mo-Br nach Mo-I zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden. Diese Verschiebung ist auf die ansteigende Masse der Halogenidoliganden von Chlorid über Bromid nach Iodid zurückzuführen.^[325]

4.3. Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit dem Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**)

Im Folgenden wird die Umsetzung der im Kapitel 4.2 präsentierten Molybdän(III)-Komplexe $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) und $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) zu Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen mittels Natriumamalgamreduktion im Beisein eines Coliganden vorgestellt. Dabei wurde die Verwendung von bidentaten (dppm (**13**), dmpm (**14**)) und monodentaten Coliganden (PMePh_2 (**79**), PMe_2Ph (**78**)), die unterschiedliche elektronische sowie sterische Eigenschaften aufweisen, untersucht. Die Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) wurde für die Natriumamalgamreduktion nicht verwendet, da diese nur mit einer geringen Ausbeute erhalten wurde.

4.3.1. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5**), I (**6**)) unter Einsatz des Coliganden dppm

Um einen Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex, der den Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) enthält, zu synthetisieren, wurde $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5**) oder I (**6**)) mittels Natriumamalgam im Beisein eines Äquivalents des Coliganden dppm (**13**) reduziert. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre gerührt wurde, wurde die Lösung vom Natriumamalgam abgetrennt und über neutrales Alox filtriert. Bei der weiteren Aufarbeitung zeigte sich, dass das entstandene Produkt weder mit Methanol gefällt werden konnte noch stabil gegenüber Vakuum war. Aufgrund dessen erfolgte bei weiteren Synthesen nach der Filtration über neutrales Alox das Entfernen des Lösungsmittels im N_2 -Strom. Auf diesem Wege wurde das Produkt als roter, zäher Feststoff erhalten. Die IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung des roten, zähen Feststoffes (s. u.) ergab, dass ein Isomerengemisch bestehend aus den Mono(distickstoff)-Komplexen *fac1*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (*fac1*-**34**), *mer*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (*mer*-**34**) und *fac2*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (*fac2*-**34**) im Verhältnis 10:6:1 entstand (Abb. 4.12).

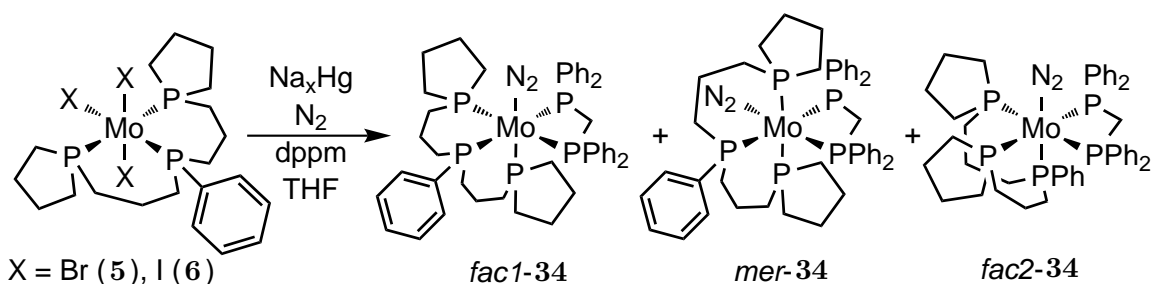


Abb. 4.12.: Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**5**) oder I (**6**)), wobei als Coligand dppm (**13**) gewählt wurde.

Im Folgenden wird die IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) unter Verwendung des Coliganden *dppm* (**13**) vorgestellt. Die entsprechende Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) und der Verwendung des Coliganden *dppm* (**13**) lieferte analoge Ergebnisse.

IR-spektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) im Beisein des Coliganden *dppm* (**13**) sind eine intensive NN-Streckschwingungsbande bei 1929 cm^{-1} sowie drei weitere NN-Streckschwingungsbanden jeweils als Schultern bei 1955 cm^{-1} , 1986 cm^{-1} und 1997 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 4.13). Bei einer weiteren Synthese des Isomerengemisches mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (**34**) sind im IR-Spektrum des Produktes lediglich die Bande bei 1929 cm^{-1} sowie die beiden Schultern bei 1955 cm^{-1} und 1997 cm^{-1} erkennbar. Ein Vergleich der entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren wies jedoch keine ausschlaggebenden Unterschiede auf, weshalb die Schulter bei 1986 cm^{-1} nicht zugeordnet werden konnte. Aufgrund des Isomerenverhältnisses der Komplexe *fac1-34*, *mer-34* und *fac2-34* von 10:6:1 wird angenommen, dass die intensivste NN-Streckschwingungsbande bei 1929 cm^{-1} durch das *fac1*-Isomer hervorgerufen wird. Die Schulter bei

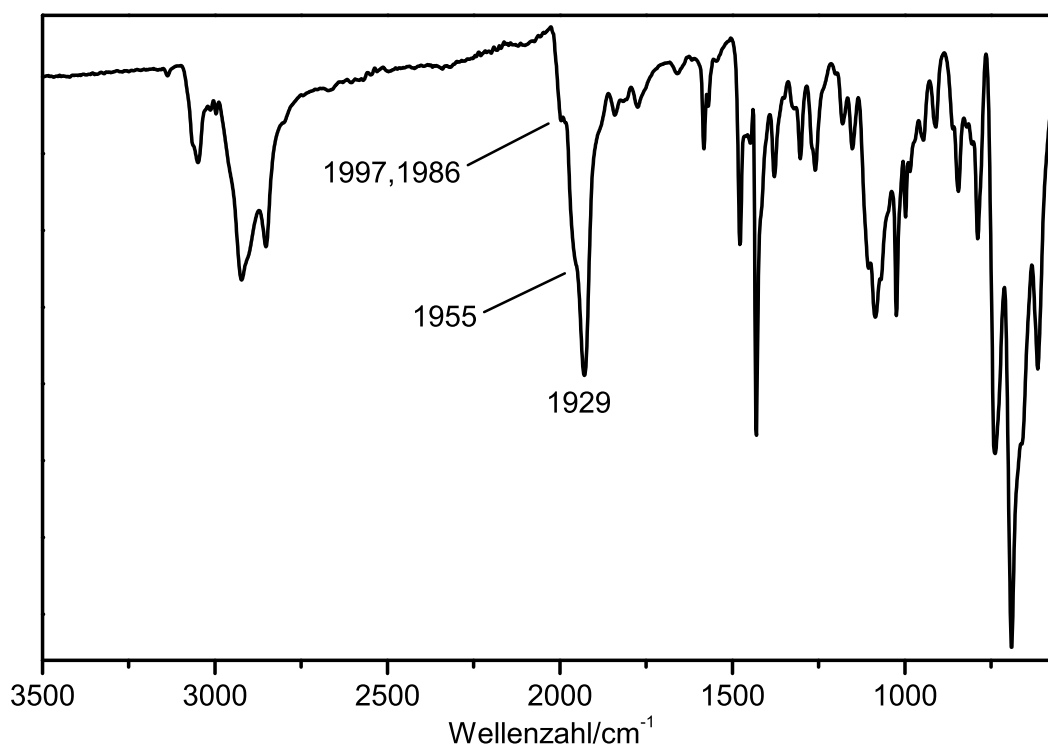


Abb. 4.13.: IR-Spektrum des erhaltenen Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dppm* (**13**).

1955 cm⁻¹ wurde dementsprechend der NN-Streckschwingungsbande des *mer*-Isomers und die Schulter bei 1997 cm⁻¹ der NN-Streckschwingungsbande des *fac2*-Isomers zugeordnet.

Die intensivste NN-Streckschwingungsbande weist die gleiche NN-Streckschwingungsfrequenz wie der literaturbekannte Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) auf ($\tilde{\nu}_{NN} = 1929 \text{ cm}^{-1}$).^[123,196] Bis dato ist dies die niedrigste NN-Streckschwingungsfrequenz eines Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexes mit einer Pentaphosphinumgebung.^[123,196]

NMR-spektroskopische Untersuchung

Mittels des ³¹P-NMR-Spektrums (Abb. 4.14) unter Zuhilfenahme des ³¹P,³¹P-COSY- sowie des ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Spektrums wurden die drei Isomere *fac1*-**34** (Abb. 4.14, blau markiert), *mer*-**34** (Abb. 4.14, rot markiert) und *fac2*-**34** (Abb. 4.14, grün markiert) mit der Zusammensetzung [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)], welche im Verhältnis 10:6:1 vorliegen, identifiziert.

Beim ersten Hauptprodukt, dem Mono(distickstoff)-Komplex *fac1*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac1*-**34**), liegt eine *faciale* Koordination des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) vor, wobei ein Phospholandonor in *trans*-Position zum N₂-Liganden koordiniert. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist für dieses *fac1*-Isomer (Abb. 4.14, blau markiert) ein Set aus vier Signalen mit einer dddd-Struktur, welche bei den chemischen Verschiebungen 32.4 ppm bis 31.4 ppm, 27.5 ppm bis 26.9 ppm, 13.2 ppm bis 12.2 ppm sowie 10.8 ppm bis 9.80 ppm vorzufinden sind, und einem Signal mit einer *pseudo*-dtd-Struktur, welches bei 20.0 ppm bis 19.0 ppm auftritt, zu erkennen. Das ³¹P,³¹P-COSY-NMR-Spektrum offenbarte hierbei die Kopplung der entsprechenden ³¹P-Kerne zueinander. Das Signal bei 32.4 ppm bis 31.4 ppm kann dem Phospholandonoratom P_a zugeordnet werden, welches *äquatorial* an das Metallzentrum koordiniert, wohingegen das Signal bei 27.5 ppm bis 26.9 ppm durch das *axiale* Phospholandonoratom P_b hervorgerufen wird. Dieses koordiniert in *trans*-Position zum N₂-Liganden und weist deshalb, im Gegensatz zu den anderen ³¹P-Kernen, keine Kopplungskonstante im Bereich von 90 Hz bis 110 Hz auf, welche charakteristisch für eine metallvermittelte *trans*-²J_{PP}-Kopplung bei Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen ist.^[98,99,123,192,194] Das Signal mit dem *pseudo*-dtd-Kopplungsmuster, welches bei einer chemischen Verschiebung von 20.0 ppm bis 19.0 ppm auftritt, wird dem Phosphoratom der zentralen Phenylphosphineinheit (P_d) des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) zugeordnet. Die *pseudo*-dtd-Signalstruktur anstelle eines dddd-Kopplungsmusters ergibt sich durch die nahezu identischen ²J_{PP}-Kopplungskonstanten von P_d zu den *cis*-ständigen ³¹P-Kernen P_b (²J_{P_dP_b} = 27.7 Hz) und P_g (²J_{P_dP_g} = 27.8 Hz). Bei P_g handelt es sich dabei um ein Phosphoratom der Diphenylphosphanylgruppe des Coliganden dppm (**13**), das in *trans*-Stellung zum Phospholandonoratom P_a koordiniert (²J_{P_aP_g} = 95.7 Hz) und bei einer chemischen Verschiebung von 13.2 ppm bis 12.2 ppm auftritt. Das Signal

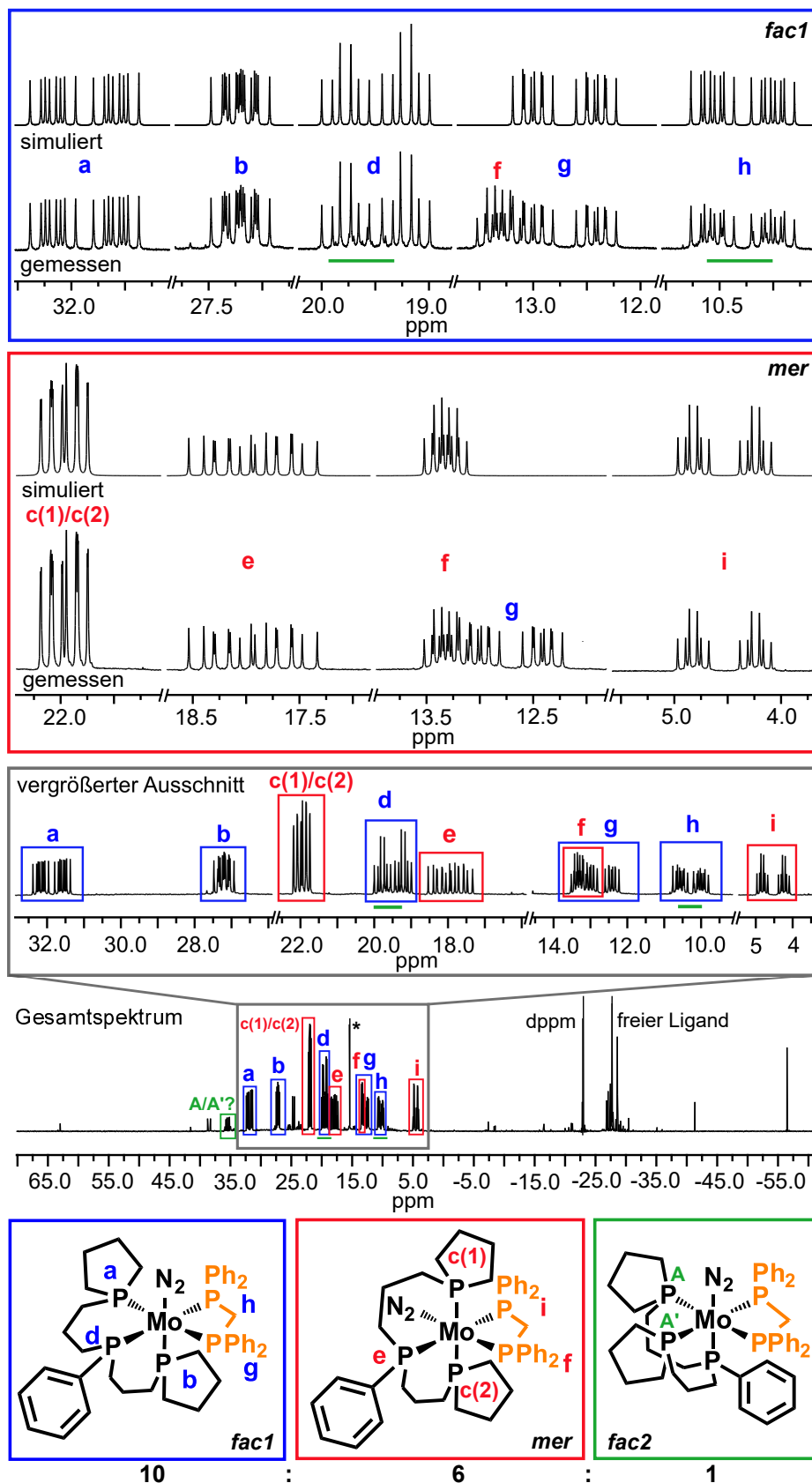


Abb. 4.14.: $^{31}P\{^1H\}$ CPD-NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[Mo_3(prPP(Ph)P-pln)]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden dppm (**13**) gemessen in C_6D_6 . Dargestellt sind hierbei das Gesamtspektrum (unten), eine Vergrößerung (grau markiert) und ein Vergleich der gemessenen mit den simulierten Teilspektren der entstandenen Isomere *fac1*-**34** (blau markiert) und *mer*-**34** (rot markiert).

für den ^{31}P -Kern der zweiten Diphenylphosphanylgruppe (P_h) des Coliganden (**13**) befindet sich dahingegen bei 10.8 ppm bis 9.80 ppm und das Phosphoratom P_h koordiniert in *trans*-Stellung zum ^{31}P -Kern P_d an das Molybdän(0)-Zentrum ($^2J_{\text{P}_d\text{P}_h} = 91.3 \text{ Hz}$). Ein Großteil der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten des Komplexes *fac1-34* konnte direkt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum abgelesen werden. Mithilfe dieser Kopplungskonstanten wurden die Signale des Komplexes *fac1*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac1-34*) mit einem Spinsimulationsprogramm simuliert und damit alle restlichen metallvermittelten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten bestimmt (Tab. 4.2). Die Simulation gelang lediglich, wenn sich die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{P}_d\text{P}_b}$ und $^2J_{\text{P}_d\text{P}_g}$ um 0.1 Hz unterscheiden und nicht, wie das scheinbare dtd-Kopplungsmuster des Signals für den ^{31}P -Kern P_d bei einer chemischen Verschiebung von 20.0 ppm bis 19.0 ppm suggerieren würde, identisch sind. Somit entspricht diese *pseudo*-dtd-Signalstruktur einem dddd-Kopplungsmuster.

Tab. 4.2.: Aufgelistet sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen δ der Signale des Mono(distickstoff)-Komplexes *fac1*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac1-34*) sowie die entsprechenden metallvermittelten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten [Hz].

δ/ppm	P-Atom	P_a	P_b	P_d	P_g	P_h
32.4 - 31.4	P_a		22.8	16.3	95.7	29.3
27.5 - 26.9	P_b	22.8		27.7	17.4	20.4
20.0 - 19.0	P_d	16.3	27.7		27.8	91.3
13.2 - 12.2	P_g	95.7	17.4	27.8		15.2
10.8 - 9.80	P_h	29.3	20.4	91.3	15.2	

In dem zweiten Hauptprodukt *mer-34* koordiniert der Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) *meridional* an das Molybdän(0)-Zentrum. Folglich befindet sich ein Diphenylphosphindonor des Coliganden dppm (**13**) in *trans*-Position zum N₂-Liganden (Abb. 4.14, rot markiert). Dem Mono(distickstoff)-Komplex *mer-34* ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Set aus vier Signalen, die bei einer chemischen Verschiebung von 22.2 ppm bis 21.8 ppm, 18.5 ppm bis 17.3 ppm, 13.5 ppm bis 13.1 ppm und 5.0 ppm bis 4.1 ppm auftreten, zuzuordnen (Abb. 4.14, rot markiert). Die metallvermittelten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten konnten nur teilweise direkt aus diesen Signalen abgelesen werden. Mithilfe dieser Werte und einem Spinsimulationsprogramm wurde das Signalset für den Komplex *mer-34* simuliert (Abb. 4.14, rot markiert), sodass die gesamten metallvermittelten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten (Tab. 4.3).

Im Folgenden wird die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden ^{31}P -Kernen des Komplexes *mer-34* vorgestellt und die zugehörigen Kopplungsmuster diskutiert. Durch die Integration der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum und durch das ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum konnte festgestellt werden, dass das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 22.2 ppm bis 21.8 ppm durch die zwei Phospholandonoratome $\text{P}_{c(1)}$ und $\text{P}_{c(2)}$, welche

Tab. 4.3.: Aufgelistet sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen δ der Signale des Mono-(distickstoff)-Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*mer*-**34**) sowie die entsprechenden metallvermittelten ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten [Hz].

δ/ppm	P-Atom	P _{c(1)}	P _{c(2)}	P _e	P _f	P _i
22.2 - 21.8	P _{c(1)}		1.1	38.8	14.8	17.6
22.2 - 21.8	P _{c(2)}	1.1		38.8	14.8	17.6
18.5 - 17.3	P _e	38.8	38.8		22.9	94.5
13.5 - 13.1	P _f	14.8	14.8	22.9		11.9
5.0 - 4.1	P _i	17.6	17.6	94.5	11.9	

trans zueinander koordinieren, hervorgerufen wird. Bei diesem dddd-Signal ist auffällig, dass es eine gewisse Asymmetrie aufweist. Für diese beiden ³¹P-Kerne der *trans*-ständigen Phospholanylgruppen wurde eine magnetische Äquivalenz (${}^2J_{PP} = 0$ Hz) erwartet. Allerdings konnte das Signalset des Komplexes *mer*-**34** lediglich simuliert werden (Abb. 4.14, rot markiert), wenn eine metallvermittelte ${}^2J_{P_{c(1)}P_{c(2)}}$ -Kopplungskonstante mit einem Betrag von 1.1 Hz vorliegt. Aufgrund dessen und wegen der Asymmetrie des Signals ist ersichtlich, dass die beiden ³¹P-Kerne P_{c(1)} und P_{c(2)} der beiden Phospholanylgruppen im Isomer *mer*-**34** entgegen der Erwartung magnetisch nicht äquivalent sind. Dies kann zum einen mit einer leicht unterschiedlichen Konformation der Phospholanringe und zum anderen durch eine Verzerrung der oktaedrischen Komplexstruktur erklärt werden. Bereits in der Kristallstruktur des Molybdän(III)-Komplexes [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (**4**), in dem der Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) ebenfalls *meridional* an das Molybdän(III)-Zentrum koordiniert, zeigte sich, dass die beiden Phospholanringe teilweise bei äquivalenten Bindungen unterschiedliche C-P- und C-C-Bindungslängen aufweisen und eine verzerrt oktaedrische Struktur vorliegt (vgl. Kapitel 4.2.1, Tab. 4.1). Aufgrund der magnetischen Inäquivalenz von P_{c(1)} und P_{c(2)} müsste für die ³¹P-Kerne P_e, P_f und P_i jeweils ein dddd-Kopplungsmuster entstehen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 18.5 ppm bis 17.3 ppm wurde dem ³¹P-Kern P_e der zentralen Phenylphosphineinheit des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) zugeordnet. Die Simulation des Signalsets für den Komplex *mer*-**34** ergab, dass die Kopplungskonstanten ${}^2J_{P_eP_{c(1)}}$ und ${}^2J_{P_eP_{c(2)}}$ mit einem Wert von 38.8 Hz identisch sind und somit eine dtd-Signalstruktur vorliegt. Bei einer chemischen Verschiebung von 13.5 ppm bis 13.1 ppm ist das Signal für das Phosphoratom P_f der einen Diphenylphosphanylgruppe des Coliganden (**13**) zu erkennen, wobei jenes in *trans*-Position zum N₂-Liganden an das Metallzentrum koordiniert. Die dtd-Signalstruktur resultiert hier wiederum aus identischen Kopplungskonstanten zu den ³¹P-Kernen P_{c(1)} und P_{c(2)} (${}^2J_{P_fP_{c(1)}} = {}^2J_{P_fP_{c(2)}} = 14.8$ Hz). Im Gegensatz zum Signal P_f ist das Signal des Diphenylphosphindonoratoms P_i des Coliganden dppm (**13**) ins Hochfeld verschoben und bei einer chemischen Ver-

schiebung von 5.0 ppm bis 4.1 ppm lokalisiert. P_i koordiniert in *trans*-Stellung zum Phenylphosphindonor P_e des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**), wobei die entsprechende ${}^2J_{P_eP_i}$ -Kopplungskonstante 94.5 Hz beträgt. Zudem nehmen sowohl die ${}^2J_{P_iP_{c(1)}}$ - als auch die ${}^2J_{P_iP_{c(2)}}$ -Kopplungskonstante trotz der magnetischen Inäquivalenz von $P_{c(1)}$ und $P_{c(2)}$ den selben Wert von 17.6 Hz an, wodurch sich das dtd-Kopplungsmuster für das Signal, welches durch P_i hervorgerufen wird, ergibt.

Die *meridionale* Koordination des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) im Komplex *mer*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*mer*-**34**) erscheint ungewöhnlich, da in der Literatur für Mono(distickstoff)-Komplexe mit einem tridentaten PPP-Liganden und einem zweizähligen Coliganden mit Phosphindonoren stets eine *faciale* Koordination des tridentaten PPP-Liganden erhalten wurde (vgl. Abb. 4.1 und Abb. 4.3).^[191,192,195,196,198] In dem von DAHLENBURG und PIETSCH synthetisierten Mono(distickstoff)-Komplex *mer*-[Mo(N₂)(MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂)(PMe₃)₂] (**71**) trat jedoch ebenfalls eine *meridionale* Koordination des tridentaten PPP-Liganden MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂ (**89**) auf, wobei dieser Komplex den einzähligen Coliganden PMe₃ (**90**) enthielt.^[352]

Des Weiteren sind im ³¹P-NMR-Spektrum Signale für das Isomer *fac2*-**34**, die lediglich eine geringe Intensität aufweisen, zu erkennen (Abb. 4.14, grün markiert). Bei diesem Isomer koordiniert der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) *facial* an das Molybdän(0)-Zentrum. Im Vergleich zum Komplex *fac1*-**34** (Abb. 4.14, blau markiert) koordiniert die Phenylphosphineinheit des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) im Isomer *fac2*-**34** (Abb. 4.14, grün markiert) in *trans*-Position zum N₂-Liganden, sodass ein Signalset mit einem AA'XX'-M-Kopplungsmuster resultiert (vgl. Kapitel 5.3.1). Im ³¹P-NMR-Spektrum ist allein das AA'-Subspektrum bei einer chemischen Verschiebung von 36.0 ppm bis 34.9 ppm, welches den beiden Phospholandonoren zugeordnet werden konnte, gut ersichtlich. Dahingegen wird das M- sowie das XX'-Subspektrum von den Signalen der ³¹P-Kerne P_d sowie P_h des Isomers *fac1*-**34** (Abb. 4.14, blau markiert) zum Teil überlagert, sodass die genaue Signalstruktur nicht identifiziert werden konnte. Aufgrund der geringen Intensität dieser Signale ist offensichtlich, dass die Bildung des Komplexes *fac2*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac2*-**34**) nicht favorisiert ist. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die *axiale* Koordination der zentralen Phenylphosphanyleinheit des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) durch dessen Phenylgruppe und den sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphanylgruppen des Coliganden dppm (**13**) sterisch gehindert ist.

Im ³¹P-NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoI₃(prPP(Ph)P-pln)] (**6**) unter Hinzugabe des Coliganden dppm (**13**) (Abb. 4.14, unten) sind neben den Signalen für die Isomere *fac1*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac1*-**34**) (Abb. 4.14, blau markiert), *mer*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*mer*-**34**) (Abb. 4.14, rot markiert) und *fac2*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (*fac2*-**34**) (Abb. 4.14, grün markiert) noch weitere Signale zu erkennen.

Im Bereich von -26.0 ppm bis -29.0 ppm treten Signale des unkoordinierten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) beziehungsweise unkoordinierter Donorgruppen dieses Liganden **3** auf. Auffällig ist, dass das Produkt der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) noch eine erhebliche Menge an unkoordiniertem Coliganden *dppm* (**13**) enthält ($\delta = -22.9$ ppm, Abb. 4.14). Der Coligand liegt, bezogen auf den Komplex *fac1*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (*fac1*-**34**), im Verhältnis von 6:1 (*dppm*:*fac1*-**34**) vor.

Außerdem ist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 15.5 ppm zu erkennen (Abb. 4.14, mit * markiert). Das ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass dieses Singulett vom homoleptischen Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) hervorgerufen wird. Dieser Komplex wurde bereits von ANKER *et al.* durch die Reduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) mittels Magnesium und der Hinzugabe von drei Äquivalenten des Liganden *dppm* (**13**) synthetisiert.^[362] Um die zugehörige chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, welche von ANKER *et al.* nicht angegeben wurde, zu ermitteln, wurde die Synthese des Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) nach der Vorschrift von ANKER *et al.* durchgeführt.^[362] Allerdings wurde als Reduktionsmittel anstelle von Magnesium Natriumamalgam verwendet. Das erhaltene ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reduktion wies zum einen ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 15.9 ppm und zum anderen ein Singulett für das unkoordinierte *dppm* (**13**) bei -21.6 ppm auf (Verhältnis 1:3.5). Da das IR-Spektrum des Produktes der Synthese zur Darstellung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) keine NN-Streckschwingungsbande aufwies, wurde bestätigt, dass das Signal bei 15.9 ppm beziehungsweise 15.5 ppm (vgl. Abb. 4.14) dem Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) zugeordnet werden kann. Zudem ist bekannt, dass der homoleptische Komplex **91** labil ist.^[363] Die Labilität des Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) kann das Signal für den unkoordinierten Liganden *dppm* (**13**) erklären. Die geringfügigen Unterschiede in der chemischen Verschiebung für den Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) resultieren daraus, dass das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dppm* (**13**) in deuteriertem Benzol (C_6D_6) gemessen wurde. Hingegen wurde das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion zur Darstellung des homoleptischen Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) in THF-*d*₈ gemessen.

Das Vorliegen des unkoordinierten Coliganden *dppm* (**13**) sowie des homoleptischen Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) im Produkt der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) zeigt auf (vgl. Abb. 4.14), dass die Bildung von Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen bei der Reduktion von **6** in Anwesenheit des Coliganden *dppm* (**13**) nicht favorisiert ist. Möglicherweise wird durch den sterischen Anspruch der Phosphindonoren des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) und des Coliganden *dppm* (**13**) die Bildung eines Mono(distickstoff)-Komplexes erschwert.

4.3.2. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) unter Einsatz des Coliganden *dmpm*

Zur Darstellung eines Mono(distickstoff)-Komplexes ausgehend von der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) mittels Natriumamalgamreduktion wurde ebenfalls der zweizählige Coligand *dmpm* (**14**) untersucht. Der sterische Anspruch des Coliganden *dmpm* (**14**), welcher Dimethylphosphindonoren besitzt, ist geringer als der sterische Anspruch der Diphenylphosphanylgruppen des Coliganden *dppm* (**13**),^[304] sodass durch den Einsatz des Coliganden *dmpm* (**14**) die Bildung von Mono(distickstoff)-Komplexen erleichtert sein sollte.

Um einen Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**) zu synthetisieren, wurde die Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dmpm* (**14**) mittels Natriumamalgam unter N_2 -Atmosphäre reduziert (Abb. 4.15). Nachdem die Reaktionslösung vom Natriumamalgam abgetrennt wurde, wurde diese über neutrales Alox filtriert. Wie schon bei der Aufarbeitung des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) unter Einsatz des Coliganden *dppm* (**13**) konnte das Produkt nicht mit Methanol ausgefällt werden (vgl. Kapitel 4.3.1). Allerdings war es möglich, das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen, sodass ein rotoranges Öl erhalten wurde. Dennoch musste die Aufarbeitung zügig erfolgen. Zudem konnte das Produkt, sobald das Lösungsmittel entfernt wurde, nicht durch die erneute Filtration über neutrales Alox oder Celite weiter aufgereinigt werden. Dies demonstriert die Instabilität des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe **6** unter Verwendung des Coliganden *dmpm* (**14**).

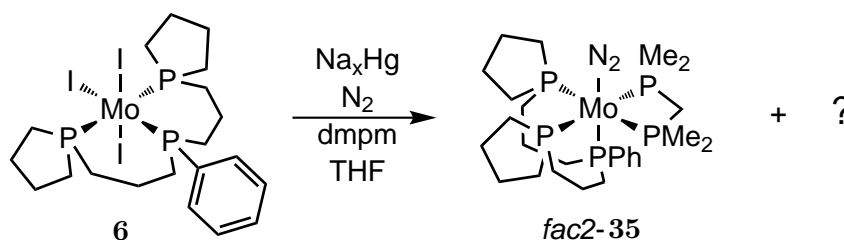


Abb. 4.15.: Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) unter Verwendung des Coliganden *dmpm* (**14**).

Das rotorange Produkt wurde IR- und NMR-spektroskopisch untersucht (s. u.). Die NMR-spektroskopischen Daten legen die Bildung mehrerer Spezies durch die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dmpm* (**14**) dar, wobei lediglich der Mono(distickstoff)-Komplex *fac2*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**) identifiziert werden konnte (Abb. 4.15).

IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion ist eine NN-Streckschwingungsbande bei 1943 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 4.16), was vorerst auf die Bildung eines einzigen Mono(distickstoff)-Komplexes hindeutet. Die NN-Streckschwingungsbande bei 1943 cm^{-1} weist sowohl, verglichen mit der intensivsten NN-Streckschwingungsbande des Isomerengemisches mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ bestehend aus den Komplexen *fac1-34*, *mer-34* und *fac2-34* (vgl. Kapitel 4.3.1, Abb. 4.13), als auch der NN-Streckschwingungsbanden der literaturbekannten Mono(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P})(\text{dmpm})]$ (**75**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPPHP})(\text{dmpm})]$ (**76**) eine geringere Intensität auf.^[195,196] Dies suggeriert, dass nur eine geringe Menge eines Distickstoff-Komplexes entstanden ist.

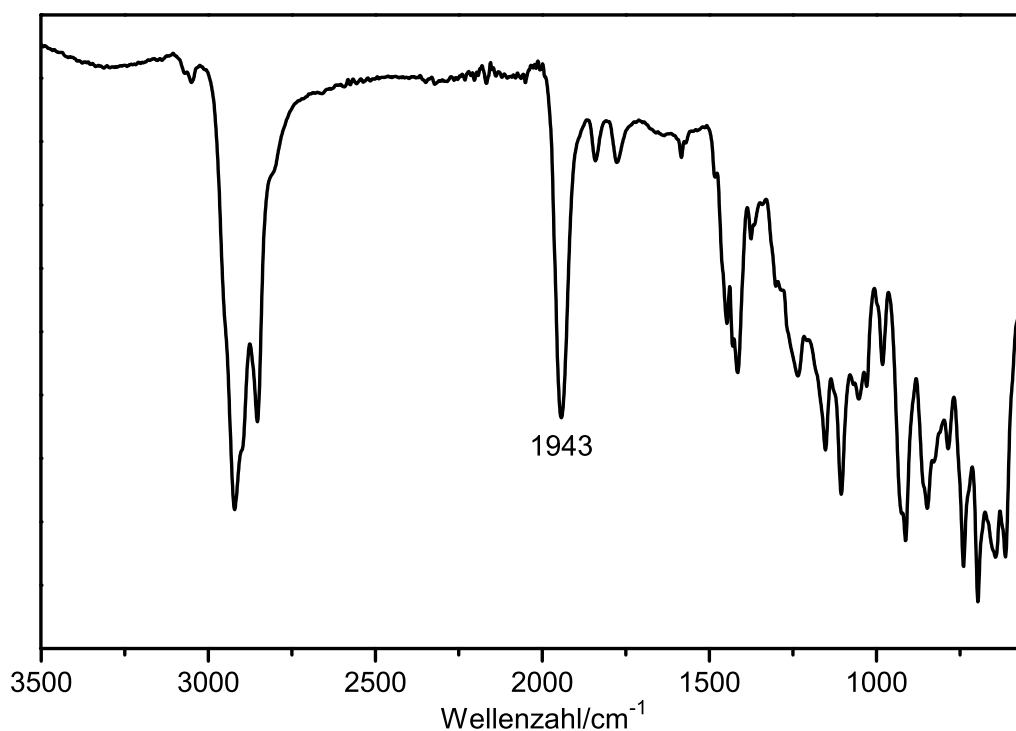


Abb. 4.16.: IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dmpm* (**14**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist hingegen eine Vielzahl von Signalen erkennbar (Abb. 4.17), wobei lediglich die Signale des Mono(distickstoff)-Komplexes *fac2*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**), des unkoordinierten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) sowie des unkoordinierten Coliganden *dmpm* (**14**) zugeordnet werden konnten. Das Verhältnis dieser Spezies zueinander beträgt 1:2:2.

Der Mono(distickstoff)-Komplex *fac2*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**) ruft im ^{31}P -NMR-Spektrum ein $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Kopplungsmuster hervor (vgl. Kapitel 5.3.1). Dieses zeigt auf, dass die endständigen Phospholansubstituenten des *facial* koordinierenden tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) und die Dimethylphosphanylgruppen des Co-

liganden *dmpm* (**14**) *äquatorial* an das Molybdän(0)-Zentrum koordinieren. Die zentrale Phenylphosphineinheit des tridentaten Liganden **3** koordiniert währenddessen in *trans*-Position zum *axial* koordinierenden N₂-Liganden (Abb. 4.17). Das AA'-Subspektrum befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 39.6 ppm bis 38.5 ppm und kann den ³¹P-Kernen der beiden Phospholandonoren zugeordnet werden (Abb. 4.17, petrol markiert). Das M-Signal, welches ein tt-Kopplungsmuster aufweist, ist bei 20.6 ppm bis 20.0 ppm lokalisiert und wird durch die zentrale Phenylphosphineinheit des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) hervorgerufen (Abb. 4.17, orange markiert). Bei einer chemischen Verschiebung von -22.0 ppm bis -23.0 ppm tritt das XX'-Subspektrum auf, welches durch die ³¹P-Kerne der Dimethylphosphindonoren des Coliganden *dmpm* (**14**) entsteht (Abb. 4.17, rot markiert). Die zusätzlichen Signale im ³¹P-NMR-Spektrum weisen darauf hin, dass noch weitere Komplexe, eventuell isomere Formen des Komplexes *fac2*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(*dmpm*)] (**35**), entstanden sind. Aufgrund der teils niedrigen Auflösung der Signale oder einer Überlagerung von Signalen konnten die zugehörigen Kopplungsmuster nicht ermittelt werden. Dies hatte zur Folge, dass keine Zuordnung dieser Signale zu definierten Komplexen möglich war.

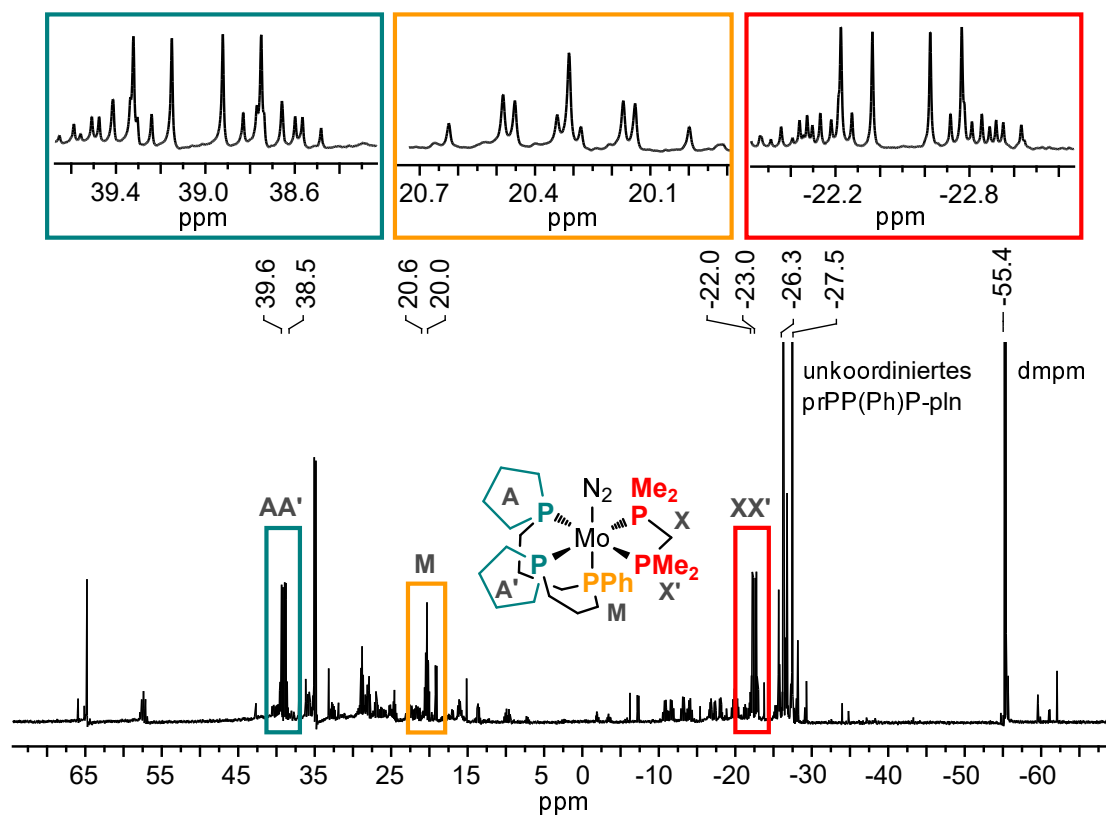


Abb. 4.17.: ³¹P{¹H CPD}-NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von [MoI₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**6**) in Anwesenheit des Coliganden *dmpm* (**14**) gemessen in C₆D₆, wobei die Signale des entstandenen Komplexes *fac2*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(*dmpm*)] (**35**) zusätzlich vergrößert dargestellt sind.

Die Menge des unkoordinierten, tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) sowie des Coliganden *dmpm* (**14**) und die Vielzahl an weiteren, nicht identifizierbaren Signalen zeigt, dass die Bildung eines Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexes mit dem Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) und dem Coliganden *dmpm* (**14**), wie bei der Darstellung eines entsprechenden Mono(distickstoff)-Komplexes mit dem Coliganden *dppm* (**13**) (vgl. Kapitel 4.3.1), erschwert ist. Der Austausch des Coliganden *dppm* (**13**) durch den sterisch weniger anspruchsvollen Coliganden *dmpm* (**14**) führte allerdings zur vermehrten Bildung des *facialen* Komplexes *fac2*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(*dmpm*)] (**35**). Dies deutet darauf hin, dass der sterische Anspruch des eingesetzten zweizähligen Coliganden einen Einfluss auf die Bildung der unterschiedlichen isomeren Formen eines Komplexes hat.

4.3.3. Natriumamalgamreduktion von [MoBr₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**5**) unter Einsatz des Coliganden *PMePh₂*

Da die Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoI₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**6**) in Anwesenheit der zweizähligen Coliganden *dppm* (**13**) beziehungsweise *dmpm* (**14**) und die Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoBr₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**5**) in Anwesenheit des zweizähligen Coliganden *dppm* (**13**) nur mit einer geringen Umsetzung zu Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexen führte (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.3.2), wurde als nächstes der Einsatz des einzähligen Coliganden *PMePh₂* (**79**) zur Darstellung eines Mono(distickstoff)-Komplexes untersucht.

In einem ersten Syntheserversuch wurde die Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**5**) im Beisein von zwei Äquivalenten des Coliganden *PMePh₂* (**79**) mittels Natriumamalgam unter N₂-Atmosphäre reduziert. Nachdem vom Natriumamalgam abdekantiert wurde, wurde versucht, das Produkt mit Methanol zu fällen. Da dies nicht gelang, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Charakterisierung des erhaltenen zähen Feststoffes erfolgte mittels IR-, Raman- sowie NMR-Spektroskopie und ergab, dass anstelle eines Mono(distickstoff)-Komplexes der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(*PMePh₂*)] (**7**) entstanden ist (Abb. 4.18). Möglicherweise ist der sterische Anspruch des Coliganden *PMePh₂* (**79**)(TOLMAN-Kegelwinkel

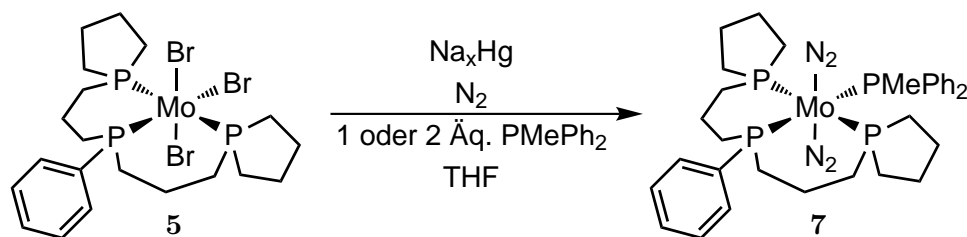


Abb. 4.18.: Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(*prPP(Ph)P-pln*)] (**5**), wobei als Coligand *PMePh₂* (**79**) eingesetzt wurde.

$\theta = 136^\circ$)^[212] für die Bildung eines Mono(distickstoff)-Komplexes zu groß. Zudem enthielt das Produkt ein Äquivalent des unkoordinierten Coliganden PMePh_2 (**79**). Um die Menge des unkoordinierten PMePh_2 (**79**) zu reduzieren, wurde die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe **5** unter Verwendung von einem Äquivalent des Coliganden PMePh_2 wiederholt. Nachdem für 16 Stunden bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre gerührt wurde, wurde die Lösung vom Natriumamalgam abgetrennt. Anschließend erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und zur Aufreinigung über neutrales Alox filtriert. Mittels der Hinzugabe von Methanol konnte der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) als oranger Feststoff ausgefällt werden. Bei diesem zweiten Versuch wurde die Menge an freiem Coliganden **79** merklich reduziert. Im Folgenden wird die Schwingungs- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Bis(distickstoff)-Komplexes vorgestellt und diskutiert.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Das IR- sowie das Raman-Spektrum zeigen für die Bildung eines *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenzen die charakteristische Bandenstruktur (Abb. 4.19). Das *trans*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2$ -Fragment weist eine $D_{\infty h}$ -Symmetrie auf. Während die antisymmetrische NN-Streckschwingung wie A_{1u} transformiert und IR-

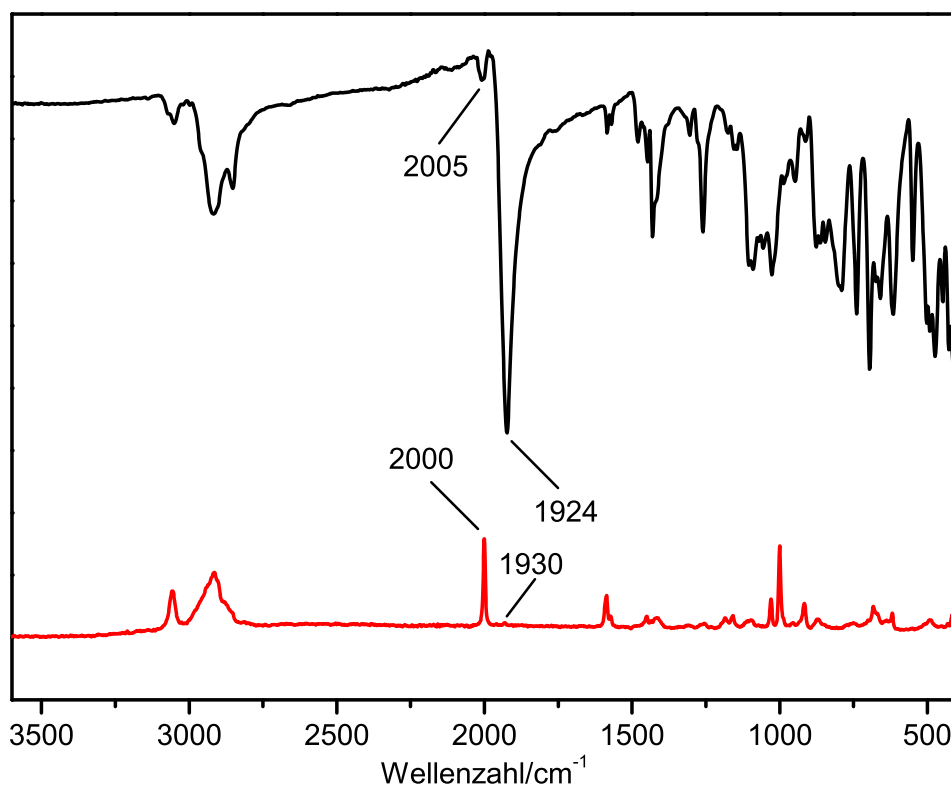


Abb. 4.19.: IR-Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**).

aktiv ist, transformiert die symmetrische NN-Streckschwingung wie A_{1g} und ist Raman-aktiv. Für das ideale *trans*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2$ -Fragment gilt das *Alternativverbot*. Dies besagt, dass Schwingungen von Molekülen, die ein Inversionszentrum aufweisen, entweder IR- oder Raman-aktiv sind.^[4,325] Durch eine Symmetrierniedrigung, beispielsweise durch das Vorliegen einer verzerrten Komplexstruktur, wird das Alternativverbot teilweise aufgehoben. Aufgrund dessen sind beide NN-Streckschwingungen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum, jedoch mit einer unterschiedlichen Intensität, zu erkennen.

Im IR-Spektrum des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes **7** tritt die intensive, antisymmetrische NN-Streckschwingungsbande bei 1924 cm^{-1} auf, während die symmetrische NN-Streckschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 2005 cm^{-1} zu erkennen ist und eine geringe Intensität aufweist (Abb. 4.19, schwarz). Im Raman-Spektrum ruft indes die symmetrische NN-Streckschwingung des Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) eine Bande bei 2000 cm^{-1} hervor und die Bande der antisymmetrischen NN-Streckschwingung ist mit einer sehr geringen Intensität bei 1930 cm^{-1} erkennbar (Abb. 4.19, rot).

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die NMR-spektroskopische Untersuchung hat die Synthese eines *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes bestätigt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für den *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) ein Signalset, das aus drei Signalen besteht, die bei 25.1 ppm bis 24.8 ppm, 23.2 ppm bis 22.3 ppm sowie 18.5 ppm bis 17.5 ppm auftreten (Abb. 4.20). Des Weiteren ist bei einer chemischen Verschiebung

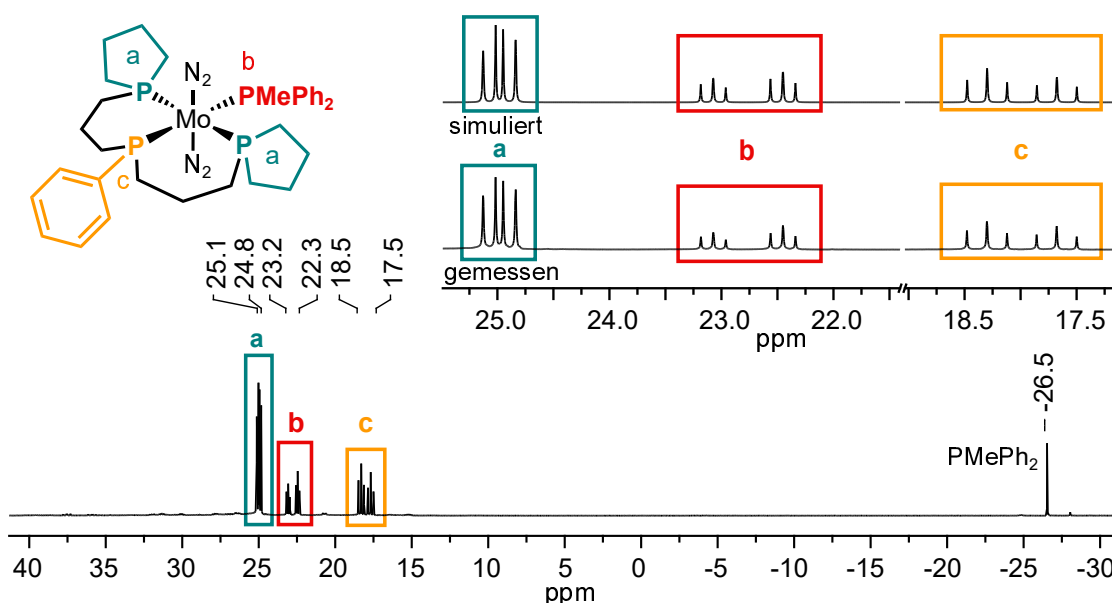


Abb. 4.20.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) gemessen in $\text{THF-}d_8$. Zusätzlich ist eine Vergrößerung der Komplexsignale und dessen Simulation gezeigt.

von -26.5 ppm ein Signal für den unkoordinierten Coliganden P_aMePh₂ (**79**) zu erkennen (Abb. 4.20). Im *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex **7** weist der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) eine *meridionale* Koordination an das Molybdän(0)-Zentrum auf, sodass die Phospholandonoren in *trans*-Stellung zueinander koordinieren. Im ³¹P-NMR-Spektrum ergibt sich für die entsprechenden ³¹P-Kerne P_a ein Signal mit einem dd-Kopplungsmuster, das bei einer chemischen Verschiebung von 25.1 ppm bis 24.8 ppm zu erkennen ist (Abb. 4.20, petrol markiert). Das Signal bei 23.2 ppm bis 22.3 ppm, welches ein dt-Kopplungsmuster aufzeigt, wird durch den ³¹P-Kern P_b des Coliganden P_aMePh₂ (**79**) hervorgerufen (Abb. 4.20, rot markiert). In *trans*-Position zum Coliganden P_aMePh₂ (**79**) koordiniert die zentrale Phenylphosphineinheit des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**). Dessen Donoratom P_c führt das Signal bei 18.5 ppm bis 17.5 ppm mit einem dt-Aufspaltungsmuster herbei (Abb. 4.20, orange markiert). Die metallvermittelten *cis*-²J_{PP}-Kopplungskonstanten des Komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(prPP(Ph)P-pln)(P_aMePh₂)] (**7**) sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Tab. 4.4.: Aufgelistet sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen δ der Signale des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(prPP(Ph)P-pln)(P_aMePh₂)] (**7**) sowie die entsprechenden metallvermittelten ²J_{PP}-Kopplungskonstanten [Hz].

δ /ppm	P-Atom	P _a	P _b	P _c
25.1 - 24.8	P _a		18.0	29.0
23.2 - 22.3	P _b	18.0		100.8
18.5 - 17.5	P _c	29.0	100.8	

4.3.4. Natriumamalgamreduktion von [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) unter Einsatz des Coliganden P_aMe₂Ph

Der sterische Anspruch von P_aMePh₂ (**79**) (TOLMAN-Kegelwinkel $\theta = 136^\circ$)^[212] könnte dazu geführt haben, dass bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) und der Verwendung von zwei Äquivalenten P_aMePh₂ (**79**) ein Bis(distickstoff)-Komplex anstelle eines Mono(distickstoff)-Komplexes entstanden ist (vgl. Kapitel 4.3.3). Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) unter Einsatz von zwei Äquivalenten des sterisch weniger anspruchsvollen Coliganden P_aMe₂Ph (**78**) ($\theta = 122^\circ$)^[212] durchgeführt. Diese führte zu der Bildung des Mono(distickstoff)-Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(P_aMe₂Ph)₂] (**8**) (Abb. 4.21). Die Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) wurde ebenfalls unter Verwendung eines Äquivalents P_aMe₂Ph (**78**) reduziert. Hierbei entstand wiederum der Mono(distickstoff)-Komplex **8**. Allerdings enthielt das Produkt dieser Natriumamalgamreduktion Verunreinigungen.

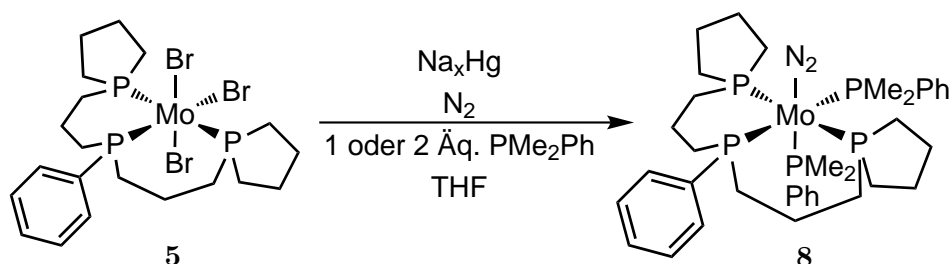


Abb. 4.21.: Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) in Anwesenheit von einem oder zwei Äquivalenten des Coliganden PMe_2Ph (**78**), wobei jeweils der Mono(distickstoff)-Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) entstanden ist.

Im Folgenden wird die IR-, Raman- sowie NMR-spektroskopische Untersuchung der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) unter Einsatz von zwei Äquivalenten PMe_2Ph (**78**) präsentiert.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Im Festkörper-IR-Spektrum sind im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz eine Bande bei 1931 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1944 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 4.22, schwarz und Abb. 4.23, schwarz). Das Raman-Spektrum weist ebenso eine Bande bei 1944 cm^{-1} sowie eine weniger intensive Bande bei 1933 cm^{-1} auf (Abb. 4.22, rot). Hierbei ist das Intensitätsverhältnis zu den entsprechenden Banden im IR-Spektrum vertauscht.

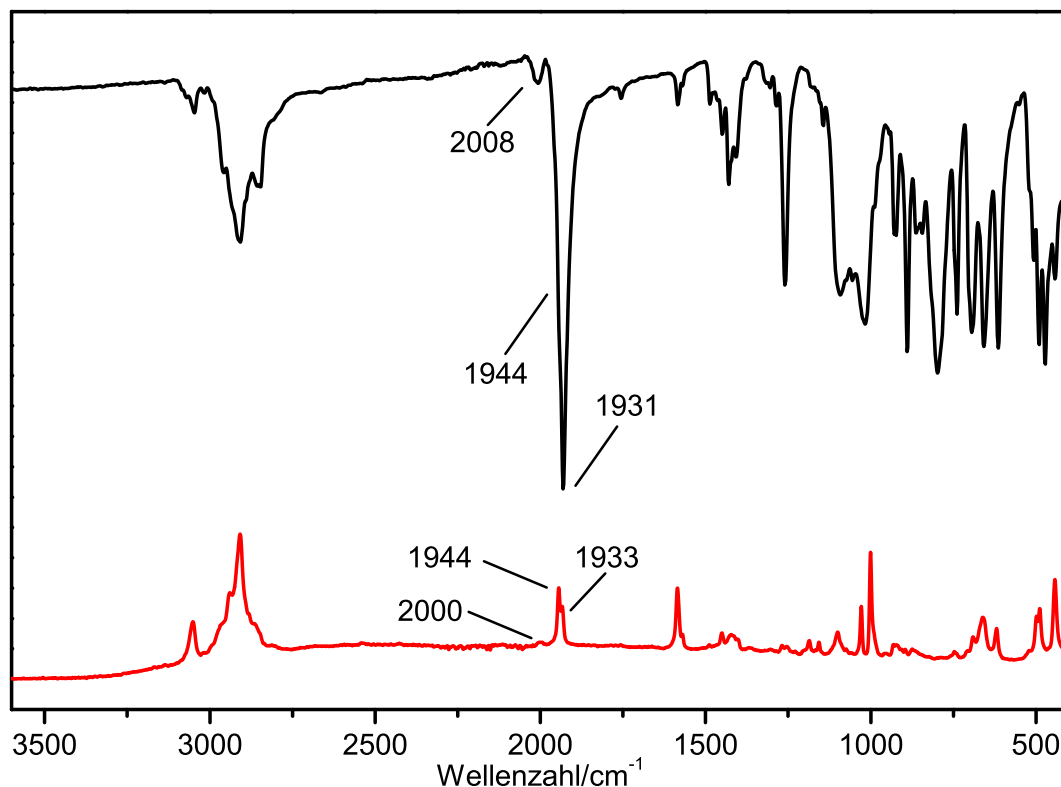


Abb. 4.22.: IR- (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) des Mono(distickstoff)-Komplexes *mer*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**).

Das Vorkommen dieser zwei Banden für die NN-Streckschwingung des Mono(distickstoff)-Komplexes **8** wird auf einen Festkörpereffekt (Davydov-Aufspaltung) zurückgeführt. Eine sogenannte Davydov-Aufspaltung kann auftreten, wenn in der Einheitszelle eines Kristalls mehr als ein Molekül enthalten ist und diese Moleküle miteinander wechselwirken. Für eine Zahl von zwei Molekülen in der Einheitszelle resultieren im Spektrum dann zwei Banden.^[325,364–366] Die Messung eines Flüssig-IR-Spektrums (Abb. 4.23, blau) bestätigt den Festkörpereffekt, da dieses lediglich eine breite Bande für die NN-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{NN} = 1945 \text{ cm}^{-1}$) des Komplexes **5** aufzeigt. Des Weiteren weisen die IR-Spektren und das Raman-Spektrum jeweils noch eine weitere, jedoch wenig intensive, Bande im Bereich von NN-Streckschwingungsfrequenzen auf ($\tilde{\nu}_{NN} = 2019 \text{ cm}^{-1}$ (Flüssig-IR, Abb. 4.23, blau), 2008 cm^{-1} (Festkörper-IR, Abb. 4.22, schwarz) und 2000 cm^{-1} (Raman, Abb. 4.22, rot)). Diese Bande wird auf eine geringe Nebenproduktbildung zurückgeführt, auch wenn im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Signalen für den Komplex *mer*-[Mo(N₂)(*prPP*(Ph)P-*pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) nur noch wenige Signale, die sich kaum vom Untergrund abheben, vorhanden sind (vgl. Abb. 4.24, unten und Abb. 4.25, oben).

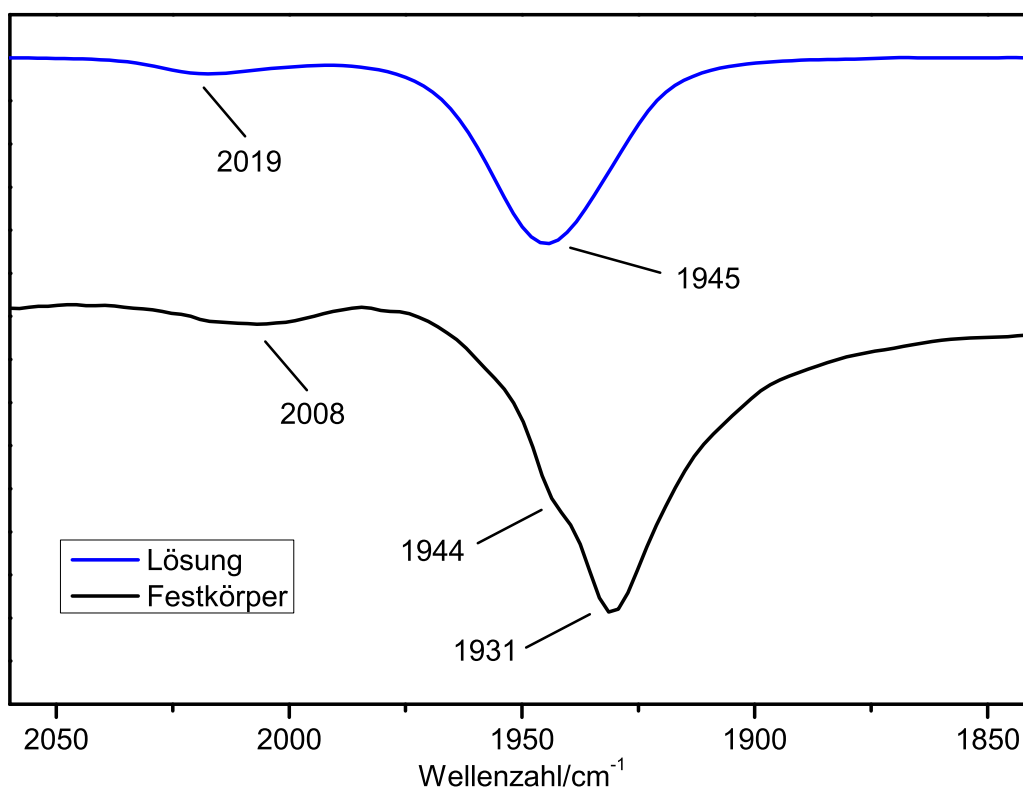


Abb. 4.23.: Vergleich des NN-Streckschwingungsbereiches des Flüssig- (blau) und Festkörper-IR-Spektrums (schwarz) des Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(*prPP*(Ph)P-*pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) gemessen in THF.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass bei der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) in Anwesenheit des Coliganden PMe_2Ph (**78**) der Mono(distickstoff)-Komplex $\text{mer-}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) entstanden ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für diesen Komplex ein Signalset, bestehend aus vier Signalen, die bei 25.2 ppm bis 24.8 ppm, 15.8 ppm bis 14.8 ppm, 9.6 ppm bis 9.2 ppm und 4.1 ppm bis 3.2 ppm mit einem Integralverhältnis von 2:1:1:1 auftreten, zu erkennen (Abb. 4.24).

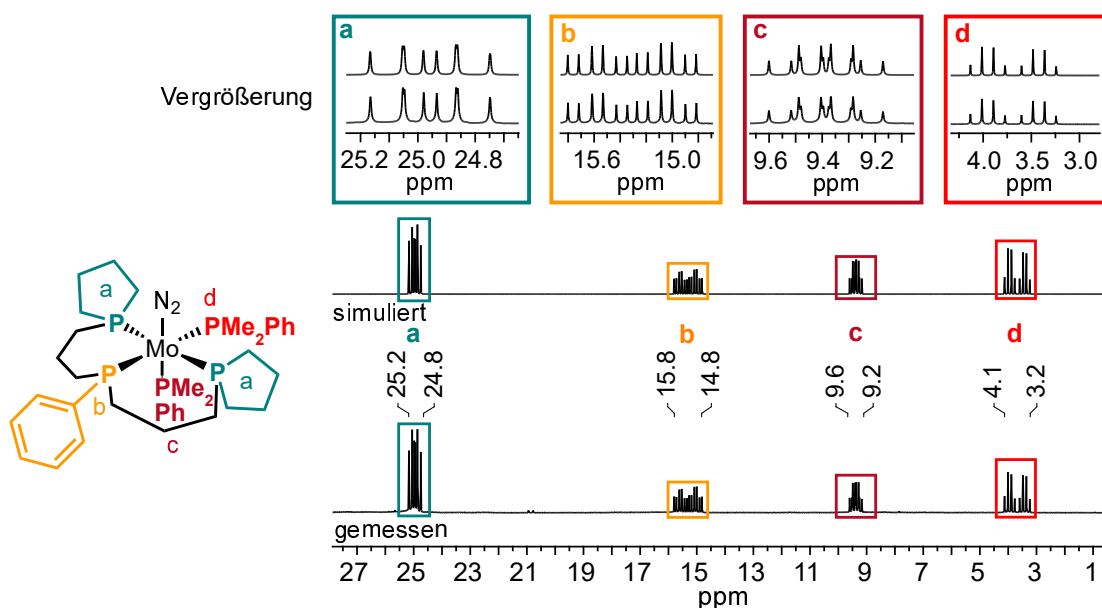


Abb. 4.24.: In $\text{THF-}d_8$ gemessenes (unten) und simuliertes (Mitte) $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Mono(distickstoff)-Komplexes $\text{mer-}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**). Außerdem ist eine Vergrößerung der gemessenen und simulierten Komplexsignale gezeigt.

Die Zuordnung der einzelnen Phosphindonoren erfolgte mithilfe eines $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrums. Zudem bestätigen die metallvermittelten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten (Tab. 4.5) die Bildung des Mono(distickstoff)-Komplexes $\text{mer-}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**). Das Signal, welches bei einer chemischen Verschiebung von 25.2 ppm bis 24.8 ppm auftritt und ein ddd-Kopplungsmuster aufweist, konnte den beiden Phosphoratomen P_a der *trans*-ständigen Phospholandonoren des *meridional* koordinierenden Liganden $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**) zugeordnet werden (Abb. 4.24, petrol markiert). Für den ^{31}P -Kern P_b der zentralen Phenylphosphineinheit des tridentaten Liganden $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**) ist ein dtd-Signal bei 15.8 ppm bis 14.8 ppm vorzufinden (Abb. 4.24, orange markiert). Ein weiteres Signal mit einem dtd-Kopplungsmuster ist bei einer chemischen Verschiebung von 9.6 ppm bis 9.2 ppm lokalisiert und wird durch das Phosphoratom P_c des Coliganden PMe_2Ph (**78**) hervorgerufen, welches in *trans*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert (Abb. 4.24, bordeauxrot markiert). Das zweite PMe_2Ph (P_d) koordiniert in *trans*-Stellung zur zentralen Phenylphosphineinheit (P_b) des Liganden $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$.

Tab. 4.5.: Aufgelistet sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen δ der Signale des Mono(di-stickstoff)-Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) sowie die entsprechenden metallvermittelten ²*J*_{P-P}-Kopplungskonstanten [Hz].

δ /ppm	P-Atom	P _a	P _b	P _c	P _d
25.2 - 24.8	P _a		30.1	18.4	19.3
15.8 - 14.8	P _b	30.1		13.6	85.9
9.6 - 9.2	P _c	18.4	13.6		19.3
4.1 - 3.2	P _d	19.3	85.9	19.3	

pln (**3**), wobei das Signal für den ³¹P-Kern P_d bei einer chemischen Verschiebung von 4.1 ppm bis 3.2 ppm auftritt (Abb. 4.24, rot markiert). Da die beiden *cis*-Kopplungskonstanten ²*J*_{P_dP_a} und ²*J*_{P_dP_c} mit 19.3 Hz einen identischen Wert annehmen, nimmt das dtd-Signal für das Phosphoratom P_d die Form eines scheinbaren Dubletts von Quartetts („dq“) an.

Obwohl das ³¹P-NMR-Spektrum die erfolgreiche Synthese des Molybdän(0)-Mono(di-stickstoff)-Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) belegt, weist die Elementaranalyse einen zu geringen Stickstoff- und Kohlenstoffwert auf (vgl. Kapitel 7.4.4). Dies wird damit erklärt, dass es während der Messung der Elementaranalyse zum Teil zu einer Dekoordination des N₂-Liganden sowie des Coliganden PMe₂Ph (**78**)

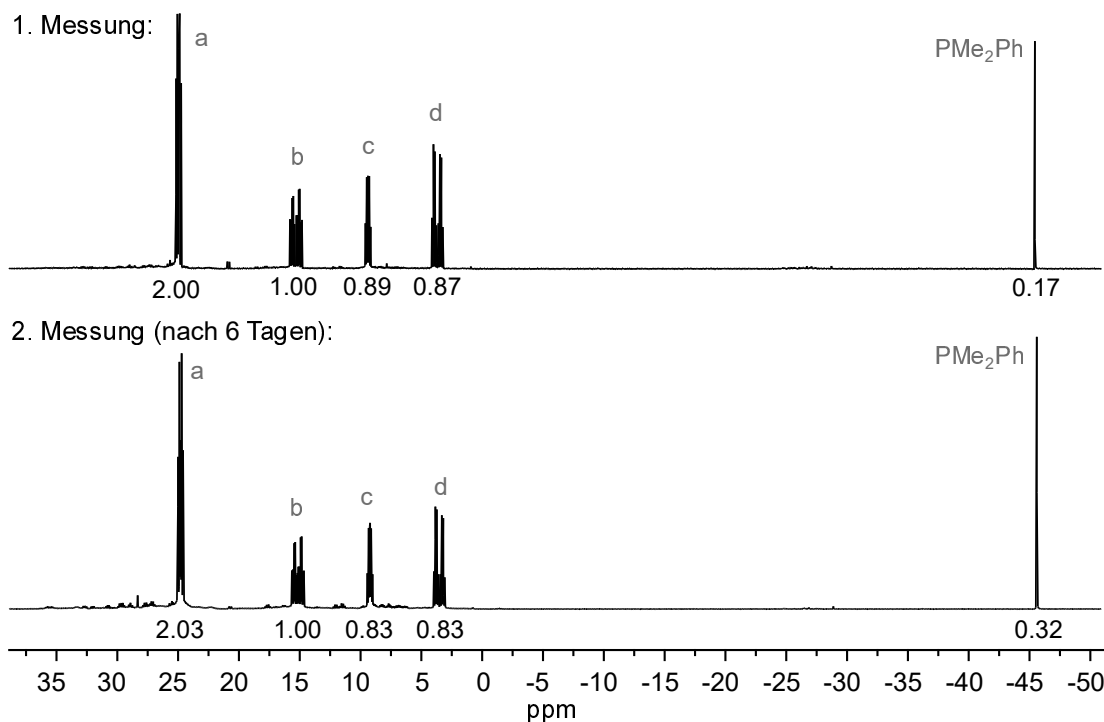


Abb. 4.25.: Vergleich des ³¹P{¹H CPD}-NMR-Spektrums des Komplexes [Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) der ersten Messung (oben) und der zweiten Messung nach sechs Tagen (unten) gemessen in THF-*d*₈.

kommt. Die damit einhergehende Instabilität des Mono(distickstoff)-Komplexes *mer*-[Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) kann durch eine wiederholte Messung des ³¹P-NMR-Spektrums derselben NMR-Probe, die sechs Tage nach der ersten Messung erfolgte, bestätigt werden. Der Vergleich beider Messungen (Abb. 4.25) offenbart zum einen, dass nach sechs Tagen weitere Signale, wenn auch mit geringer Intensität, im ³¹P-NMR-Spektrum auftreten (Abb. 4.25, unten). Zum anderen hat die Menge an unkoordinierten Coliganden PMe₂Ph (**78**), dessen Signal bei -45.4 ppm lokalisiert ist, zugenommen. Dies könnte auf eine Dekoordination des Coliganden PMe₂Ph (**78**), die in einem geringen Maß stattfindet, hindeuten.

4.4. Protonierung der Distickstoff-Komplexe basierend auf *prPP(Ph)P-pln* (**3**)

Der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)] (**7**) und der Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂] (**8**) (siehe Kapitel 4.3) wurden auf ihre Reaktivität gegenüber Brønstedt-Säuren (HA) untersucht. Dabei wurde das Ziel verfolgt, die entsprechenden NNH₂-Komplexe¹ der Form [Mo(NNH₂)(A)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]A sowie [Mo(NNH₂)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMe₂Ph)₂)]A₂ (A⁻ = Anion der Brønstedt-Säure) zu synthetisieren, da die Darstellung eines NNH₂-Komplexes der erste Reaktionsschritt der Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak im Chatt-Zyklus ist (Kapitel 2.3.1).

4.4.1. Reaktivität von [Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)] (**7**) gegenüber TfOH

Für die Darstellung von NNH₂-Komplexen ausgehend von Bis(distickstoff)-Komplexen der Form [Mo(N₂)₂(P)₄] (P = Phosphindonor) ist in der Literatur der Einsatz von Säuren mit koordinierenden Anionen, wie zum Beispiel HX (X = Cl, Br, I) oder Trifluormethansulfonsäure (TfOH), zu finden.^[137,367–369] Bei der Umsetzung dieser Bis(distickstoff)-Komplexe mit den entsprechenden Säuren wird der eine N₂-Ligand durch das jeweilige Anion (X⁻, TfO⁻) substituiert und der andere N₂-Ligand protoniert. Es scheint, dass die nach einer zweifachen Protonierung entstehenden NNH₂-Komplexe auf diese Weise stabilisiert werden. Zum Beispiel stellten SIVASANKAR *et al.* die Umsetzung des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(*depe*)₂] (**92**) mit der Säure TfOH vor,

¹Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten NNH₂-Komplexe werden stets als Isodiazen-Liganden, das heißt mit einer NN-Doppelbindung und einer MoN-Doppelbindung, abgebildet. Dabei hat das Molybdänzentrum die Oxidationsstufe +II. Eine zweite Darstellungsvariante des NNH₂-Liganden ist die Hydrazido(2-)-Form. In dieser liegt eine NN-Einfachbindung sowie eine MoN-Dreifachbindung vor und das Molybdänzentrum besitzt die Oxidationsstufe +IV.^[133–137]

wobei die Tetraphosphinumgebung erhalten blieb und es zur Bildung des NNH_2 -Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{depe})_2]\text{OTf}$ (**93**), welcher den zweizähligen Liganden 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (*depe*, **94**) besitzt, kam.^[369] Zusätzlich kann es bei der Protonierung von Bis(distickstoff)-Komplexen, die einen einzähligen Phosphinliganden enthalten, zu einer Substitution eines solchen Liganden durch die Anionen X^- oder TfO^- kommen. Beispielsweise untersuchten CHATT *et al.* die Protonierung der beiden *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexe *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**95**) und *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**96**), welche den einzähligen Liganden PMe_2Ph (**78**) enthalten. Die Untersuchung ergab, dass beim Einsatz der Säuren HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die Bildung der NNH_2 -Komplexe der Form $[\text{M}(\text{NNH}_2)(\text{X})(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ oder W), wie sie im CHATT-Zyklus auftreten (vgl. Kapitel 2.3.1), in Konkurrenz zur Bildung der NNH_2 -Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{NNH}_2)(\text{X})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, welche eine Triphosphinumgebung aufweisen, stehen.^[367] ASHIDA *et al.* erhielten bei der Reaktion des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4]$ (**97**) mit der Säure TfOH ebenfalls einen NNH_2 -Komplex mit einer Triphosphinumgebung ($[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})_2(\text{PMePh}_2)_3]$ (**98**)).^[168]

Zur Protonierung des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) wurde TfOH als Protonierungsmittel gewählt. In Zusammenarbeit mit J. JUNGE konnte der NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**), bei dem der tridentate Ligand *prPP(Ph)P-pln* (**3**) *meridional* an das Metallzentrum koordiniert, im NMR-Maßstab unter N_2 -Atmosphäre synthetisiert werden (Abb. 4.26). Für die Protonierungsreaktion wurde der Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel ($\text{Et}_2\text{O-}d_{10}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ und $\text{THF-}d_8$) untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert.

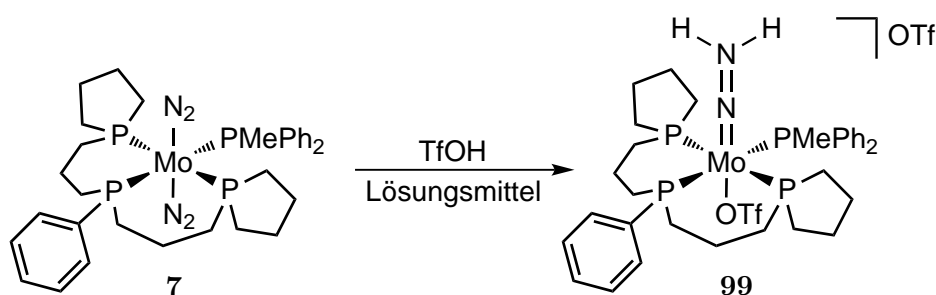


Abb. 4.26.: Durch die Umsetzung des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) mit der Säure TfOH in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($\text{Et}_2\text{O-}d_{10}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ und $\text{THF-}d_8$) konnte der NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) synthetisiert werden.

Protonierung in $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$: Der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex **7** wurde in $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$ gelöst und mit 2.5 Äquivalenten TfOH versetzt. Da hierbei ein grauer Feststoff ausgefallen war, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CD_2Cl_2 aufgenommen. Der Komplex verfärbte sich dabei wieder rötlich, weshalb noch einmal

2.5 Äquivalente TfOH hinzugegeben wurden. Die resultierende gelbbraune Lösung wurde in ein Youngtube überführt und zügig NMR-spektroskopisch untersucht.

Protonierung in THF- d_8 : Bei der Protonierung in THF- d_8 wurden 2.5 Äquivalente TfOH verwendet. Nach der Hinzugabe der Säure zum in THF- d_8 gelösten *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex **7** verfärbte sich die Lösung gelbbraun, wobei im Gegensatz zur Protonierung in Et₂O- d_{10} kein Feststoff ausgefallen war. Daher konnte die Lösung direkt NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen beider Protonierungsversuche, die im Folgenden beschrieben werden, deuten darauf hin, dass der NNH₂-Komplex *mer*-[Mo(NNH₂)(OTf)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]OTf (**99**) durch die Reaktion des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes **7** mit der Säure TfOH erhalten wurde.

NMR-spektroskopische Untersuchung

In der Abbildung 4.27 sind die ³¹P-NMR-Spektren der Protonierungsversuche des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)] (**7**), welche in Et₂O- d_{10} /CD₂Cl₂ und THF- d_8 durchgeführt wurden, gegenübergestellt. In beiden ³¹P-Spektren ist ein Signalset, bestehend aus drei Signalen (petrol, rot und orange markiert), die höchstwahrscheinlich durch den NNH₂-Komplex *mer*-[Mo(NNH₂)(OTf)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]OTf (**99**) hervorgerufen wurden, zu erkennen. Während im ³¹P-NMR-Spektrum des Protonierungsversuches, welcher in Et₂O- d_{10} /CD₂Cl₂ stattfand, fast ausschließlich die Signale für den NNH₂-Komplex **99** vorzufinden sind (Abb. 4.27, oben), treten im ³¹P-NMR-Spektrum der Protonierung in THF- d_8 noch weitere Signale auf (Abb. 4.27, unten). Zum einen ist zusätzlich ein Multiplett bei 17.5 ppm bis 16.3 ppm und zum anderen ein Signal mit einem ddd-Kopplungsmuster bei einer chemischen Verschiebung von -0.6 ppm bis -2.0 ppm zu erkennen. Das ³¹P,³¹P-COSY-NMR-Spektrum legt eine Kopplung zwischen diesen beiden Signalen dar. Das ddd-Kopplungsmuster, aus dem die metallvermittelten ²J_{PP}-Kopplungskonstanten von 157.7 Hz, 34.3 Hz und 29.1 Hz direkt abgelesen wurden, zeigt, dass der zugehörige Komplex vier Phosphinliganden enthält. Möglicherweise handelt es sich um ein Isomer des Komplexes *mer*-[Mo(NNH₂)(OTf)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]OTf (**99**), bei dem der Ligand *prPP(Ph)P-pln* (**3**) *facial* an das Metallzentrum koordiniert. In diesem Fall müsste das Multiplett bei 17.5 ppm bis 16.3 ppm durch die ³¹P-Kerne der beiden Phospholandonoren des Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) sowie des Coliganden PMePh₂ hervorgerufen werden, wohingegen das ddd-Signal bei einer chemischen Verschiebung von -0.6 ppm bis -2.0 ppm durch den ³¹P-Kern der Phenylphosphineinheit des Liganden **3** resultieren müsste. Zudem tritt im ³¹P-NMR-Spektrum des Produktes des Protonierungsversuches in THF- d_8 noch ein Singulett bei 3.6 ppm auf (Abb. 4.27, unten). Mithilfe der Aufnahme eines ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR- und eines ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Spektrums konnte dies dem protonierten, unko-

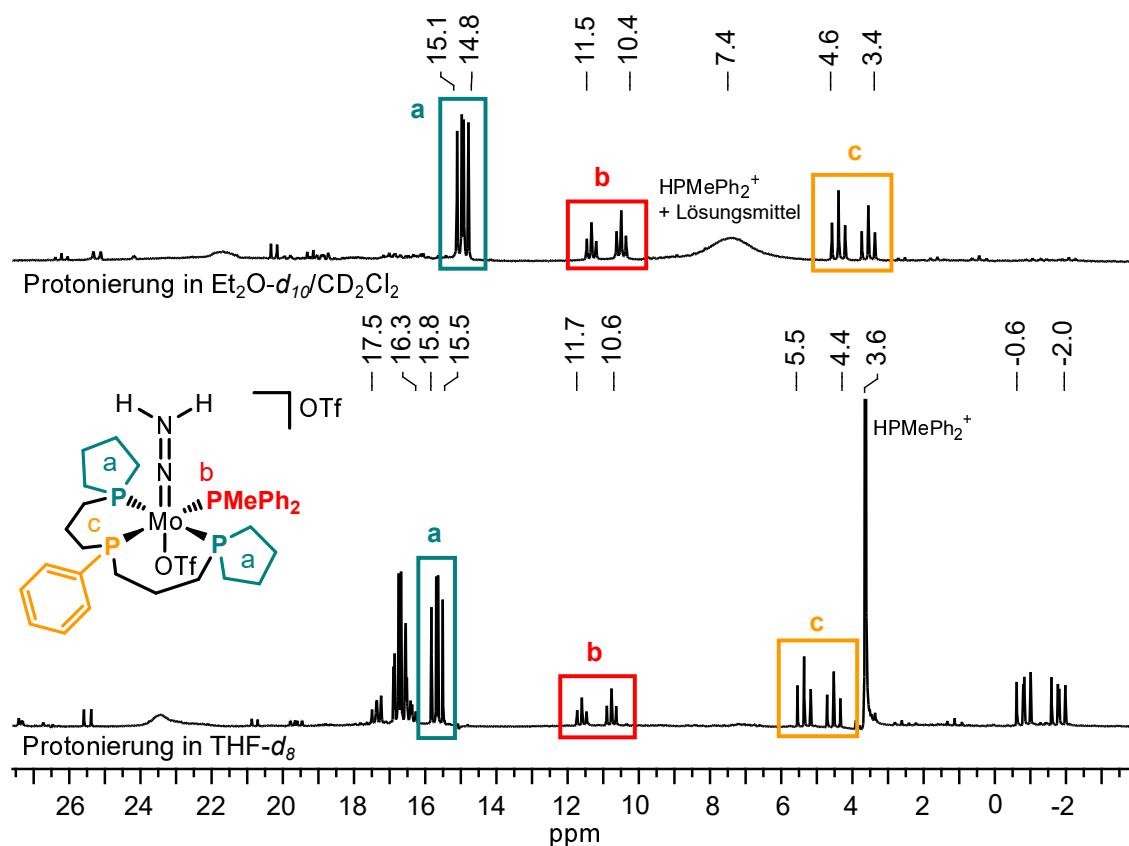


Abb. 4.27.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Produkte, die bei der Protonierung des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) mit TfOH in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (oben) beziehungsweise $\text{THF}-d_8$ (unten) entstanden sind.

ordinierten Liganden HPMePh_2^+ zugeordnet werden ($^1J_{\text{PH}} = 540 \text{ Hz}$).^[212,370] Das entsprechende Signal ist im ^{31}P -NMR-Spektrum des Protonierungsversuches, welcher in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ durchgeführt wurde, vermutlich bei einer chemischen Verschiebung von 7.4 ppm als breites Singulett zu erkennen (Abb. 4.27, oben). Im dazugehörigen ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist für dieses Signal ein breites Dublett ($^1J_{\text{PH}} = 512 \text{ Hz}$) vorzufinden.^[212] Die Breite dieses Signals könnte aufgrund von Wechselwirkungen des protonierten Liganden HPMePh_2^+ mit dem Lösungsmittel entstanden sein.

Nachfolgend werden die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, die durch den NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) hervorgerufen werden, näher beschrieben (Abb. 4.27 und Abb. 4.28; petrol, rot und orange markiert). Des Weiteren erfolgt ein Vergleich mit den Signalen des Eduktes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) (Abb. 4.28).

Die Signale des Protonierungsproduktes weisen dieselben Multiplizitäten wie die Signale des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes **7** auf. Die Existenz eines dd-Signals und zweier Signale mit einem dt-Kopplungsmuster zeigt zum einen, dass die Tetraphosphinumgebung bei der Protonierung erhalten blieb. Zum anderen liegt weiterhin eine *meridionale* Koordination des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**) vor. Jedes zum Komplex *mer*-

[Mo(NNH₂)(OTf)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]OTf (**99**) zugeordnete Signal liegt jedoch, verglichen mit den entsprechenden Signalen des Eduktes *trans*-[Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)] (**7**), im ³¹P-NMR-Spektrum weiter im Hochfeld (vgl. Abb. 4.28 unten und Mitte). Infolge der Bildung eines NNH₂-Liganden ändert sich die Oxidationsstufe des Metalls, welche ebenfalls die chemische Verschiebung beeinflusst.^[137,367] Dementspre-

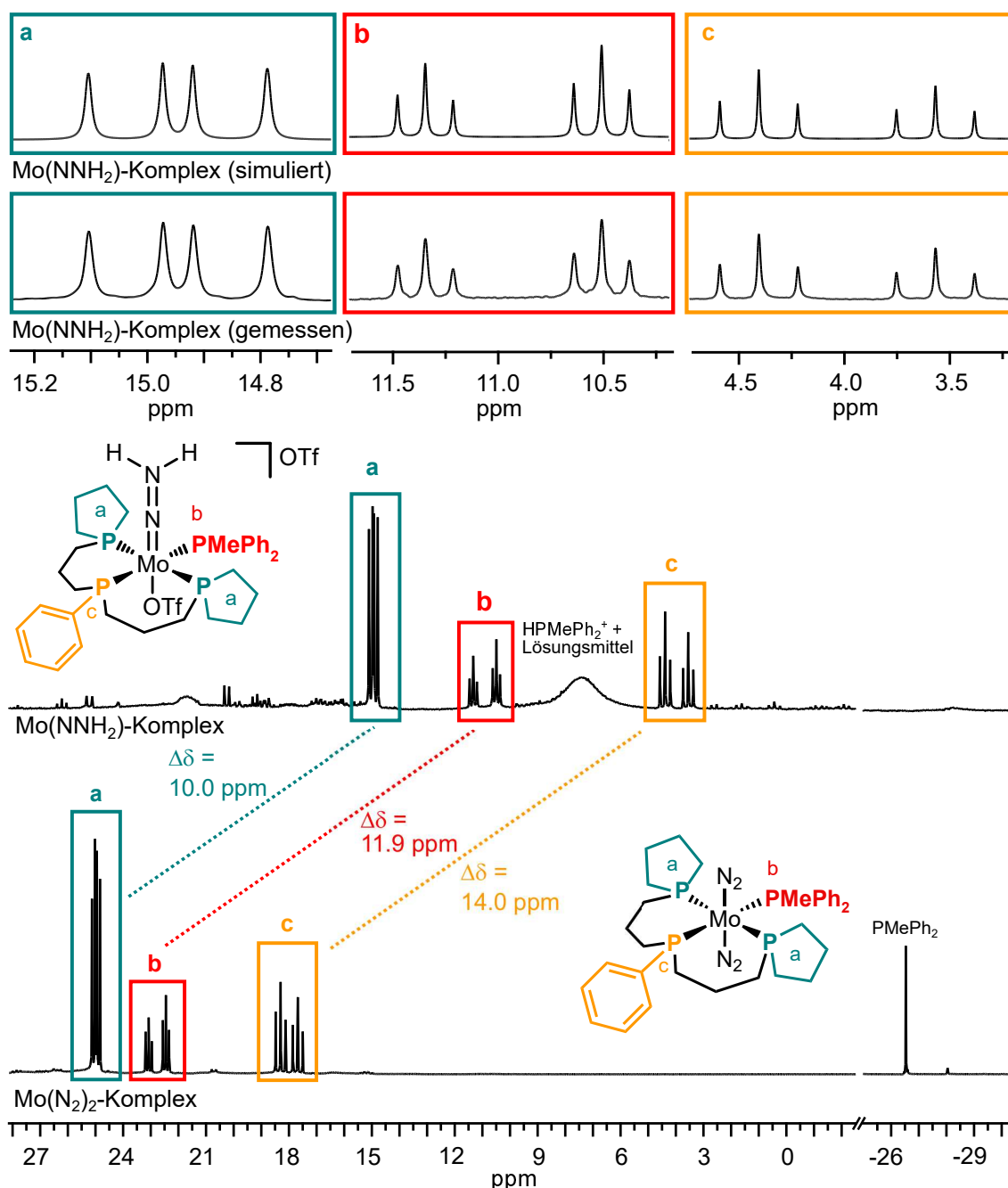


Abb. 4.28.: Vergleich der ³¹P{¹H CPD}-NMR-Spektren des NNH₂-Komplexes *mer*-[Mo(NNH₂)(OTf)(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)]OTf (**99**) (Mitte) gemessen in CD₂Cl₂ und des Eduktes *trans*-[Mo(N₂)₂(*prPP(Ph)P-pln*)(PMePh₂)] (**7**) (unten) gemessen in THF-*d*₈. Des Weiteren ist eine Vergrößerung der gemessenen und simulierten Signale des NNH₂-Komplexes **99** abgebildet (oben).

chend deutet die veränderte chemische Verschiebung auf die Bildung des NNH_2 -Komplexes *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) hin. Eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung der Signale des NNH_2 -Komplexes **99** im Vergleich mit denen des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes **7** resultiert zudem aus der Messung der Proben in unterschiedlichen NMR-Lösungsmitteln, wobei für den *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) THF- d_8 und für den NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) CD_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die beiden Phosphoratome P_a der Phospholandonoren des NNH_2 -Komplexes **99** rufen das dd-Signal, welches bei einer chemischen Verschiebung von 15.1 ppm bis 14.8 ppm vorzufinden ist, hervor (Abb. 4.28 Mitte, petrol markiert). Damit ist dieses Signal im Vergleich zum entsprechenden Signal der ^{31}P -Kerne P_a des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes **7** (Abb. 4.28 unten, petrol markiert) um 10.0 ppm weiter ins Hochfeld verschoben. Das Signal für den ^{31}P -Kern P_b des koordinierten Coliganden PMePh_2 (**79**) im NNH_2 -Komplex **99**, welches ein dt-Kopplungsmuster aufweist, ist bei einer chemischen Verschiebung von 11.5 ppm bis 10.4 ppm zu erkennen. Verglichen mit dem Signal für das Phosphoratom P_b des Eduktes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) ergibt sich eine mittlere Verschiebung von 11.9 ppm ins Hochfeld (Abb. 4.28, rot markiert). Die größte Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta = 14.0$ ppm) erfuhr das dt-Signal des Phosphoratoms P_c der zentralen Phenylphosphineinheit des tridentaten Liganden *prPP(Ph)P-pln* (**3**). Dies ist nach der Protonierung bei 4.6 ppm bis 3.4 ppm lokalisiert (Abb. 4.28, orange markiert).

Die Bildung des NNH_2 -Komplexes **99** und die damit einhergehende Änderung der Liganenumgebung sowie der Oxidationsstufe des Molybdäns hat ebenfalls eine Auswirkung auf die metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten (Tab. 4.6).

Während sich die *cis*- $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P}_a\text{P}_c}$ und $^2J_{\text{P}_a\text{P}_b}$ nur im Bereich von 1.0 Hz bis 3.3 Hz infolge der Protonierung des N_2 -Liganden ändern, ergibt sich für die

Tab. 4.6.: Vergleich der Komplexe *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) und *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) in Bezug auf die chemische Verschiebung δ [ppm] der zugehörigen Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie die entsprechenden metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten [Hz].

P-Atom	δ		$^2J_{PP}$			
	7	99	P_a (7)	P_a (99)	P_b (7)	P_b (99)
P_a	25.1 - 24.8	15.1 - 14.8				
P_b	23.2 - 22.3	11.5 - 10.4	18.0	21.3		
P_c	18.5 - 17.5	4.6 - 3.4	29.0	30.0	100.8	135.6

trans- $^2J_{PP}$ -Kopplung der ^{31}P -Kerne P_b und P_c zueinander eine Erhöhung von 34.8 Hz ($^2J_{P_bP_c} = 100.8$ Hz im *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex **7** und $^2J_{P_bP_c} = 135.6$ Hz im NNH_2 -Komplex **99**). Die metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten konnten direkt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum abgelesen und per Simulation des Signalsets mit einem Spinsimulationsprogramm bestätigt werden (Abb. 4.28, oben).

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Bildung eines NNH_2 -Komplexes, da bei einer chemischen Verschiebung von 8.9 ppm ein kleines, breites Singulett für die NNH_2 -Protonen zu erkennen ist.^[367] Zudem tritt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Singulett bei -79.3 ppm auf, welches den Fluoratomen von TfO^- zugesprochen werden kann.

IR-spektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum des Produktes der Protonierung mittels TfOH sind einerseits die NN -Streckschwingungsbanden des Eduktes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**), die bei 2005 cm^{-1} und 1924 cm^{-1} auftreten, nicht mehr vorhanden (vgl. Abb. 4.29 schwarz und rot). Andererseits weist das IR-Spektrum bei 3246 cm^{-1} und 3103 cm^{-1} zwei schwache Banden für die NH -Valenzschwingungen auf. Allerdings überlagert sich die Bande bei 3103 cm^{-1} zum Teil mit den Banden für die aromatischen CH -Schwingungen, die im Bereich von 3100 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} auftreten können.^[371] In der Literatur liegen die charakteristischen NH -Valenzschwingungsbanden von Molybdän- NNH_2 -

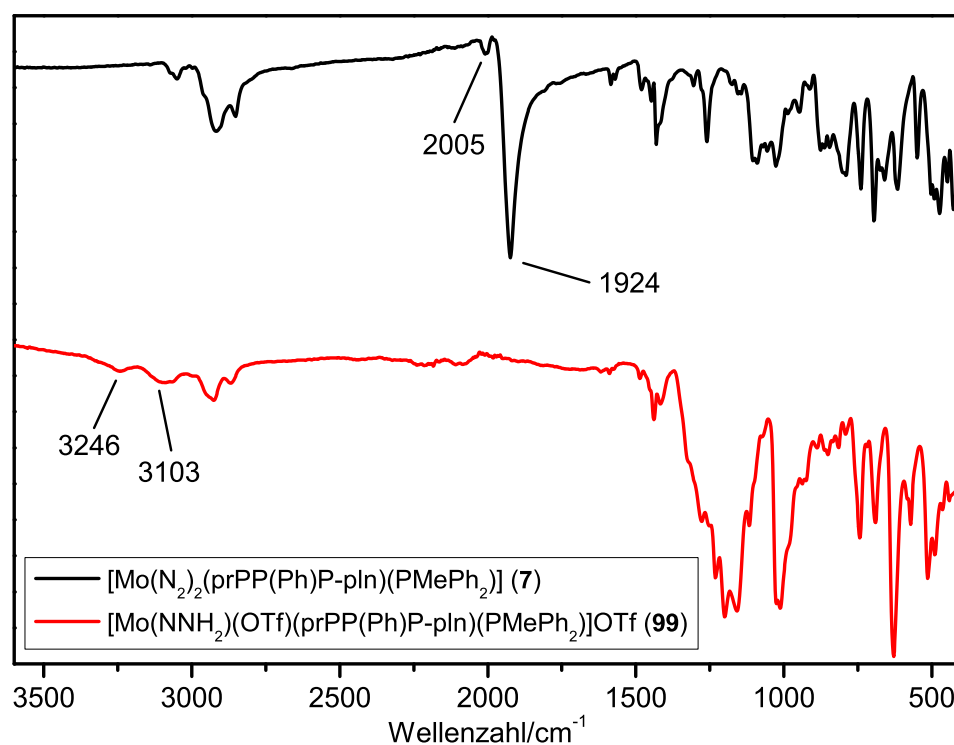


Abb. 4.29.: Vergleich der IR-Spektren des NNH_2 -Komplexes *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**, rot) und des Eduktes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**, schwarz), welches mit der Säure TfOH protoniert wurde.

Komplexen im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} .^[367,369,371] Dies belegt die Bildung des NNH_2 -Komplexes *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**). Die ermittelten NH-Valenzschwingungsbanden des NNH_2 -Komplexes **99** liegen bei ähnlichen Wellenzahlen wie jene des literaturbekannten NNH_2 -Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{depe})_2]\text{OTf}$ (**93**) ($\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3251\text{ cm}^{-1}$ und 3097 cm^{-1}).^[369]

Sowohl die NMR- als auch die IR-spektroskopische Untersuchung legen dar, dass die Umsetzung des Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) mit der Säure TfOH im NMR-Maßstab zum NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**) geführt hat. Zukünftig sollte die Protonierungsreaktion in einem größeren Ansatz wiederholt werden, sodass der NNH_2 -Komplex **99** auch in isolierter Form dargestellt werden kann.

4.4.2. Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) gegenüber Säuren

Die Umsetzung des Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) mit einer Brønstedt-Säure (HA) zur Darstellung des entsprechenden NNH_2 -Komplexes unter Erhalt der Pentaphosphinumgebung, die zur Verbesserung des CHATT-Systems wichtig ist (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.5), stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar, auch wenn die Aktivierung des N_2 -Liganden des Komplexes **8** ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1944\text{ cm}^{-1}$, 1931 cm^{-1}) für eine Protonierung ausreichend sein sollte. Mögliche Nebenreaktionen, die bei der Protonierung des N_2 -Liganden auftreten können, sind beispielsweise die Bildung von Metallhydriden sowie die Substitution eines Phosphinliganden beziehungsweise eines Phosphindonors durch die konjugierte Base A^- der eingesetzten Säure HA. Aufgrund des Chelat-Effekts ist die Wahrscheinlichkeit einer Substitutionsreaktion bei monodentaten Phosphinliganden gegenüber von multidentaten Phosphinliganden erhöht.^[6]

Ob Nebenreaktionen bei einer Protonierungsreaktion eintreten, ist nicht nur von der eingesetzten Brønstedt-Säure, sondern auch von dessen Konzentration abhängig.^[137] Als Beispiel dafür wird im Folgenden eine Untersuchung der Reaktivität des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**65**, Abb. 4.1) gegenüber der Säure HBr bei unterschiedlichen Konzentrationen von GEORGE *et al.* vorgestellt.^[137] Wenn der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**65**) mit zwei Äquivalenten HBr versetzt wurde, kam es zur Dekoordination eines Phosphindonors des tridentaten Liganden dpepp (**64**), sodass der NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{Br}(\eta^2\text{-dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Br}$ (**100**) entstand. Dieser NNH_2 -Komplex (**100**) wurde anschließend in Toluol aufgenommen und 30 Stunden bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen resultierte eine η^3 -Koordination des Liganden dpepp (**64**), die zur Substitution eines der Coliganden PMe_2Ph (**78**) führte, sodass der NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{Br}(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{Br}$ (**101**) erhalten

wurde.^[137] Im Gegensatz dazu wurde bei der Hinzugabe eines Äquivalents HBr zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**65**) sowohl der N_2 -Ligand als auch ein Coligand PMe_2Ph substituiert, wodurch der Hydrido-Komplex $[\text{MoBrH}(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**102**) entstand. Falls im Anschluss die Hinzugabe eines weiteren Äquivalents HBr erfolgte, kam es zur Bildung des Dihydrido-Komplexes $[\text{MoBr}_2\text{H}_2(\text{dpepp})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**103**).^[137]

Beim Protonierungsversuch des N_2 -Liganden des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) sollte vorerst eine Koordination der konjugierten Base A^- an das Molybdänzentrum und der damit einhergehenden Substitution eines Liganden, wie sie in den Untersuchungen von GEORGE *et al.* auftrat, vermieden werden, da dies zum Verlust des Katalysators für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion führt (vgl. CHATT-Zyklus, Kapitel 2.3.1). Deshalb wurden zur Darstellung eines NNH_2 -Komplexes ausgehend vom Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) anstatt HCl, HBr oder TfOH, die ein stark koordinierendes Anion vorweisen, die Säuren $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ (kurz: HBAR_4^{F})^[372] und $[\text{LutH}]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ ^[373] ($[[\text{Lut}]^+\text{H}] = 2,6$ -Lutidinium), welche das schwach koordinierende Anion $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ (Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat) enthalten, verwendet. Die Protonierungsversuche des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) wurden unter Inertgasatmosphäre im NMR-Maßstab durchgeführt. Dafür wurden sowohl der Komplex **8** als auch zwei Äquivalente der jeweiligen Säure in THF- d_8 gelöst. Bei -20°C wurde die gelöste Säure zur roten Komplexlösung gegeben, wodurch die Komplexlösung einen gelbbraunlichen Ton annahm. Diese Reaktionslösung wurde in ein Youngtube überführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Für die anschließende IR-spektroskopische Untersuchung wurde zunächst das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

In den IR-Spektren sind, wie erwünscht, keine NN-Streckschwingungsbanden des Eduktes **8** mehr zu erkennen. Allerdings zeigt das IR-Spektrum beider Protonierungsversuche keine NH-Valenzschwingungsbanden eines NNH_2 -Komplexes, die im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} auftreten müssten.^[367,369,371] Die NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden Protonierungsprodukte legt dar, dass die Pentaphosphinumgebung nicht erhalten blieb. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes des Protonierungsversuches mit der Säure HBAR_4^{F} ist vorwiegend ein Dublett bei 33.0 ppm, welches mit einem Triplet bei 12.0 ppm koppelt ($J_{\text{PP}} = 70.4\text{ Hz}$), ersichtlich. Durch die Aufnahme eines ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrums zeigte sich, dass das Signal bei 33.0 ppm lediglich mit aliphatischen Protonen koppelt. Hingegen koppelt das Signal bei 12.0 ppm mit aromatischen und aliphatischen Protonen. Dies spricht mit dem Kopplungsmuster dafür, dass die beiden Signale durch den koordinierten tridentaten Liganden $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**) hervorgerufen werden. Die genaue Zusammensetzung des Komplexes konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Da bei der Umsetzung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) mit den Säuren HBAr_4^{F} und $[\text{LutH}]\text{BAr}_4^{\text{F}}$, die das schwach koordinierende Anion $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ enthalten, weder die Pentaphosphinumgebung erhalten blieb noch ein NNH_2 -Komplex gebildet wurde, wurde ein weiterer Protonierungsversuch mit der Säure $[\text{LutH}]\text{OTf}$ durchgeführt. Auf diese Weise sollte der NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{OTf}$ (**104**) in Analogie zu der Untersuchung von GEORGE *et al.* und zum NNH_2 -Komplex *mer*- $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{OTf})(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]\text{OTf}$ (**99**), welcher durch die Protonierung des N_2 -Liganden des *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) entstand (vgl. Kapitel 4.4.1), synthetisiert werden. Bei der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) mit zwei Äquivalenten $[\text{LutH}]\text{OTf}$ in $\text{THF-}d_8$ im NMR-Maßstab färbte sich die rote Komplexlösung gelbbraun. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass die Pentaphosphinumgebung wiederum nicht erhalten blieb. Allerdings unterscheidet sich die Signalstruktur des Hauptproduktes von jener der Produkte, die durch die Protonierungsversuche unter der Hinzugabe von $[\text{LutH}]\text{BAr}_4^{\text{F}}$ und HBAr_4^{F} ermittelt wurde. Das Hauptprodukt ruft im ^{31}P -NMR-Spektrum zum einen zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 16.5 Hz bis 16.2 Hz ($J_{\text{PP}} = 24.6$ Hz und $J_{\text{PP}} = 27.2$ Hz), welche im $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum lediglich eine Kopplung zu aliphatischen Protonen aufweisen, hervor. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Dubletts von Phospholandonoren hervorgerufen werden. Zum anderen sind für das Hauptprodukt noch zwei sich überlagernde Triplets, die bei 4.33 ppm ($J_{\text{PP}} = 27.2$ ppm) und 4.26 ppm ($J_{\text{PP}} = 24.6$ ppm) auftreten, zu erkennen. Im $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum ist eine Kopplung dieser beiden Triplets zu aromatischen Protonen und zu aliphatischen Protonen zu erkennen. Die genaue Zusammensetzung des Komplexes konnte nicht ermittelt werden.

Das zugehörige IR-Spektrum weist, wie erwünscht, keine NN-Streckschwingungsbande mehr auf. Zudem sind im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} keine eindeutigen Banden für die NH-Valenzschwingungen eines NNH_2 -Liganden zu erkennen.^[367,369,371] Aufgrund der spektroskopischen Untersuchung wird die Bildung eines NNH_2 -Komplexes, wie in Abbildung 4.30 dargestellt, ausgeschlossen.

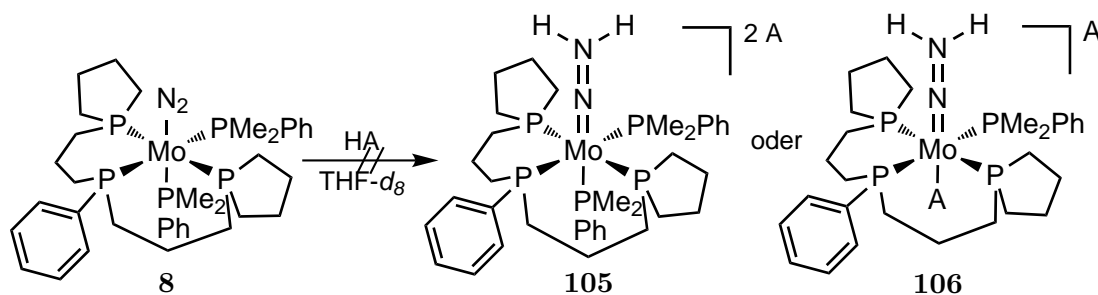


Abb. 4.30.: Versuchte Darstellung von NNH_2 -Komplexen durch die Umsetzung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) mit unterschiedlichen Brønstedt-Säuren (HA).

Um einen NNH_2 -Komplex der Art $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{A}(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{A}$ (**106**) (A^- = korrespondierendes Anion der eingesetzten Säure HA) ausgehend vom Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**) zu erhalten (Abb. 4.30), könnten zukünftig Protonierungsversuche mit starken Säuren wie HCl, HBr oder TfOH vorgenommen werden. Außerdem hat die Wahl des Lösungsmittels, in welchem die Protonierungsreaktion stattfindet, sowie die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die Bildung eines NNH_2 -Komplexes,^[137,374] sodass diese Parameter ebenfalls untersucht werden könnten. Die bisherigen Protonierungsversuche legen indes dar, dass die Bildung eines NNH_2 -Komplexes durch die Umsetzung des Mono(distickstoff)-Komplexes **8** mit Säuren unter Erhalt der Pentaphosphinumgebung unwahrscheinlich ist.

4.5. Zusammenfassung und Diskussion

Die Synthese des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) und dessen Koordinationsverhalten an Molybdän(III) sowie an Molybdän(0) wurde präsentiert. Zudem wurden Protonierungsversuche mit den entstandenen Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen zur Darstellung von NNH_2 -Komplexen durchgeführt, um die Anwendungsmöglichkeit dieser Distickstoff-Komplexe für die (katalytische) N_2 -zu- NH_3 -Reduktion zu ermitteln. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Die Synthese des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) gelang durch die Reaktion des Li-Pln (**2**) mit der Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) unter Hinzugabe von *n*-Butyllithium (Abb. 4.5). Anschließend erfolgte die Koordination des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) an Molybdän(III), indem dieser mit den Präkursoren der Zusammensetzung $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) und I (**84**)) umgesetzt wurde. Auf diesem Wege wurden die Molybdän(III)-Komplexe $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**) und I (**6**)) erhalten. Im Komplex **4** und vermutlich auch in den Komplexen **5** und **6** koordiniert der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) *meridional* an das Metallzentrum. Da die Komplexe $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) und $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) im Vergleich zum Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) mit besseren Ausbeuten erhalten wurden, erfolgte die Natriumamalgamreduktion unter N_2 -Atmosphäre zu den Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen mit den Molybdän(III)-Stufen **5** und **6**. Die Bildung von Mono(distickstoff)- oder Bis(distickstoff)-Komplexen war dabei vom Coliganden abhängig, wobei die Verwendung von zweizähligen (dppm (**13**) oder dmpm (**14**)) sowie von einzähligen (PMePh_2 (**79**) oder PMe_2Ph (**78**)) Coliganden untersucht wurde. Bei der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes **5** beziehungsweise **6** unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**) entstand ein Isomerengemisch aus Mono(distickstoff)-Komplexen mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (**34**) (Abb. 4.31). In diesen Komplexen koordiniert der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) entweder *meridional* (*mer-34*) oder *facial* (*fac1-34* und *fac2-34*) an Molybdän(0). Da

das Produkt noch eine erhebliche Menge des unkoordinierten Coliganden dppm (**13**) sowie des Nebenproduktes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) enthielt, ist ersichtlich, dass lediglich eine geringe Umsetzung zu diesen Mono(distickstoff)-Komplexen erfolgte.

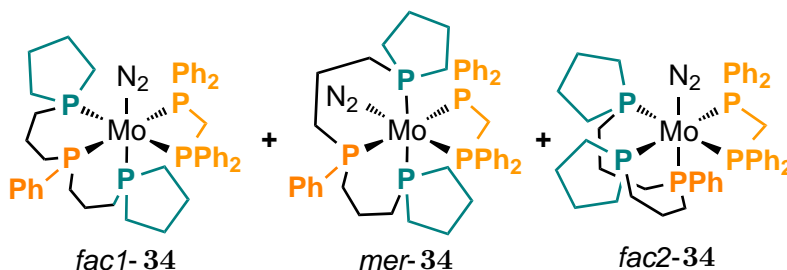


Abb. 4.31.: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisiertes Isomerengemisch, welches durch die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) und der Verwendung des zweizähligen Coliganden dppm (**13**) entstand.

Die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**6**) im Beisein des sterisch weniger anspruchsvollen Coliganden dmpm (**14**) führte zu einem Produktgemisch, wobei nur der als Hauptprodukt entstandene Mono(distickstoff)-Komplex $\text{fac}2\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ ($\text{fac}2\text{-35}$) identifiziert werden konnte. Dieser wies jedoch eine hohe Instabilität auf. In dem Komplex ($\text{fac}2\text{-35}$) koordiniert die Diphenylphosphanylgruppe von $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden. Somit stellt der Mono(distickstoff)-Komplex $\text{fac}2\text{-35}$ das Analogon zum Komplex $\text{fac}2\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ ($\text{fac}2\text{-34}$) dar. Die weiteren Signale könnten zum Teil durch isomere Formen des Komplexes $\text{fac}2\text{-35}$ hervorgerufen werden. Infolge der Überlagerung der Signale gelang keine eindeutige Zuordnung jener zu einem bestimmten Isomer. Des Weiteren enthielt das Produktgemisch einen großen Anteil des unkoordinierten Coliganden dmpm (**14**) sowie des unkoordinierten Liganden $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**). Dies zeigt auf, dass auch bei der Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) die Bildung von Molybdän-Distickstoff-Komplexen nicht favorisiert ist. Allerdings konnte gezeigt werden, dass beim Austausch des Coliganden dppm (**13**) durch den Coliganden dmpm (**14**) die Bildung des *fac2*-Isomers, welches als Hauptprodukt entstand, gegenüber den anderen Isomeren bevorzugt war. Dies wird auf den geringeren sterischen Anspruch des Coliganden dmpm (**14**) gegenüber des Coliganden dppm (**13**) zurückgeführt.^[304]

Da der Einsatz der zweizähligen Coliganden dppm (**13**) und dmpm (**14**) zur Darstellung von Molybdän-Distickstoff-Komplexen unzureichend war, wurde ebenfalls der Einfluss der einzähligen Coliganden PMePh_2 (**79**) sowie PMe_2Ph (**78**) untersucht. Hierbei führte die Verwendung von einem oder zwei Äquivalent(en) des Coliganden PMePh_2 (**79**) bei der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**) zum *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) (Abb. 4.32, links), welcher anschließend durch die Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH)

in Et₂O-*d*₁₀/CD₂Cl₂ sehr wahrscheinlich zum NNH₂-Komplex *mer*-[Mo(NNH₂)(OTf)-(prPP(Ph)P-pln)(PMePh₂)]OTf (**99**) umgesetzt werden konnte. Da neuste Ergebnisse von NISHIBAYASHI *et al.* zeigen, dass ausgehend von Bis(distickstoff)-Komplexen durch den Einsatz von Ethylenglycol als Protonen- sowie Samariumiodid (SmI₂) als Elektronenquelle eine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak erreicht werden kann, stellt der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(prPP(Ph)P-pln)(PMePh₂)] (**7**) einen potentiellen Katalysator der N₂-zu-NH₃-Reduktion unter diesen genannten Bedingungen dar.^[168]

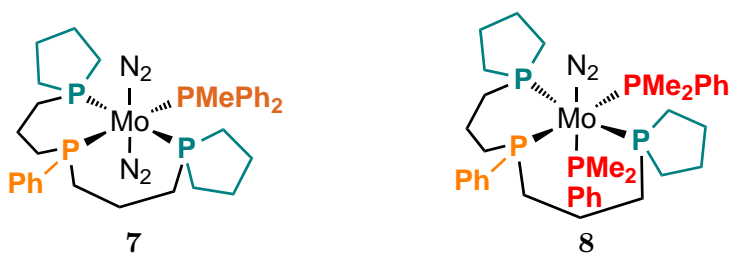


Abb. 4.32.: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe, die den tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) sowie den einzähnigen Coliganden PMePh₂ (**79**) beziehungsweise PMe₂Ph (**78**) enthalten.

In Anwesenheit von zwei Äquivalenten des Coliganden PMe₂Ph (**78**), welcher einen kleineren TOLMAN-Kegelwinkel ($\theta = 122^\circ$)^[212] als PMePh₂ (**79**) ($\theta = 136^\circ$)^[212] besitzt, resultierte aus der Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) der Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(PMe₂Ph)₂] (**8**) (Abb. 4.32, rechts). Die Verwendung von einem Äquivalent PMe₂Ph (**78**) führte ebenso zum Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(PMe₂Ph)₂] (**8**), allerdings nicht in reiner Form. Die Darstellung eines NNH₂-Komplexes durch die Reaktion des Komplexes **8** mit unterschiedlichen Säuren war nicht erfolgreich.

Infolge der beschriebenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Distickstoff-Komplexen mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) stark von den eingesetzten Coliganden abhängt. Dabei ist auffällig, dass bei der Verwendung der einzähnigen Coliganden PMePh₂ (**79**) sowie PMe₂Ph (**78**) jeweils nur eine isomere Form eines Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexes mit einer *meridionalen* Koordination des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) erhalten wurde (vgl. Abb. 4.32). Beim Einsatz der zweizähnigen Coliganden dpmp (**13**) und dmpm (**14**) wurden hingegen ebenfalls Mono(distickstoff)-Komplexe, die eine *faciale* Koordination des Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) aufweisen, gebildet. Zudem führte die Natriumamalgamreduktion im Beisein des Coliganden dpmp (**13**) und womöglich auch des Coliganden dmpm (**14**) zu einem Isomerengemisch, bestehend aus Mono(distickstoff)-Komplexen mit *meridionaler* und *facialer* Koordination des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) (vgl. Abb. 4.31).

5. Molybdänkomplexe mit tripodalen Phospholanliganden

Tripodale Liganden, welche ein Neopentylgrundgerüst aufweisen und Phosphindonoren besitzen, eignen sich, um zusammen mit einem bidentaten, phosphinbasierten Coliganden einen Mono(distickstoff)-Komplex mit einer stabilen Pentaphosphinumgebung zu erzeugen. Dabei wird die *trans*-Position zum N₂-Liganden durch die Koordination des tripodalen Liganden abgesättigt. Dies ist wichtig, um mögliche Nebenreaktionen des Katalysators, die zu einer Inaktivität führen, zu minimieren (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.5). Molybdän(0)-Mono(distickstoff)- beziehungsweise Molybdän(0)-Bis(distickstoff)-Komplexe, welche ebenfalls tripodale Phosphinliganden und den Coliganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **13**) beziehungsweise Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm, **14**) enthalten, wurden im Arbeitskreis TUCZEK bereits in vorherigen Arbeiten synthetisiert (s. u.). Eine Auswahl dieser Komplexe ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

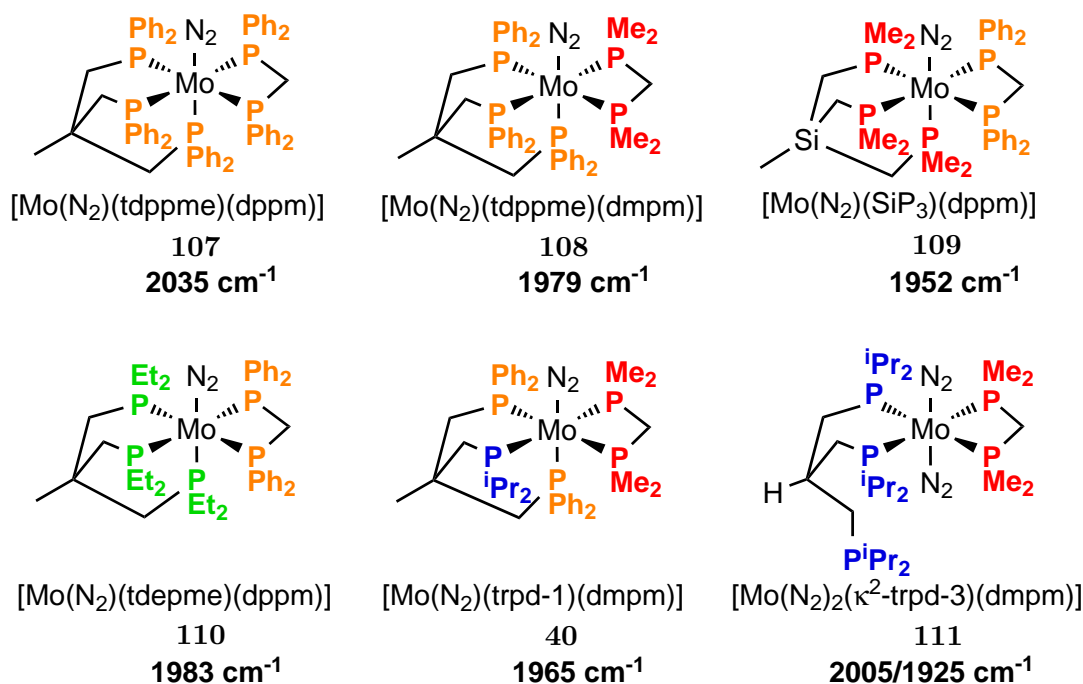


Abb. 5.1.: Auswahl an Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen mit tripodalen Phosphinliganden, welche im Arbeitskreis TUCZEK synthetisiert wurden. Zusätzlich sind die entsprechenden NN-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.^[97-99,196,289,291,292]

J. KRAHMER synthetisierte den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**107**) mit dem tripodalen Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdppme, **112**), welcher nur Diphenylphosphindonoren enthält (Abb. 5.1).^[99,289] Dieser Mono(distickstoff)-Komplex weist eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 2035 cm^{-1} auf, wobei die Aktivierung des N_2 -Liganden für eine anschließende Protonierung nicht ausreichte. Erst der Austausch des Coliganden dppm (**13**) durch dmpm (**14**) aktivierte den N_2 -Liganden ausreichend (Abb. 5.1, Komplex **108**), sodass dieser mittels Trifluormethansulfonsäure (TfOH) protoniert und der NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ (**113**) erhalten wurde.^[99,289] Die stärkere Aktivierung der NN-Bindung durch die Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) resultiert aus der besseren σ -Donor- und der geringeren π -Akzeptorfähigkeit von Alkylphosphinen verglichen mit Arylphosphinen^[4,210-212]. Um die Aktivierung des N_2 -Liganden zu steigern, wurde versucht, die Diphenylphosphindonoren im Liganden tdppme (**112**) schrittweise durch Alkylphosphine zu ersetzen, da diese im Vergleich zu arylischen Phosphinen bessere elektronendonierende Eigenschaften aufweisen.

So gelang L. SÖNCKSEN die Darstellung des Tripodliganden 3-(Diisopropylphosphino)-2-(diphenylphosphinomethyl)-2-methyl-propyldiphenylphosphin (trpd-1, **39**), bei dem ein Diphenylphosphindonor des Liganden tdppme (**112**) durch eine Diisopropylphosphanylgruppe ersetzt wurde.^[98,291] Mittels Natriumamalgamreduktion der entsprechenden Mo(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) unter Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) wurde der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) erhalten (Abb. 5.1). Der Austausch eines Arylphosphins des tripodalen Liganden durch ein Alkylphosphin verbesserte die Aktivierung des N_2 -Liganden, was anhand der NN-Streckschwingungsfrequenz von 1965 cm^{-1} zu erkennen ist. Es wurde angenommen, dass der Austausch der anderen Diphenylphosphanylgruppen zu einer weiteren Erhöhung der Aktivierung des N_2 -Liganden führt. Allerdings gelang die Einführung von zwei und drei Diisopropylphosphanylgruppen in ein Neopentyligandgerüst aufgrund des großen sterischen Anspruchs dieser Gruppe nicht. Aufgrund des starren Neopentylrückgrats wurden daher die Liganden 3-(Diisopropylphosphino)-2-(diisopropylphosphinomethyl)propyldiphenylphosphin (trpd-2, **115**) und Tris(diisopropylphosphinomethyl)methan (trpd-3, **116**), welche ein Isobutylgrundgerüst aufweisen, synthetisiert.^[98,291] Dieses Grundgerüst ist so flexibel, dass zwei beziehungsweise drei sterisch anspruchsvolle Diisopropylphosphindonoren eingeführt werden konnten. Jedoch zeigte sich bei der Synthese der entsprechenden Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe, dass die Liganden trpd-2 (**115**) und trpd-3 (**116**) durch das Isobutylrückgrat eine zu große Flexibilität aufwiesen, wodurch es zu einer κ^2 -Koordination der Liganden **115** sowie **116** kam und die Bis(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2})(\text{dmpm})]$ (**117**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2})(\text{dppm})]$ (**118**) sowie $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dmpm})]$ (**111**, Abb. 5.1) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3})(\text{dppm})]$ (**119**)

resultierten.^[98,291] Die Untersuchungen von L. SÖNCKSEN legen dar, dass das Neopentylrückgrat für eine κ^3 -Koordination von tripodalen Liganden wichtig ist. Da jedoch aus sterischen Gründen nur der Ligand trpd-1 (**39**), welcher nur eine Diisopropylphosphanylgruppe beinhaltet, synthetisiert werden konnte^[98,291], wurde, für eine bessere Aktivierung des N_2 -Liganden, in nachfolgenden Arbeiten der Einsatz von kleineren Alkylphosphindonoren untersucht.

H. BRODA synthetisierte den Mono(distickstoff)-Komplex $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ (**109**), welcher den silylhaltigen, tripodalen Liganden Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan (SiP_3 , **120**) enthält (Abb. 5.1). Durch die drei Dimethylphosphindonoren, die sterisch weniger anspruchsvoll als Diisopropylphosphanylgruppen sind,^[212,304] zeigte sich eine bessere Aktivierung des N_2 -Liganden, verglichen mit den zuvor genannten Mono(distickstoff)-Komplexen **107**, **108** und **40**.^[97,292] Die NN-Streckschwingungsfrequenz des Komplexes $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ (**109**) beträgt 1952 cm^{-1} ^[97,292] und liegt damit um 83 cm^{-1} niedriger als bei $[Mo(N_2)(tdppme)(dppm)]$ (**107**)^[99,289] und um 13 cm^{-1} niedriger als bei $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**40**)^[98,291]. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Silyleinheit im Tripodgrundgerüst nicht stabil gegenüber Brønsted-Säuren ist, weshalb eine Protonierung des N_2 -Liganden nicht gelang.^[97,292]

Um eine hohe Aktivierung des N_2 -Liganden mit einer anschließenden Protonierung zu ermöglichen, beschäftigte sich S. DOMMASCHK unter anderem mit der Synthese der beiden Mono(distickstoff)-Komplexe $[Mo(N_2)(tdepme)(dppm)]$ (**110**) (Abb. 5.1) und $[Mo(N_2)(tdmpme)(dppm)]$ (**121**) mit den reinen tripodalen Alkylphosphinliganden 1,1,1-Tris(diethylphosphinomethyl)ethan (tdepme, **122**) und 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan (tdmpme, **123**), welche jeweils ein Neopentylgrundgerüst aufweisen und als Alkylphosphanylgruppe Diethylphosphin beziehungsweise Dimethylphosphin besitzen.^[196] Für den Komplex $[Mo(N_2)(tdepme)(dppm)]$ (**110**) wurde eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1983 cm^{-1} ermittelt. Die Aktivierung des N_2 -Liganden im Komplex **110** ist interessanter Weise wesentlich geringer als beim Komplex $[Mo(N_2)(tdmpme)(dppm)]$ (**121**, $\tilde{\nu}_{NN} = 1941\text{ cm}^{-1}$), obwohl die tripodalen Liganden **122** sowie **123** dieselbe Anzahl an Alkylphosphindonoren enthalten. Die Ursache hierfür sind vermutlich sterische Effekte,^[196] da die Dimethylphosphanylgruppen im Liganden tdmpme (**123**) sterisch weniger anspruchsvoll als die Diethylphosphindonoren im Liganden tdepme (**122**) sind.^[196,212] Die NN-Streckschwingungsfrequenz im Komplex **121** ist sogar noch um 11 cm^{-1} niedriger als die des analogen Komplexes $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ (**109**)^[97,292], welcher die Silyleinheit im Ligandenrückgrat besitzt (Abb. 5.1).

Für die Protonierung eines N_2 -Liganden in einem Übergangsmetallkomplex ist nicht nur die Aktivierung des N_2 -Liganden entscheidend, sondern auch die Stabilität der Komplexe. Zudem ist eine gewisse sterische Abschirmung des Metallzentrums notwendig, da dadurch vermutlich eine Metallhydrid-Bildung, was eine mögliche Nebenreaktion der Pro-

tonierung darstellt, minimiert werden kann.^[123,196,295–298] Die vorliegende Arbeit umfasst die Synthese und Koordination von mehrzähligen Liganden mit Phospholananylgruppen. Diese Donoren sind sterisch anspruchsvoller als Dimethylphosphindonoren, aber sterisch weniger anspruchsvoll als Diisopropylphosphanylgruppen.^[212,281,301,304] Im folgenden Kapitel werden die Synthesen zur Herstellung der neopentylbasierten Tripodliganden 1,1,1-Tris(phospholanomethyl)ethan (trpd-3pln, **9**), 1-(Diphenylphosphinomethyl)-1,1-bis(phospholanomethyl)ethan (trpd-2pln, **10**) sowie Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(phospholanomethyl)ethan (trpd-1pln, **11**), welche drei, zwei oder einen Phospholandonor(en) besitzen (Abb. 5.2), die Untersuchungen des Koordinationsverhaltens dieser Liganden an Molybdän(III) und Molybdän(0) sowie nachfolgende Protonierungsversuche der N₂-Liganden in den Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen vorgestellt und diskutiert. Analog zu den Arbeiten von L. SÖNCKSEN^[98,291] ist hierbei die schrittweise Ersetzung der Diphenylphosphineinheiten des tripodalen Liganden tdppe (112) durch Alkylphosphindonoren, hier Phospholaneinheiten, und die Auswirkung sowohl auf das Koordinationsverhalten der entsprechenden Liganden an Molybdän als auch auf die Aktivierung der N₂-Liganden von Interesse.

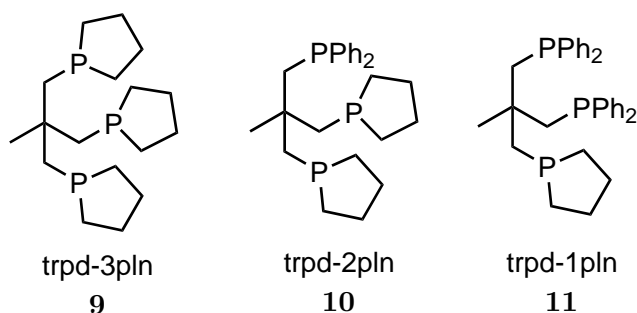


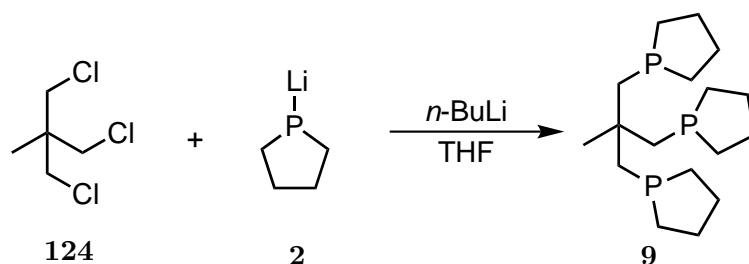
Abb. 5.2.: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neopentylbasierten tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) mit Phospholandonoren.

5.1. Tripodale PPP-Liganden mit Phospholandonoren

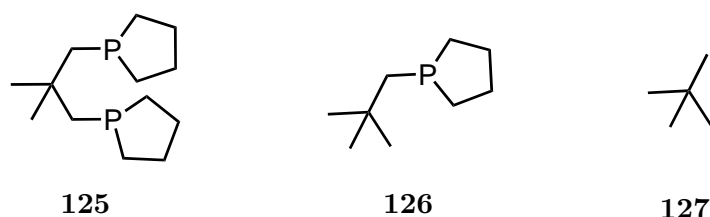
Im folgenden Kapitel werden die Synthesen zur Darstellung der neopentylbasierten Tripodliganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**), welche drei, zwei oder einen Phospholandonor(en) besitzen, vorgestellt und diskutiert.

5.1.1. Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**)

Der Ligand trpd-3pln (**9**) konnte durch die Umsetzung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (MeC(CH₂Cl)₃, **124**) mit drei Äquivalenten Lithiumphospholanid (**2**, Li-Pln) und durch die Hinzugabe einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan erhalten werden (Abb. 5.3). In den zugehörigen NMR-Spektren (Abb. 5.5, 5.6 und 5.7) treten allerdings zusätzlich zu den Produktsignalen noch weitere Signale auf.

Abb. 5.3.: Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**).

Durch die Variation der Synthesebedingungen wurde versucht, die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Eine mögliche Nebenreaktion, die bei dieser Substitutionsreaktion auftreten kann, stellt ein Lithium-Halogen-Austausch dar. Nach einer wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösung entsteht durch diese Nebenreaktion aus einem Chlor-methylrest der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**) eine Methylgruppe. Mögliche Nebenprodukte, die durch solch einen Lithium-Halogen-Austausch in Kombination mit einer wässrigen Aufarbeitung entstehen können, sind in der Abbildung 5.4 gezeigt. Bereits H. BRUNNER und R. SIEVI gaben an, dass das 1-Lithium-3,4-Dimethoxyphospholanid bei Alkylierungsreaktionen zu einem Lithium-Halogen-Austausch neigt.^[234] Zudem ist *n*-Butyllithium ebenfalls für Lithium-Halogen-Austausch-Reaktionen bekannt.^[375,376]

Abb. 5.4.: Mögliche Nebenprodukte, die bei der Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) durch einen Lithium-Halogen-Austausch entstehen können.

Um den Lithium-Halogen-Austausch zu minimieren, wurde die Reaktion des Li-Pln (**2**) mit $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**) auch ohne die Hinzugabe von *n*-Butyllithium durchgeführt. Mit einer Reaktionszeit von neun Tagen konnte das Produkt trpd-3pln (**9**) mit einem geringen Nebenproduktanteil synthetisiert werden. Allerdings war dieses Ergebnis nicht reproduzierbar. Bei weiteren Versuchen wurde unter denselben Reaktionsbedingungen lediglich eine unvollständige Umsetzung zum tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) beobachtet, was auf die Aggregatbildung des Li-Pln (**2**) in THF zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 3.2). Aufgrund der geringen Umsetzung wurde *n*-Butyllithium beziehungsweise eine Mischung aus Li-Pln (**2**) und *n*-Butyllithium nachträglich zur Reaktionslösung hinzugegeben. Dies führte zwar zur vollständigen Umsetzung des Eduktes $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**), aber das Produkt enthielt durch die spätere Hinzugabe dieser Komponenten nicht nur den gewünschten Liganden trpd-3pln (**9**), sondern ebenfalls eine Vielzahl von Nebenprodukten.

Die besten Resultate für die Synthese des Liganden trpd-3pln (**9**) ergaben sich, wenn das Li-Pln (**2**) mit *n*-Butyllithium vorgelegt und erst dann die Vorstufe MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) hinzugegeben wurde. Des Weiteren hat die Menge des *n*-Butyllithiums einen großen Einfluss auf die Produkt- und Nebenproduktbildung. Mengen größer als ein Äquivalent *n*-Butyllithium, bezogen auf das Li-Pln (**2**), führen zu einer vermehrten Nebenproduktbildung. Darüber hinaus wird die Nebenproduktbildung und die vollständige Umsetzung der Edukte durch die Temperatur, die Reaktionszeit und die Zutropfgeschwindigkeit eines Eduktes zum anderen beeinflusst. Das beste Ergebnis wurde mit den folgenden Synthesebedingungen erhalten: Das Li-Pln (**2**) wurde in THF vorgelegt und bei 0 °C mit $\frac{1}{6}$ Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt. Nachdem die Vorstufe MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) ebenfalls bei 0 °C hinzugegeben wurde, wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes hatte einen entscheidenden Einfluss für die Aufreinigung des Liganden trpd-3pln (**9**). Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Rest in *n*-Pentan aufgenommen und über Celite filtriert, wodurch ein farbloser Feststoff abgetrennt werden konnte. Dabei kann es sich zum einen um Lithiumchlorid handeln, das während der Substitution der Chloride der Ligandvorstufe MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) durch die Phospholanide entsteht. Zum anderen können durch die Filtration über Celite lithiierte Spezies, die aufgrund eines Lithium-Halogen-Austausches entstanden sind, abgetrennt werden. Es zeigte sich, dass diese Aufreinigung die Menge an Nebenprodukten wesentlich reduzierte. Die anschließende wässrige Aufarbeitung und die Filtration über basischem Alox führte zu einer weiteren Aufreinigung des Produktes trpd-3pln (**9**). Eine vollständige Verhinderung der Nebenproduktbildung oder die Abtrennung der Nebenprodukte durch die Aufarbeitung gelang jedoch nicht.

Da ausgehend von der Ligandvorstufe MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) und dem Li-Pln (**2**) trotz der Optimierung der Synthesebedingungen und trotz der unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden des Produktes kein reiner Ligand trpd-3pln (**9**) erhalten wurde, wurden der Ligand **9** zusammen mit den Nebenprodukten durch die Umsetzung mit BH₃ · SMe₂ borangeschützt, wodurch die Handhabung des Produktes an der Luft und eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel ermöglicht wurde. Es stellte sich allerdings heraus, dass der borangeschützte Ligand trpd-3pln · 3 BH₃ (**9** · 3 BH₃) und die borangeschützten Nebenprodukte ein ähnliches Laufverhalten aufweisen und eine säulenchromatographische Aufreinigung deswegen nicht erfolgreich war.

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung eines reinen Liganden trpd-3pln (**9**) bestand in der Variation der Ligandvorstufe. Zusätzlich zu MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) wurden deshalb noch die Ligandvorstufen 2-Methyl-2-((methylsulfonyl)oxy)methyl-1,3-propandiol-dimethansulfonat (MeC(CH₂OMs)₃, **128**), 2-Methyl-2-((tosyloxy)methyl)propan-1,3-diyl-bis(4-methylbenzolsulfonat) (MeC(CH₂OTs)₃, **129**) und 2-(Hydroxymethyl)-2-methylpropan-1,3-diol-tris(triflat)ether (MeC(CH₂OTf)₃, **130**) für die Synthese des tripodalen Li-

ganden trpd-3pln (**9**) untersucht. Diese Edukte unterscheiden sich von der chlorierten Vorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**) durch den Austausch der Abgangsgruppe $-\text{Cl}$ durch $-\text{OMs}$, $-\text{OTs}$ beziehungsweise $-\text{OTf}$. Hierbei konnte jedoch keinerlei Umsetzung mit dem Li-Pln (**2**) zum tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) festgestellt werden.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die Bildung von Nebenprodukten, die bei der Synthese von trpd-3pln (**9**) auftreten, ist anhand der NMR-Spektren zu erkennen. Für den Liganden trpd-3pln (**9**) zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.5) ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -36.5 ppm. Bei -36.2 ppm und -35.9 ppm sind jedoch zwei weitere Singulett mit geringer Intensität zu sehen, die die Nebenproduktbildung bereits andeuten.

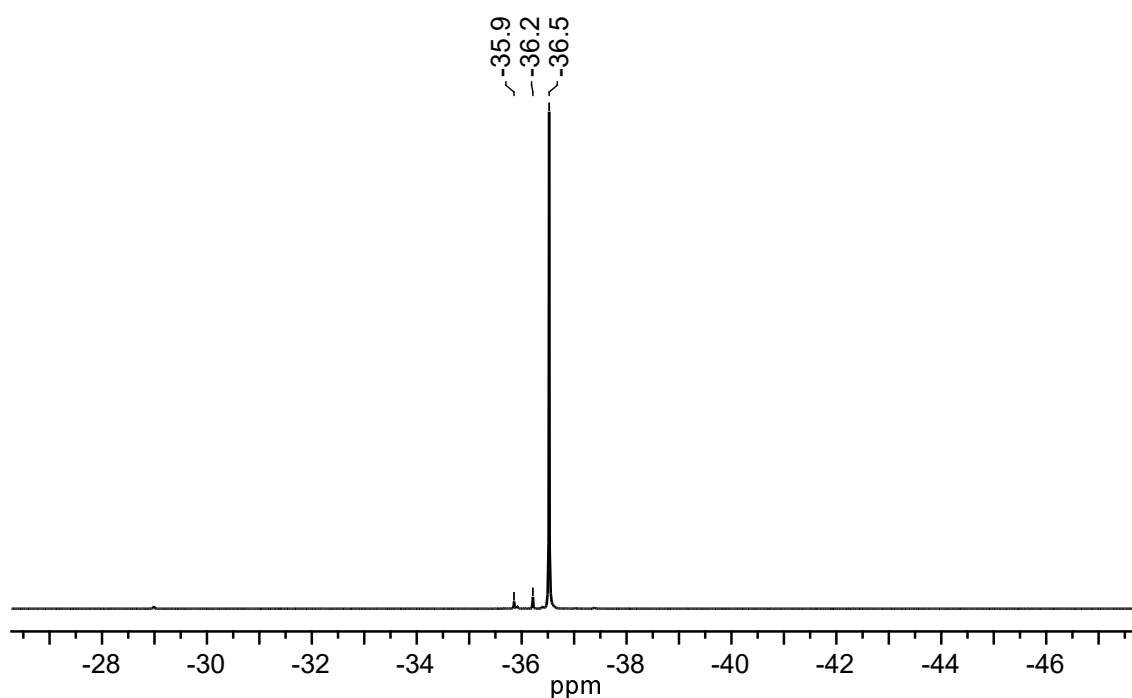


Abb. 5.5.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum vom Tripodliganden trpd-3pln (**9**) gemessen in CDCl_3 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 5.6) treten neben den Produktsignalen bei 44.0 ppm bis 43.6 ppm, 37.2 ppm bis 36.8 ppm, 27.7 ppm bis 27.4 ppm und 27.0 ppm bis 26.9 ppm, die dem Liganden trpd-3pln (**9**) zugeordnet werden können, noch viele weitere Signale mit geringer Intensität bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf (Abb. 5.6, durch * markiert). Die Multiplizitäten einiger dieser Signale (Abb. 5.6, *(orange) markiert) passen zum postulierten Nebenprodukt **125** (Abb. 5.4). Die genaue Zuordnung der weiteren Signale (Abb. 5.6, durch *(grau) markiert) gelang nicht. Sie könnten zum Teil aus den ebenfalls möglichen Nebenprodukten **126** sowie **127** (Abb. 5.4) resultieren.

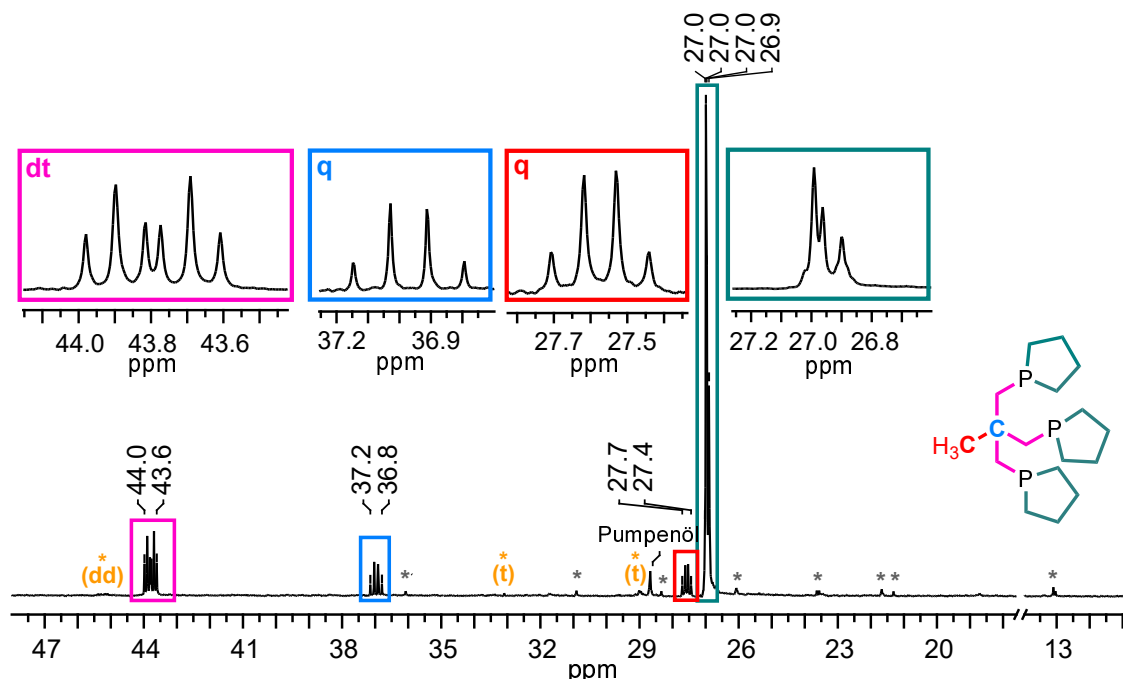


Abb. 5.6.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden trpd-3pln (**9**) gemessen in CDCl_3 .

Die Nebenproduktbildung und dessen Menge ist am deutlichsten im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. In Abbildung 5.7 sind die ^1H -NMR-Spektren von zwei unterschiedlichen Syntheseansätzen (a und b) zur Darstellung des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), die sich in der Menge an entstandenen Nebenprodukten unterscheiden, gezeigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Syntheseansatzes a (Abb. 5.7, oben) weist nur eine geringe Menge an Nebenprodukt nach, was anhand des gering ausgeprägten Multipletts bei 1.04 ppm (Abb. 5.7 oben, durch *1 markiert) zu erkennen ist. Je mehr Nebenprodukt in der jeweiligen Produktcharge enthalten ist, desto intensiver wird das mit *1 markierte Signal, was anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Syntheseansatzes b demonstriert wird (Abb. 5.7, unten). Da das Multiplett *1 im Bereich der CH_3 -Gruppe (Abb. 5.7, rot markiert) des Liganden trpd-3pln (**9**) lokalisiert ist, wird davon ausgegangen, dass es sich hier ebenfalls um eine beziehungsweise mehrere CH_3 -Gruppe(n) handelt. Die Aufnahme eines ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrums unterstützt diese Annahme, da es zeigt, dass die Protonen dieses Signals *1 mit einem ^{13}C -Kern, welcher unter der Zuhilfenahme des DEPT-NMR-Spektrums einer CH - oder einer CH_3 -Gruppe zugeordnet werden konnte, koppeln. Bei Versuch a wurde außerdem im ^1H -NMR-Spektrum durch Integration der Multipletts der Phospholanprotonen (Abb. 5.7 oben, petrol markiert) und des Dubletts, welches durch die CH_2 -Gruppen des Ligandenrückgrats hervorgerufen wird (Abb. 5.7 oben, pink markiert), eine um 4.67 zu hohe Zahl an Wasserstoffatomen bestimmt. Bei Versuch b nimmt mit einem Ansteigen des Signals *1 auch die Zahl der Phospholanprotonen (Abb. 5.7 unten, petrol markiert) und der übrigen CH_2 -Wasserstoffatome (Abb. 5.7 unten, pink markiert) zu. Dies bestätigt die Bildung von Nebenprodukten wie **125**

oder **126**, wobei sich die Signale der CH₂-Gruppen des Liganden trpd-3pln (**9**) und die Signale der CH₂-Gruppen der Nebenprodukte überlagern.

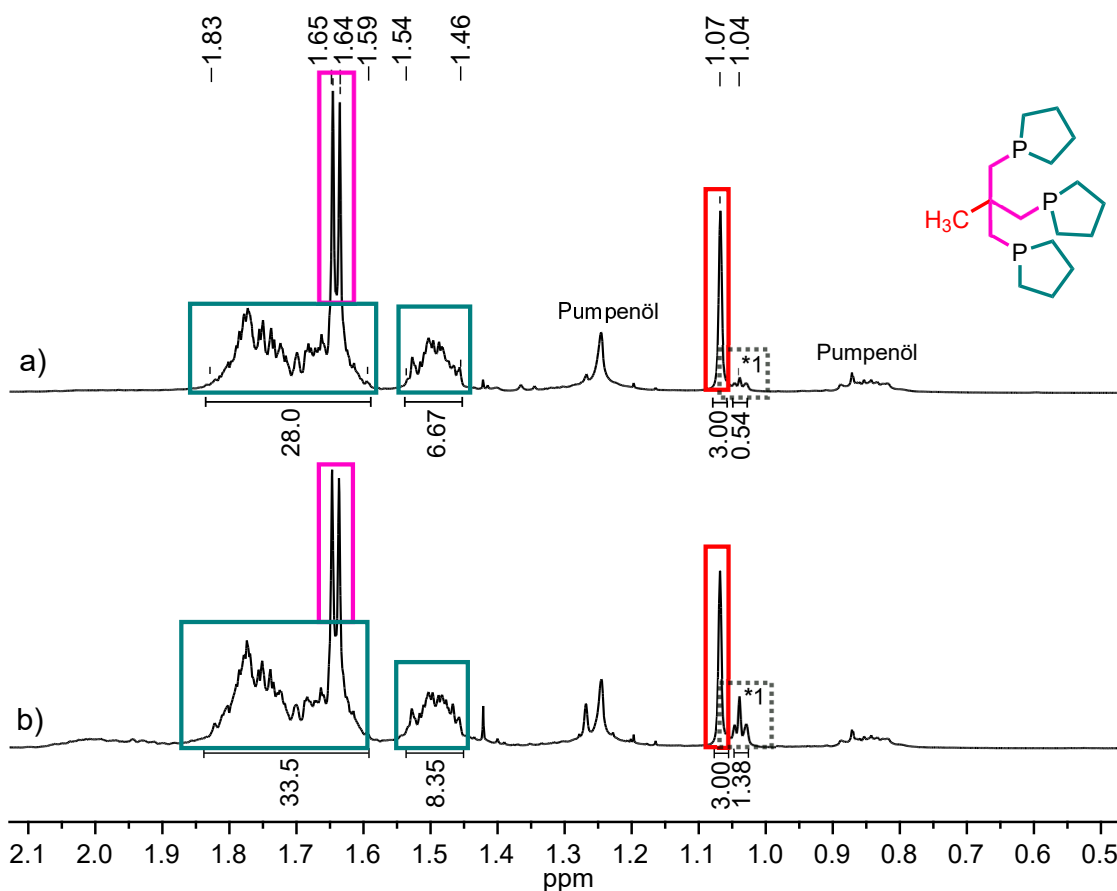


Abb. 5.7.: ¹H-NMR-Spektren des Liganden trpd-3pln (**9**) vom Syntheserversuche a (oben) und b (unten) gemessen in CDCl₃.

5.1.2. Synthese des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**)

Der tripodale Ligand trpd-2pln (**10**) konnte durch die Umsetzung des Lithiumphospholanids (**2**, Li-Pln) mit der Ligandvorstufe (1,1-Bis(chlormethyl)-1-(diphenylphosphino)methylethan (MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂, **29**), welche durch die Reaktion von LiPPh₂ mit MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) erhalten wurde,^[98,291,292,377,378] synthetisiert werden (Abb. 5.8). Hierfür wurden unterschiedliche Syntheseveriationen untersucht.

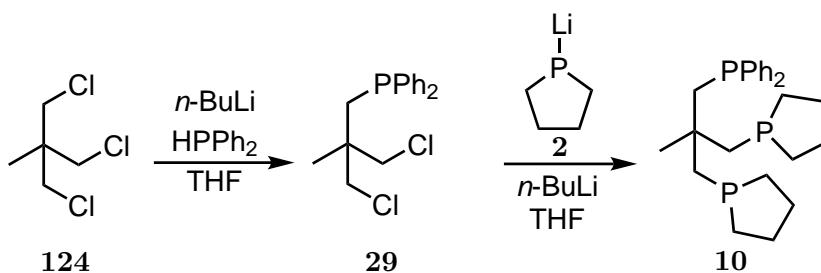


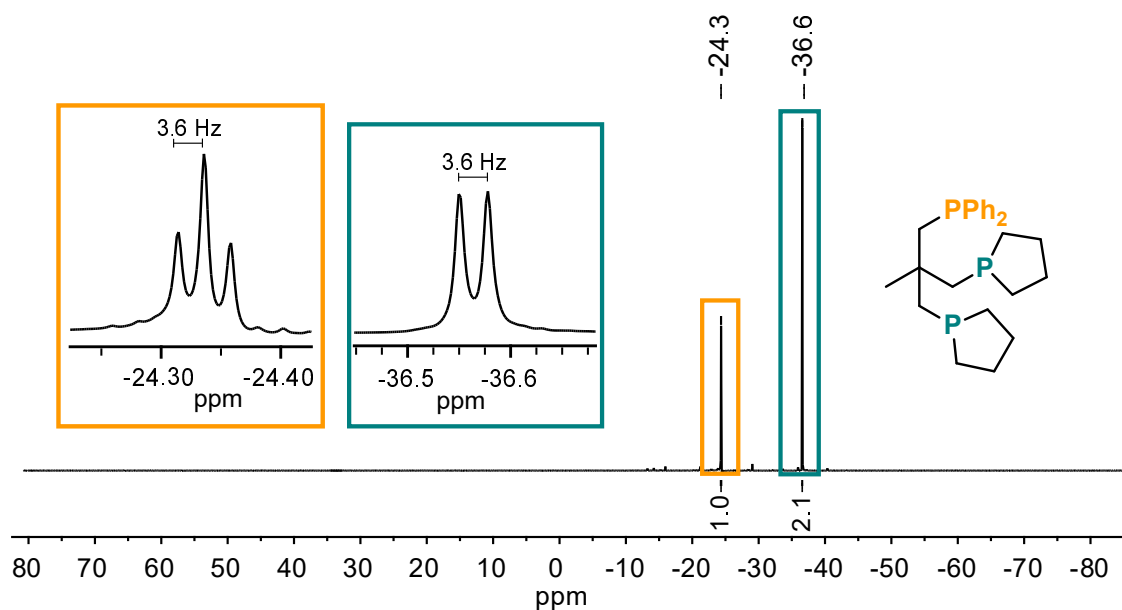
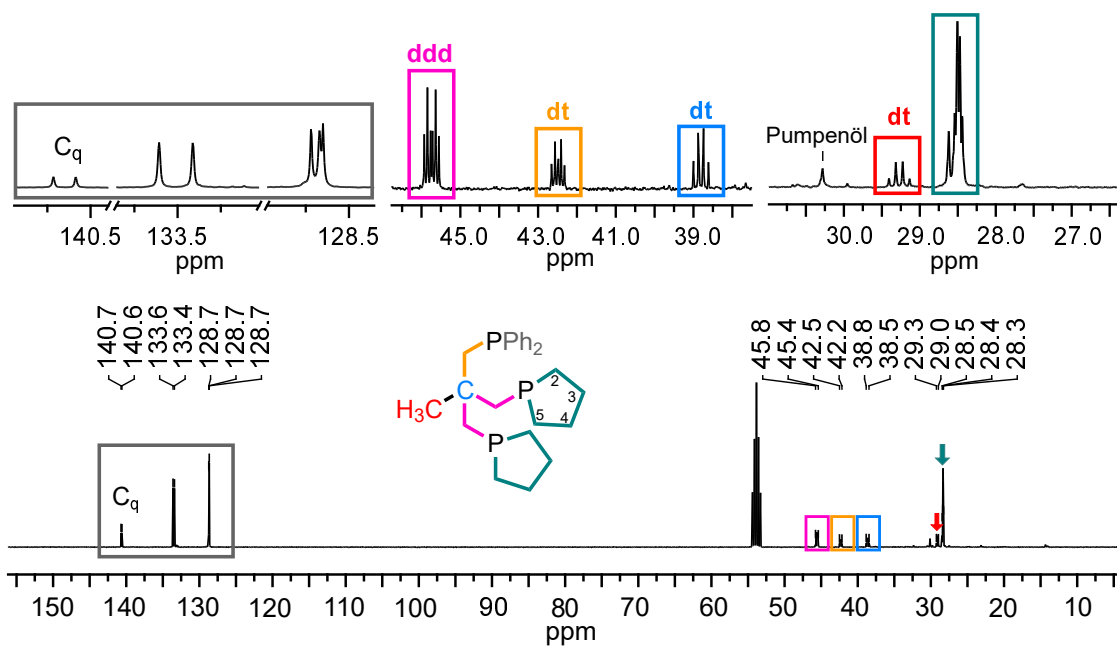
Abb. 5.8.: Synthese des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**).

Die Synthese wurde anfänglich ohne die Hinzugabe von *n*-Butyllithium durchgeführt und durch eine Reaktionskontrolle mittels Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums verfolgt, wobei dies nur zu einer geringen Umsetzung zum gewünschten Liganden trpd-2pln (**10**) und zur Bildung vieler Nebenprodukte führte. Deshalb wurde nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen $\frac{1}{3}$ Äquivalent *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, bezogen auf das Li-Pln (**2**), hinzugegeben. Es folgte eine Umsetzung zum gewünschten Liganden trpd-2pln (**10**). Allerdings enthielt das Produkt weiterhin viele Verunreinigungen, die durch die Aufreinigung mittels Filtration über Celite oder basischem Alox nicht entfernt werden konnten. Daher wurde im nächsten Versuch die Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**29**) vorgelegt und eine Lösung des Li-Pln (**2**) zusammen mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in THF innerhalb von einer Stunde bei 0°C hinzugegeben. Diese Veränderung der Synthese reduzierte die Mengen an Nebenprodukten enorm. Dennoch konnten in den NMR-Spektren noch einige Verunreinigungen nachgewiesen werden, weshalb die Synthese des Tripods trpd-2pln (**10**) weiter optimiert wurde. Mit den folgenden Reaktionsbedingungen konnte der tripodale Ligand trpd-2pln (**10**) in zufriedenstellender Reinheit erhalten werden: Im ersten Schritt wurde das Li-Pln (**2**) zusammen mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in THF vorgelegt. Für die Reinheit des tripodalen Liganden **10** war es entscheidend, dass dieser Schritt vor der Hinzugabe der Vorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**29**), die im Anschluss bei 0°C erfolgte, stattfand. Nachdem für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte eine Filtration über Celite und eine wässrige Aufarbeitung. Im Anschluss wurde noch einmal über basischem Alox filtriert. Der tripodale Ligand trpd-2pln (**10**) konnte durch diese Synthese und Aufreinigung als farbloses Öl mit einer quantitativen Ausbeute in zufriedenstellender Reinheit, welche mittels Elementaranalyse und einer NMR-spektroskopischen Untersuchung (s. u.) belegt wurde, erhalten werden.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Für den Liganden trpd-2pln (**10**) sind erwartungsgemäß im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett ($J_{PP} = 3.6\text{ Hz}$) und ein Dublett ($J_{PP} = 3.6\text{ Hz}$) im Verhältnis von 1:2 zu erkennen (Abb. 5.9). Das Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -24.3 ppm kann der Diphenylphosphanylgruppe (Abb. 5.9, orange markiert) zugeordnet werden. Die Phospholandonoren rufen hingegen ein Dublett bei -36.6 ppm (Abb. 5.9, petrol markiert) hervor.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) (Abb. 5.10). Interessanterweise setzt sich das Multiplett, das den Phospholankohlenstoffatomen zugeordnet werden kann (Abb. 5.10, petrol markiert), aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil besteht aus einem breiten Signal, welches einem Singulett nahekommt und bei 28.5 ppm lokalisiert ist. Der zweite Teil ähnelt indessen ei-

Abb. 5.9.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden **10** gemessen in CD_2Cl_2 .Abb. 5.10.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden **10** gemessen in CD_2Cl_2 .

nem asymmetrischen, breitem Quartett und tritt bei einer chemischen Verschiebung von 28.4 ppm bis 28.3 ppm auf. Die Asymmetrie des „Quartetts“ spricht dafür, dass ein weiterer Peak von diesem Signal überlagert wird. Die asymmetrische Signalstruktur des gesamten Multipletts deutet darauf hin, dass die Phosphorringe vorwiegend in der Briefumschlagkonformation vorliegen. Bei Fünfringen bilden die Briefumschlag- sowie die Halbsesselkonformation die stabilsten Konformationen.^[318,327] In frei beweglichen Fünfringen können sich die unterschiedlichen Konformationen stetig ineinander umwandeln, sodass die Kohlenstoffatome C-2 und C-5 beziehungsweise C-3 und C-4 (vgl. Abb. 5.10) in Fünfringen mit einem Heteroatom NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden können^[318,371] (vgl. Lithiumphospholanid (Kapitel 3.2)). Eine sterische Hinderung im Liganden trpd-2pln (**10**) kann dahingegen zu einer bevorzugten asymmetrischen Konformation, wie zum Beispiel einer Briefumschlagkonformation des Phospholanringes, bei der ein Kohlenstoffatom aus der Ringebene herausragt (*endo*-Position), führen, die solch eine Signalstruktur für die Phospholan Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum verursacht (Abb. 5.10). Ein asymmetrisches Multiplett für die Phospholan Kohlenstoffatome lag bereits im ¹³C-NMR-Spektrum des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) vor (vgl. Abb. 5.6, Kapitel 5.1.1). Diese Signalstruktur konnte jedoch aufgrund der enthaltenen Nebenprodukte nicht auf solch eine bevorzugte Briefumschlagkonformation zurückgeführt werden. Dass eine sterische Hinderung im tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) und vermutlich ebenfalls im tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) die bevorzugte Briefumschlagkonformation hervorruft, dafür spricht zudem der Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) (Abb. 4.7, Kapitel 4.1). Für die Kohlenstoffatome der Phospholanringe im Liganden **3** sind zwei definierte Dubletts von Dubletts (dd) existent, sodass eine Umwandlung der unterschiedlichen Konformationen der Phospholanringe in diesem Liganden (**3**) in der Zeitskala eines NMR-Experiments möglich ist und die Kohlenstoffatome C-2 und C-5 beziehungsweise C-3 und C-4 der Phospholanringe NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar sind.

Die Hypothese einer bevorzugten Briefumschlagkonformation der Phospholanringe im tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) wird durch das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 5.11) bestätigt. Es zeigt bei 1.45 ppm bis 1.37 ppm ein Multiplett (Abb. 5.11, petrol markiert), welches vier der insgesamt 16 Protonen der Phospholanringe enthält. Die Signale der übrigen 12 Wasserstoffatome liegen hingegen weiter im Tieffeld. Diese Aufspaltung der Signale für die Phospholanwasserstoffatome indiziert, dass die beiden Phospholanringe in der Briefumschlagkonformation, bei der jeweils ein Kohlenstoffatom aus der Ringebene herausragt (*endo*-Position), vorliegen und dass die Signale der vier an diesen *endo*-Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome weiter im Hochfeld liegen, verglichen mit den restlichen Phospholanwasserstoffatomen. Das Singulett bei 1.42 ppm, welches ebenfalls in diesem Bereich liegt, kann einer Verunreinigung durch

3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol (BHT) zugeordnet werden. BHT dient als Stabilisator von THF, das in der Synthese zur Darstellung des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) als Lösungsmittel verwendet wurde, und führt hier dazu, dass die durch Integration bestimmte Anzahl an Phospholanprotonen etwas zu hoch ist. Nebenprodukte in der Art, wie sie bei der Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) entstanden sind, konnten erfreulicher Weise nicht nachgewiesen werden (vgl. Abb. 5.7, Kapitel 5.1.1).

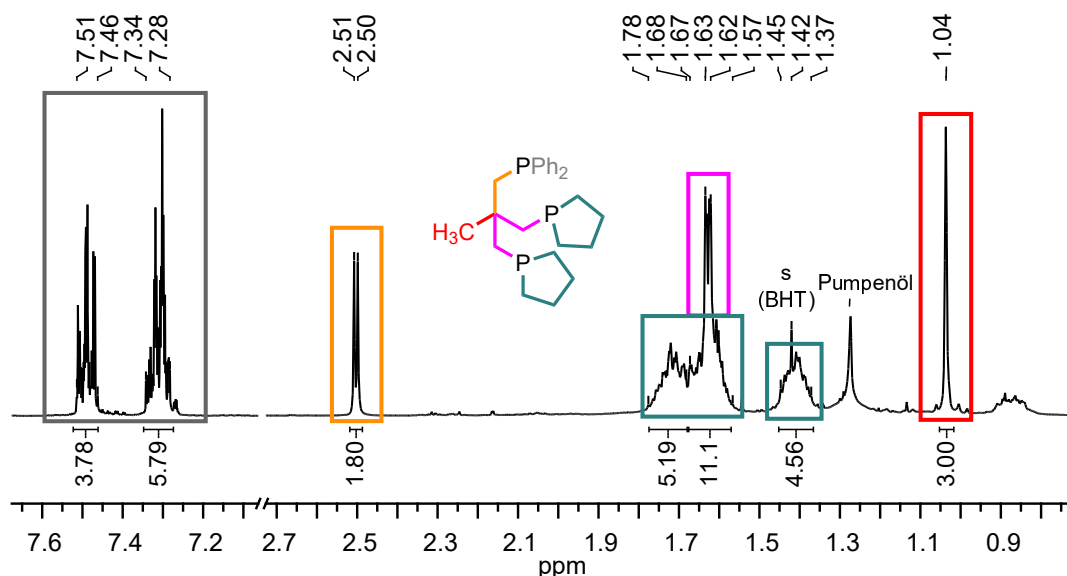


Abb. 5.11.: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden trpd-2pln (**10**) gemessen in CD_2Cl_2 .

5.1.3. Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**)

Zur Darstellung des Liganden trpd-1pln (**11**) wurde die Ligandvorstufe 1-Chlormethyl-1,1-bis(diphenylphosphinomethyl)ethan ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$, **30**) benötigt, welche durch die Umsetzung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, **124**) mit zwei Äquivalenten LiPPh_2 erhalten wurde (Abb. 5.12).^[98,291,292,377,378]

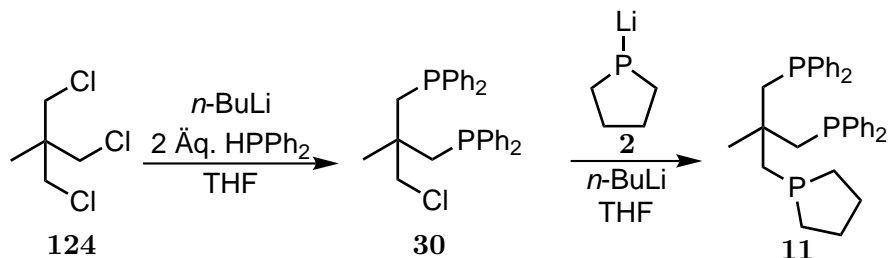


Abb. 5.12.: Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**).

Für die Umsetzung zum tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) wurde zunächst bei 0°C das Lithiumphospholanid (**2**, LiPln) zusammen mit einem halben Äquivalent *n*-Butyllithium in THF gelöst und vorgelegt. Anschließend erfolgte bei einer Temperatur von 0°C die Hinzugabe der in THF gelösten Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) und

es wurde für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um ein reines Produkt (**11**) zu erhalten, war es entscheidend, mindestens ein halbes Äquivalent *n*-Butyllithium, bezogen auf das Li-Pln (**2**), einzusetzen. Geringere Mengen führten zu einer unvollständigen Umsetzung der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**).

Die Aufreinigung des Produktes erfolgte mit der Filtration über Celite, sodass der tripodale Ligand trpd-1pln (**11**) mit einer ausgezeichneten Ausbeute von 91 % und in zufriedenstellender Reinheit erhalten wurde. Dies wurde mittels Elementaranalyse und einer NMR-spektroskopischen Untersuchung (s. u.) belegt.

NMR-spektroskopische Untersuchung

In der Abbildung 5.13 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des reinsten Produktes, welches vom Liganden trpd-1pln (**11**) erhalten wurde, dargestellt. Das Dublett bei -24.7 ppm ($J_{PP} = 3.2 \text{ Hz}$) kann den beiden Diphenylphosphanylgruppen des tripodalen Liganden **11** zugeordnet werden. Für den ^{31}P -Kern des Phospholanondonors ist ein kleines, breites Singulett bei -36.4 ppm zu erkennen. Im ^{31}P -NMR-Spektrums eines zweiten Versuches, bei dem das Produkt durch die Verwendung einer zu geringen Menge an *n*-Butyllithium noch etwas Edukt ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$, **30**) enthielt und deshalb hier nicht abgebildet wurde, wurde demgegenüber bei der gleichen chemischen Verschiebung ein Triplett für den ^{31}P -Kern des Phospholans ($J_{PP} = 3.2 \text{ Hz}$) erhalten. Diese bessere Auflösung des Signals ist auf eine längere Messzeit des ^{31}P -NMR-Spektrums zurückzuführen.

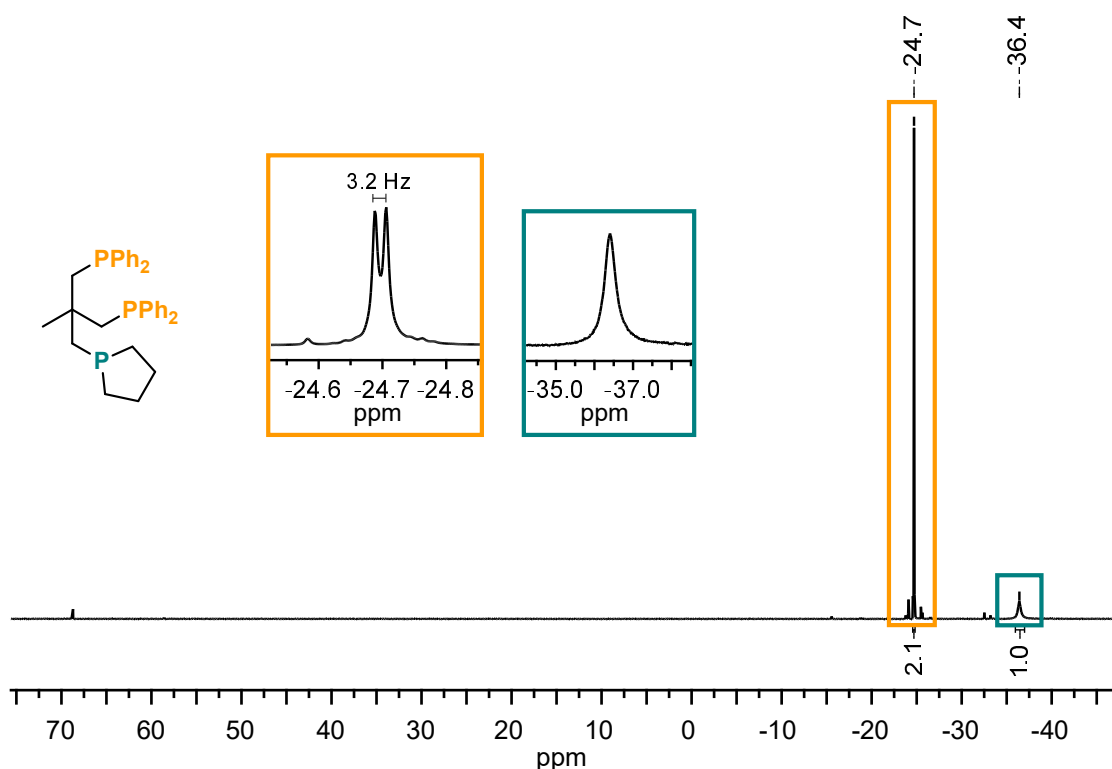


Abb. 5.13.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden trpd-1pln (**11**) gemessen in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die gelungene Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) (Abb. 5.14). Bei der Betrachtung des Multipletts, welches den Phospholan-kohlenstoffatomen (Abb. 5.14, petrol markiert) zugesprochen wird und bei einer chemischen Verschiebung von 26.9 ppm bis 26.8 ppm auftritt, ist analog zu den Liganden trpd-3pln (**9**) sowie trpd-2pln (**10**) eine Asymmetrie zu erkennen (vgl. Abb. 5.6 und 5.10). Dies weist wiederum auf das Vorliegen einer Briefumschlagkonformation des Phospholanringes hin.

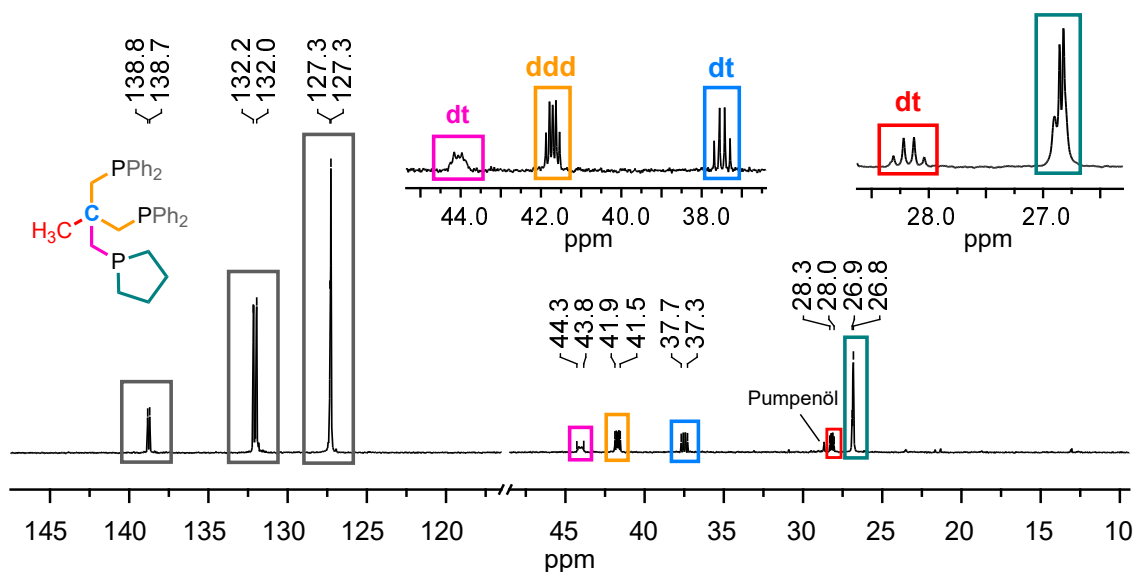


Abb. 5.14.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Liganden trpd-1pln (**11**) gemessen in CDCl_3 .

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) (Abb. 5.15) gleichen größtenteils den Signalsets des Liganden trpd-2pln (**10**) (vgl. Abb. 5.11). Für die aliphatischen Wasserstoffatome der CH_2PPh_2 -Einheiten des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) ist bei 2.56 ppm bis 2.47 ppm ein Multiplett (Abb. 5.15, orange markiert), welches vier Wasserstoffatomen entspricht, lokalisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum des zweiten Syntheserversuches, bei dem das Produkt noch geringe Menge des Eduktes $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) enthielt und deshalb nicht abgebildet ist (vgl. ^{13}C -NMR-Spektrum), ist dieses Signal besser aufgelöst. Der innere Teil des Signals besteht aus vier Linien, sodass sich insgesamt ein Multiplett mit einer „Dublett von Quartetts“-ähnlichen Struktur („dq“) ergibt. Bereits bei der Vorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) war für die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen, der CH_2PPh_2 -Einheiten, eine Multiplizität von einem „Dublett von Quartetts“ („dq“) zu erkennen. In der Literatur^[377] wird beschrieben, dass es sich bei den aliphatischen Wasserstoffatomen der CH_2PPh_2 -Einheiten der Vorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) um diastereotope Protonen handelt. Diese sind chemisch nicht mehr äquivalent, wodurch das genannte „dq“-Aufspaltungsmuster resultiert. Im Liganden trpd-1pln (**11**) wird diese Diastereotopie beibehalten. Darüber hinaus zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum, dass zwei Protonen des Phospholanringes

(Abb. 5.15, petrol markiert) weiter im Hochfeld ($\delta = 1.36$ ppm bis 1.29 ppm) liegen als die restlichen Phospholanprotonen, deren Signale bei 1.68 ppm bis 1.54 ppm lokalisiert sind. Dies bestätigt, in Entsprechung zu den Liganden trpd-3pln (**9**) und trpd-2pln (**10**), die Aussage, welche bereits bei den Liganden trpd-3pln (**9**) und trpd-2pln (**10**) getroffen wurde, dass dieses Multiplett den Wasserstoffatomen der *endo*-ständigen CH₂-Gruppe des Phospholanringes in der Briefumschlagkonformation entspricht.

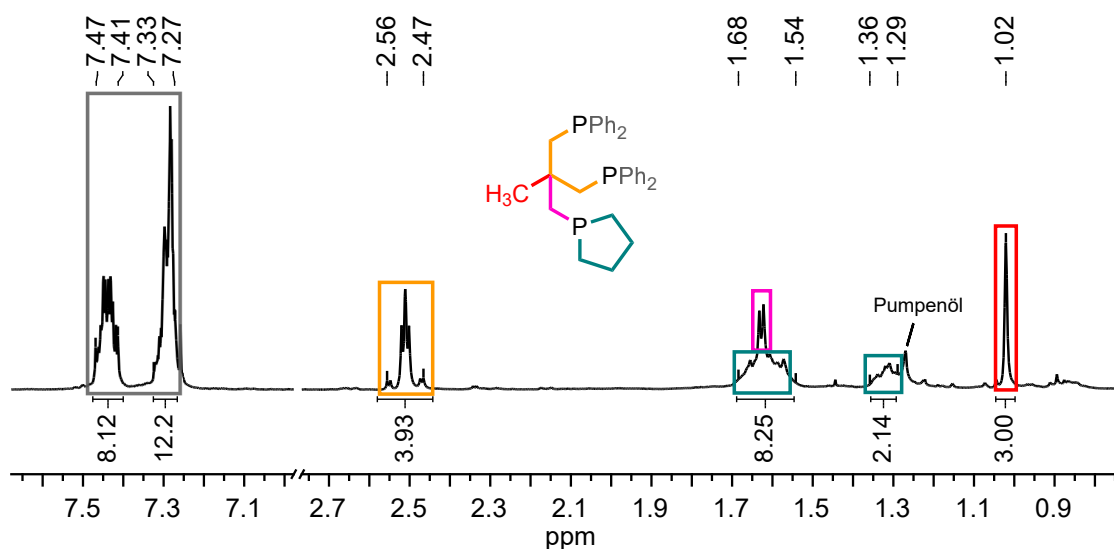


Abb. 5.15.: ¹H-NMR-Spektrum des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) gemessen in CDCl₃.

5.1.4. Diskussion und Zusammenfassung der Ligandsynthesen von trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**)

Die neopentylbasierten tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) wurden aus den entsprechenden chlorierten Vorstufen MeC(CH₂Cl)₃ (**124**), MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂ (**29**) und MeC(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**30**) durch die jeweilige Umsetzung mit dem Li-Pln (**2**) synthetisiert. Hierbei konnte ein unterschiedliches Reaktionsverhalten des Li-Pln (**2**) mit den Ligandvorstufen **124**, **29** sowie **30** beobachtet werden.

Für den Liganden trpd-3pln (**9**) war auch ohne die Hinzugabe von *n*-Butyllithium eine Umsetzung der Edukte **2** und **124** zu erkennen. Allerdings wurden die besten Ergebnisse erzielt, indem vor dem Zusammengeben des Li-Pln (**2**) und der Ligandvorstufe MeC(CH₂Cl)₃ (**124**) zum Li-Pln (**2**), welches in THF gelöst wurde, $\frac{1}{6}$ Äquivalent *n*-Butyllithium hinzugegeben wurde. Größere Mengen an *n*-Butyllithium führten zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten, die vermutlich aufgrund eines Lithium-Halogen-Austausches entstanden sind. Die Nebenproduktbildung ließ sich jedoch nicht vollständig vermeiden. Bei der Reaktion von MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂ (**29**) mit dem Li-Pln (**2**) wurden äquimolare Mengen *n*-Butyllithium zum Li-Pln (**2**) gege-

ben. Ohne die Hinzugabe von *n*-Butyllithium ergab sich nur eine sehr geringe Umsetzung zum Produkt trpd-2pln (**10**). Der Diphenylphosphanylrest in der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**29**) scheint die Reaktivität für eine Substitution der Chloride herabzusetzen. Da durch die Verwendung eines Äquivalents *n*-Butyllithium eine gute Reinheit des Produktes **10** erhalten wurde, wurde nicht weiter versucht, die Menge an *n*-Butyllithium zu reduzieren. Im Vergleich dazu stellte sich bei der Synthese des Liganden trpd-1pln (**11**) heraus, dass hierbei die Hinzugabe eines halben Äquivalents *n*-Butyllithium, bezogen auf das Li-Pln (**2**), ausreichte, um den Liganden **11** in reiner Form zu erhalten.

Wie bereits bei der Synthese des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) zeigte sich, dass die Hinzugabe von *n*-Butyllithium für eine erfolgreiche Synthese der tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) unerlässlich ist, da das Li-Pln (**2**) dazu neigt, Aggregate in THF zu bilden (vgl. Kapitel 3.2 und Kapitel 4.1). Durch die Hinzugabe von *n*-Butyllithium werden diese aufgebrochen, was zu einer verbesserten Reaktivität des Li-Pln (**2**) führt. Bei der Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) waren zum Teil Reaktionen ohne die zusätzliche Hinzugabe von *n*-Butyllithium erfolgreich, die aber nicht reproduzierbar waren. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass bei diesen Synthesen das Li-Pln (**2**) vor der Reaktion in unterschiedlichen Mengen THF gelöst wurde. In Kapitel 3.2 konnte bereits dargelegt werden, dass die Konzentration des Li-Pln (**2**) einen Einfluss auf dessen Aggregatbildung hat. Im Vergleich zu den Synthesen der Liganden trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) scheint bei der Reaktion des 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethans ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, **124**) mit dem Li-Pln (**2**) ein Lithium-Halogen-Austausch begünstigt zu sein, da hier eine Nebenproduktbildung nicht vermieden werden konnte. Diese Begünstigung wird auf elektronische Effekte zurückgeführt. Anfänglich wird erst ein Chlorid der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**) durch ein Phospholanid substituiert, sodass als Zwischenprodukt (1,1-Bis(chlormethyl)-1-(diphospholanomethyl)ethan ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}_{\text{Pln}})(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, **131**) entsteht (Abb. 5.16). Die Phospholanomethylgruppe hat als Alkylphosphin einen elektronenschiebenden Effekt (*+I*-Effekt), sodass die Bedingung für einen Lithium-Halogen-Austausch begünstigt wird.

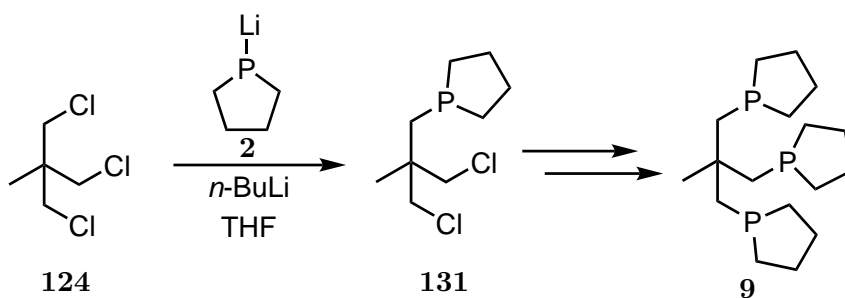


Abb. 5.16.: Synthese des tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), bei der als Zwischenstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}_{\text{Pln}})(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**131**) gebildet wird.

Der tripodale Ligand trpd-1pln (**11**) ist analog zum Liganden trpd-1 (**39**)^[98,291], welcher von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde und anstelle des Phospholandonors eine Diisopropylphosphanylgruppe als Alkylphosphindonor besitzt, aufgebaut. Interessanterweise war die Synthese des Liganden trpd-1 (**39**) ausgehend von der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**), die zur Darstellung des Liganden trpd-1pln (**11**) verwendet wurde, nicht erfolgreich (Abb. 5.17).^[98,291] Um den neopentylbasierten tripodalen Liganden trpd-1 (**39**) zu erhalten, wählte L. SÖNCKSEN deshalb den Weg über die borangeschützte Vorstufe 1,1-(Bis(chlormethyl))-1-(diisopropylphosphinoboranmethyl)ethan ($\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\cdot\text{BH}_3)$, **132**), welche durch die Umsetzung des borangeschützten Lithiumdiisopropylphosphids ($\text{LiP}^i\text{Pr}_2\cdot\text{BH}_3$) mit $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**124**) synthetisiert wurde. Da aus sterischen Gründen nicht mehr als eine borangeschützte Diisopropylphosphanylgruppe in das Neopentylligandgerüst eingebaut werden konnte, wurde die Ligandvorstufe **132** mit LiPPh_2 zum borangeschützten Liganden trpd-1 (**39**· BH_3) umgesetzt und anschließend mittels Morpholin entschützt, sodass der Ligand trpd-1 (**39**) erhalten wurde (Abb. 5.17).^[98,291] Bei diesem Syntheseweg musste eine säulenchromatographische Aufreinigung der Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\cdot\text{BH}_3)$ (**132**) sowie vom borangeschützten Liganden trpd-1 (**39**· BH_3) erfolgen.^[98,291] Bei der Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) (Abb. 5.17) musste dahingegen lediglich die Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) säulenchromatographisch aufgereinigt werden, sodass sich bei der Synthese des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) (vgl. Kapitel 5.1.3), verglichen mit der Synthese des analogen tripodalen Liganden trpd-1 (**39**), eine kleine Zeitersparnis gewonnen wurde.

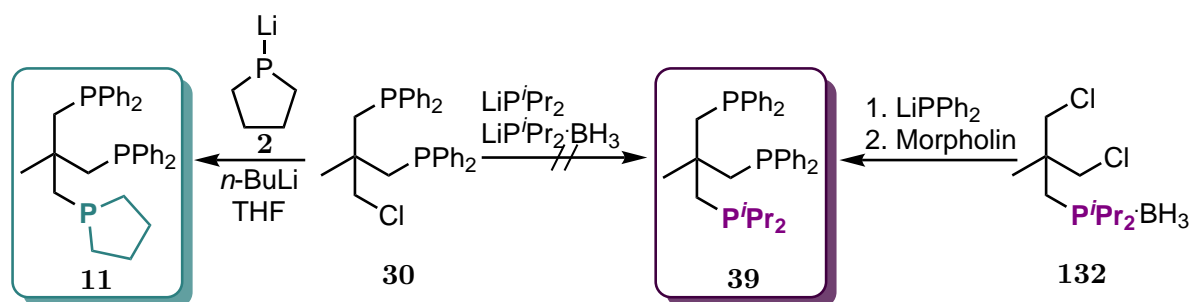


Abb. 5.17.: Vergleich der Umsetzung von $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**) mit Li-Pln (**2**) sowie mit LiP^iPr_2 beziehungsweise $\text{LiP}^i\text{Pr}_2\cdot\text{BH}_3$.

Die ebenfalls gelungenen Synthesen der tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) sowie trpd-3pln (**9**), die zwei beziehungsweise drei Phospholandonoren besitzen, zeigen, dass das Li-Pln (**2**) als Baustein für die Darstellung mehrzähliger Liganden mit einem starren Ligandengerüst, wie das hier verwendete Neopentylrückgrat, geeignet ist. Die erfolgreiche Einführung von bis zu drei Phospholandonoren bestätigt obendrein, dass der Einbau von Phospholanylgruppen zu einer größeren Ligandvielfalt als die Verwendung der ste-

risch anspruchsvolleren Diisopropylphosphindonoren^[98,291] führen kann. Des Weiteren ist vom großen Interesse, wie dieser sukzessive Austausch der drei Diphenylphosphanylgruppen des tripodalen Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdppme, **112**)^[99,289] (vgl. Kapitel 5, Einleitung) durch die Phospholandonoren das Koordinationsverhalten an Molybdän und die Aktivierung des N₂-Liganden in den entsprechenden Molybdän-Distickstoff-Komplexen beeinflusst.

5.2. Molybdän(III)-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden

Für die Koordination von mehrzähligen Liganden mit Phosphindonoren an Molybdän(III) eignen sich [MoCl₃(thf)₃] (**82**), [MoBr₃(thf)₃] (**83**) und [MoI₃(thf)₃] (**84**) als Präkursoren.^[96–99,123,194,195,200,205,317,340,358,359,379,380] Bei der Umsetzung mit dreizähligen Phosphinliganden werden die *meridional* koordinierenden thf-Liganden^[381–383] durch die entsprechenden Phosphindonoren substituiert, wobei hierbei auch eine Änderung der *meridionalen*- in die *faciale*-Koordinationsgeometrie erfolgen kann.^[96–99,123,194,384] Die entstehenden Komplexe des Typs [MoX₃(PPP)] (X = Cl, Br oder I und PPP = dreizähliger Phosphinligand) dienen als Edukt für die Synthese von Mono- und Bis(distickstoff)-Komplexen mittels Natriumamalgamreduktion.^[96–99,191,194,195,317,340,352–354]

Alle drei Präkursoren (**82**, **83** und **84**) erwiesen sich für eine Umsetzung mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) als geeignet (vgl. Kapitel 4.2). Im Gegensatz dazu stellte sich bei den Arbeiten von L. SÖNCKSEN der Komplex [MoI₃(thf)₃] (**84**) als idealer Präkursor für die Koordination des neopentylbasierten Tripodliganden trpd-1 (**39**) sowie der isobutylbasierten Tripodliganden trpd-2 (**115**) und trpd-3 (**116**), welche sowohl Diisopropyl- als auch Diphenylphosphindonoren besitzen, heraus.^[98,291] Sowohl der tridentate Ligand **3** als auch die Tripodliganden **39**, **115** und **116** wurden zusammen mit dem jeweiligen Präkursor (**82**, **83** oder **84**) jeweils für 16 bis 19 Stunden bei Raumtemperatur in THF gerührt. Durch die anschließende Fällung mit Diethylether oder *n*-Hexan konnten die Molybdän(III)-Komplexe [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (**4**), Br (**5**) oder I (**6**)), [MoI₃(trpd-1)] (**114**), [MoI₃(trpd-2)] (**133**) und [MoI₃(trpd-3)] (**134**) erhalten werden.^[98,291,317] Nicht nur die Wahl des Präkursors, sondern auch die Wahl des Lösungsmittels sowie der Reaktionstemperatur ist für das Gelingen der Synthese der Komplexe des Typs [MoX₃(PPP)] (X = Cl, Br oder I und PPP = dreizähliger Ligand mit Phosphindonoren) ausschlaggebend. So konnte J. KRAHMER den tripodalen Liganden tdppme (**112**), welcher lediglich Diphenylphosphanylgruppen enthält, mit dem Präkursor [MoBr₃(thf)₃] (**83**) umsetzen. Für die erfolgreiche Synthese des Molybdän(III)-Komplexes [MoBr₃(tdppme)] (**135**) mussten die Edukte **83** und **112** drei

Stunden in Toluol refluxiert werden.^[99,289] Ein weiteres Beispiel stellt die Koordination des silyhaltigen, tripodalen Liganden SiP_3 (**120**) an Molybdän(III) dar. H. BRODA konnte zeigen, dass sich für diesen Liganden die Präkursoren $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) und $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) zur Komplexierung eignen.^[97,292] Während für die erfolgreiche Synthese des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoCl}_3(\text{SiP}_3)]$ (**136**) der Reaktionsansatz sieben Tage bei Raumtemperatur in THF gerührt werden musste, war die Reaktion zur Darstellung des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{SiP}_3)]$ (**137**) bei gleichen Bedingungen bereits nach einer Nacht abgeschlossen.^[97,292]

Im Folgenden wird die Untersuchung der Komplexierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Tripodliganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) an Molybdän(III) vorgestellt. Zur Darstellung der entsprechenden Molybdän(III)-Stufen wurde als Lösungsmittel THF verwendet, da sich dieses Lösungsmittel bereits bei der Umsetzung des tridentaten Phospholanliganden prPP(Ph)P-pln (**3**) mit den Vorstufen $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) als geeignet erwies (vgl. Kapitel 4.2).^[317]

5.2.1. Koordination von trpd-3pln (**9**) an Molybdän(III)

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 vorgestellt, konnte der Ligand trpd-3pln (**9**) nicht in reiner Form erhalten werden. Damit nur eine Umsetzung des Liganden trpd-3pln (**9**) mit den Molybdän(III)-Präkursoren $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) erfolgt und nicht die Nebenprodukte an das Molybdän(III)-Zentrum koordinieren, war es wichtig, stets einen Überschuss des Liganden **9** einzusetzen. Dabei wurde die Einwaage des Liganden an die Menge der Nebenprodukte angepasst.

Der Ligand trpd-3pln (**9**) wurde zuerst mit dem Präkursor $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) umgesetzt. Die Elementar- und die Iodidanalyse weichen jedoch vom erwarteten Wert ab, sodass das Produkt $[\text{MoI}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**31**) nicht sauber erhalten wurde.

Des Weiteren erfolgte eine Komplexierung des Liganden trpd-3pln (**9**) mit dem Präkursor $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**), um den Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) zu synthetisieren (Abb. 5.18).

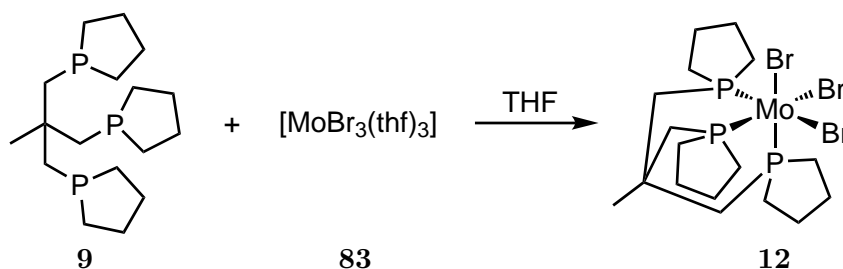


Abb. 5.18.: Synthese der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**).

Die besten Ergebnisse konnten erzielt werden, indem der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) in THF suspendiert und der tripodale Ligand trpd-3pln (**9**), gelöst in THF, hinzugegeben

wurde. Im Anschluss wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Elementaranalyse sowie die Bromidanalyse zeigen mit einer minimalen Abweichung von 0.5% des Kohlenstoffwertes und 0.4% des Bromidwertes die gelungene Synthese des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**). Da der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in zufriedenstellender Reinheit und mit einer guten Ausbeute von 71% erhalten wurde, diente dieser als Vorstufe für die Synthese von Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexen (vgl. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2).

Die Verwendung des Präkursors $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) für die Komplexierung des Liganden **trpd-3pln** (**9**) wurde hingegen nicht untersucht. Gleichwohl wird davon ausgegangen, dass die Umsetzung des Liganden **9** mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) zum Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoCl}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**138**) ebenfalls erfolgreich wäre, da die tripodalen Alkylphosphinliganden SiP_3 (**120**)^[97,292] und **tdmpme** (**123**)^[196], welche nur Dimethylphosphindonoren enthalten, sowie der tripodale Ligand **tdepme** (**122**)^[196] mit drei Diethylphosphindonoren eine erfolgreiche Umsetzung mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) aufzeigten. Allerdings wird für das Produkt $[\text{MoCl}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**138**) eine geringere Ausbeute als für den Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) erwartet, denn bereits bei der Umsetzung des tridentaten Liganden **prPP(Ph)P-pln** (**3**) mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) ergab sich eine geringere Ausbeute als mit $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) (vgl. Kapitel 4.2).

5.2.2. Koordination von **trpd-2pln** (**10**) an Molybdän(III)

Die Koordination des Liganden **trpd-2pln** (**10**) an Molybdän(III) erfolgte durch die Umsetzung mit dem Präkursor $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) (Abb. 5.19), da L. SÖNCKSEN mit der Umsetzung von tripodalen Liganden, die Diphenylphosphanyl- sowie Diisopropylphosphanylgruppen aufweisen, mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) gute Ergebnisse erzielte.^[98,291]

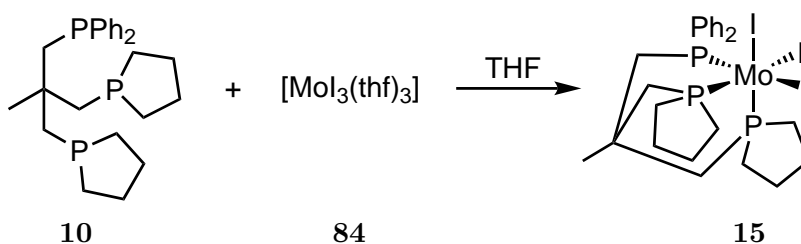


Abb. 5.19.: Synthese der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**).

Für die Synthese des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) wurde wiederum THF als Lösungsmittel gewählt und die entsprechende Reaktionsmischung, bestehend aus $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) sowie dem Liganden **trpd-2pln** (**10**), für 42 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) konnte in einer guten Reinheit erhalten werden. Die mittels Elementaranalyse bestimmten Werte für Kohlenstoff sowie Wasserstoff stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Obendrein ist die

Ausbeute von 61 % zufriedenstellend, sodass der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) nachfolgend durch eine Natriumamalgamreduktion zu einem Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex umgesetzt werden konnte (vgl. Kapitel 5.3.3 und 5.3.4). Da die Reaktion des Liganden trpd-2pln (**10**) mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) zufriedenstellend war, wurden andere Präkursoren, wie $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) oder $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**), für die Komplexierung des Liganden **10** nicht mehr untersucht.

5.2.3. Koordination von trpd-1pln (**11**) an Molybdän(III)

Der Ligand trpd-1pln (**11**) ist der analoge tripodale Ligand zum Liganden trpd-1 (**39**), welcher von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde.^[98,291] Anstelle der Diisopropylphosphanylgruppe des Liganden trpd-1 (**39**) enthält der Ligand trpd-1pln (**11**) eine Phospholananylgruppe. L. SÖNCKSEN erzielte die beste Umsetzung zu einem Molybdän(III)-Komplex mit der Vorstufe $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**), sodass der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) erhalten wurde.^[98,291] Deshalb wurde davon ausgegangen, dass die Umsetzung des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) mit $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) ähnlich gut verläuft.

Für die Synthese des gewünschten Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) (Abb. 5.20) wurde der Präkursor $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) in THF vorgelegt und eine Lösung des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) in THF hinzugegeben. Danach wurde die Reaktionslösung 62 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Elementaranalyse des ausgefällten Produktes weist einen um 0.8 % zu hohen Kohlenstoffwert auf und liegt somit nicht mehr innerhalb des Toleranzbereiches von 0.4 %. Aufgrund dessen, dass die nachfolgende Umsetzung zu den Mono(distickstoff)-Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) sowie $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17**) mittels Natriumamalgamreduktion gelang (vgl. Kapitel 5.3.5 und 5.3.6), wird davon ausgegangen, dass die Synthese des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) erfolgreich war, das Produkt jedoch Verunreinigungen enthält. Die Ausbeute von 60 % war bei dieser Synthese befriedigend.

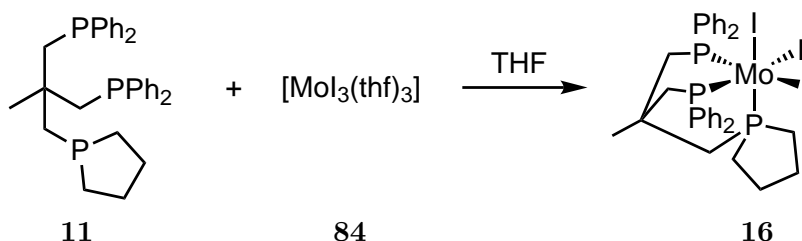


Abb. 5.20.: Synthese des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**).

L. SÖNCKSEN synthetisierte ausgehend von den Präkursoren $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) sowie $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) und dem Liganden trpd-1 (**39**) auch die Molybdän(III)-Stufen $[\text{MoCl}_3(\text{trpd-1})]$ (**139**) sowie $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-1})]$ (**140**). Allerdings war hierbei die Ausbeute der Komplexe **139** und **140** geringer als bei $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**). Zudem enthielten die

Komplexe $[\text{MoCl}_3(\text{trpd-1})]$ (**139**) sowie $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-1})]$ (**140**) Verunreinigungen.^[98,291] Um zu überprüfen, ob die Präkursoren $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) und $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**), entgegengesetzt der Ergebnisse von L. SÖNCKSEN^[98,291], zu Molybdän(III)-Stufen mit einer zufriedenstellenden Reinheit führen, wurden zusätzlich diese Präkursoren mit dem Liganden trpd-1pln (**11**) umgesetzt. Hierbei wurde eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt. Bei der Umsetzung von trpd-1pln (**11**) mit der Vorstufe $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) weicht der Kohlenstoff- sowie der Bromidwert der Elementar- beziehungsweise der Bromidanalyse von den berechneten Werten ab. Eine längere Reaktionszeit hätte eventuell zu einer besseren Umsetzung zum Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**33**) führen können. Der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) erweist sich deshalb unter diesen Reaktionsbedingungen nicht als geeigneter Präkursor für die Umsetzung mit dem Liganden trpd-1pln (**11**) zum entsprechenden Molybdän(III)-Komplex. Die Reaktion des Liganden trpd-1pln (**11**) mit $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) war ebenfalls nicht erfolgreich. Die Elementaranalyse des erhaltenen Produktes deutet darauf hin, dass vorwiegend der Präkursor $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) vorlag und keine Umsetzung mit dem Liganden trpd-1pln (**11**) stattfand.

5.2.4. Zusammenfassung und Diskussion der Umsetzung von tripodalen Phospholanliganden mit $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$

Bei der Komplexierung der tripodalen Liganden mit einem Neopentylrückgrat an Molybdän(III) wird aufgrund des starren Ligandgerüsts eine *faciale* Koordinationsgeometrie forciert. Die Vorstufen $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ (X = Cl (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) liegen dagegen in *meridionaler* Koordinationsgeometrie vor,^[381–383] sodass die Koordination der tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) zu einer Umordnung der Halogenidoliganden in eine *faciale* Koordinationsgeometrie führt. Solch ein Wechsel von der *meridionalen* in die *faciale* Geometrie, insbesondere durch die Koordination eines tripodalen Liganden, ist in der Literatur bekannt.^[96–99,123,194,384] Da die *meridionale* Koordinationsgeometrie für Komplexe der Form $[\text{MoX}_3\text{P}_3]$ (X = Cl, Br, oder I; P = Phosphinligand/-donor) elektronisch bevorzugt ist,^[384] muss für den Geometriewechsel eine gewisse Energiebarriere überwunden werden. Dies beeinflusst das Reaktionsverhalten von tripodalen Liganden mit den Präkursoren $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ (X = Cl (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)).

Die Umsetzung der tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) mit den Präkursoren der Form $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ (X = Cl (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) ergab teilweise unterschiedliche Ergebnisse. Während sich für den Liganden trpd-3pln (**9**) der Präkursor $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) zur Komplexierung eignete und zur Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) führte, gelang die Koordination der gemischten

Phosphinliganden trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**), welche Diphenylphosphin- sowie Phospholandonoren enthalten, mittels der Vorstufe $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**). Es konnten hierbei die Molybdän(III)-Komplexe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) und $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) synthetisiert werden. Der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) enthielt jedoch Verunreinigungen.

Es scheint, dass sich für gemischte tripodale Liganden mit einem Neopentylrückgrat, die sowohl Alkyl- als auch Arylphosphindonoren besitzen (vgl. trpd-2pln (**10**), trpd-1pln (**11**) und trpd-1 (**39**)^[98,291]) der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**) am besten als Präkursor zur Darstellung der entsprechenden Molybdän(III)-Stufen eignet. Um diese Hypothese zu bekräftigen, müsste unter anderem die Koordination des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) an Molybdän(III) mittels der Vorstufen $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) und $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**) in Zukunft durchgeführt werden.

Die Art der koordinierten Halogenidoliganden X^- spielt für die Umsetzung der Molybdän(III)-Stufen der Form $[\text{MoX}_3(\text{PPP})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I , $\text{P} = \text{Phosphinligand}$) zu Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen eine untergeordnete Rolle. Deshalb lag der Fokus der Umsetzung der tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) mit den Präkursoren der Form $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) darauf, jeweils eine Molybdän(III)-Stufe mit zufriedenstellender Reinheit und Ausbeute zu erhalten. Für eine genauere Einordnung des Reaktionsverhaltens der tripodalen Liganden **9**, **10** und **11** mit den Präkursoren $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**82**), Br (**83**) oder I (**84**)) müssten zukünftig noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Hierbei könnten beispielsweise die Reaktionszeiten, das Lösungsmittel oder die Reaktionstemperatur variiert werden.

5.3. Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden

Die Molybdän(III)-Komplexe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**), $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) sowie $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**), die im vorherigen Kapitel 5.2 beschrieben wurden, wurden mittels Natriumamalgam und der Verwendung eines zweizähligen Coliganden (Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **13**) oder Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm **14**)) zur Darstellung von Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen reduziert. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

5.3.1. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**)

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) wurde ausgehend von der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) mittels Natriumamalgamreduktion und dem Einsatz des Coliganden dppm (**13**) erhalten (Abb. 5.21), jedoch nicht in reiner Form. Die Charakterisierung des Produktes und der entstandenen Nebenprodukte erfolgte mittels IR- und NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse sowie durch die Aufnahme von ESI-Massenspektren.

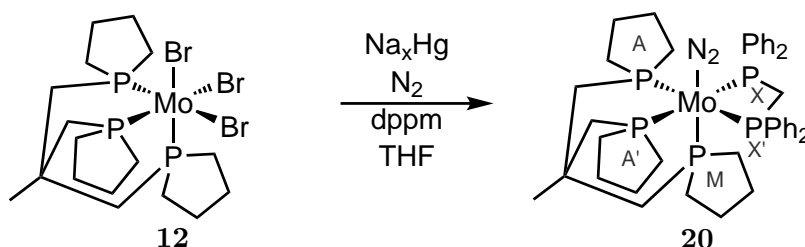


Abb. 5.21.: Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in Anwesenheit des Coliganden dppm (**13**).

NMR-spektroskopische Untersuchung

Im Folgenden wird das ^{31}P -NMR-Spektrum des reinsten Produktes (vgl. 2. Synthese, s. u.), welches durch die Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) erhalten wurde, vorgestellt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Struktur zu erkennen (Abb. 5.22). Dies belegt, dass sich der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) gebildet hat. Bei solch einer Struktur ist das Spektrum in drei Subspektren, den AA' -, XX' - und M -Teil, unterteilt. Das AA' - und das XX' -Subspektrum bilden ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem, wobei jede Linie zusätzlich durch die Kopplung mit dem M -Kern aufgespalten wird.^[385–387] Der AA' -Teil ist im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 36.7 ppm bis 35.3 ppm lokalisiert und kann hier den *äquatorialen* Phosphorliganden-

ren zugeordnet werden (Abb. 5.22, petrol markiert). Bei einer chemischen von 32.1 ppm bis 31.4 ppm tritt das M-Signal auf, welches vom *axialen* Phospholandonor hervorgerufen wird (Abb. 5.22, pink markiert). Die *äquatorial* koordinierenden Diphenylphosphindonoren des Coliganden dppm (**13**) können dem XX'-Signal bei 13.3 ppm bis 12.0 ppm zugeordnet werden (Abb. 5.22, orange markiert).

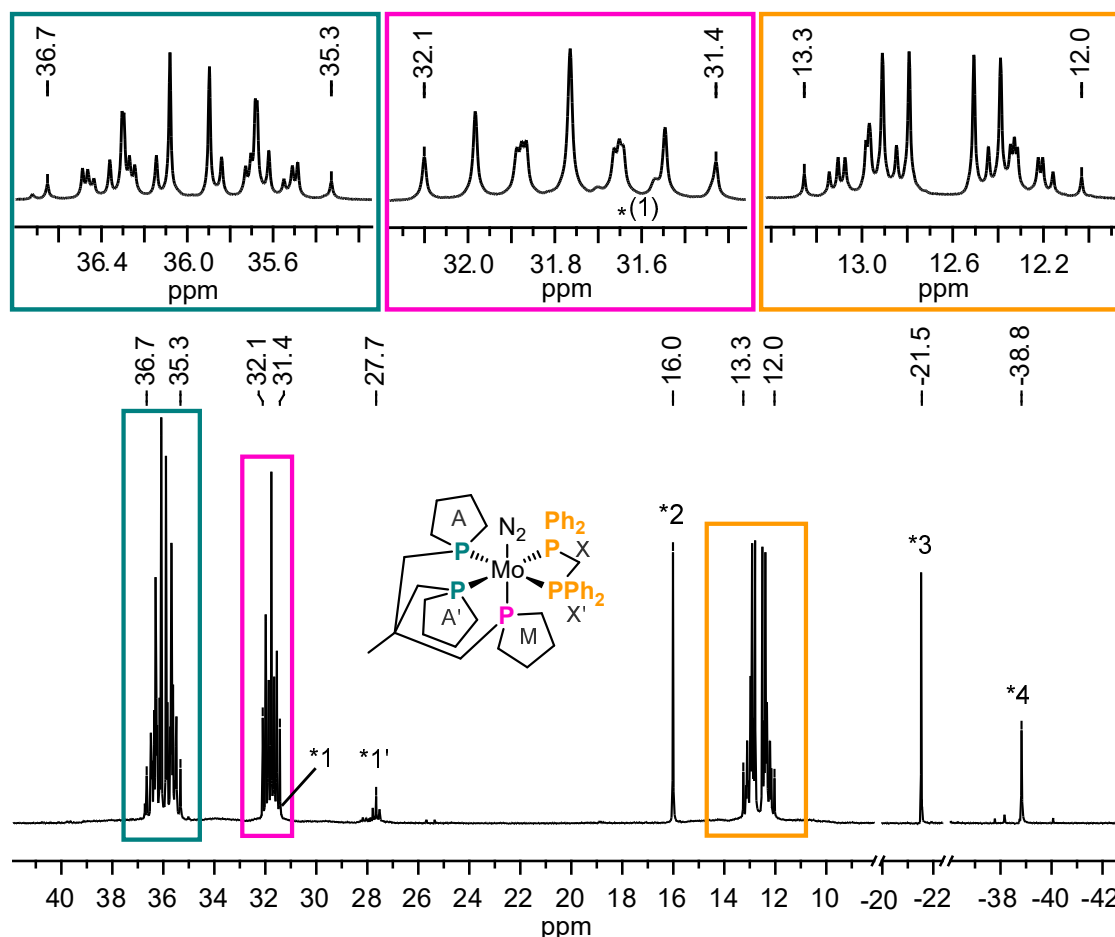


Abb. 5.22.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des reinsten Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) gemessen in $\text{THF-}d_8$ (2. Synthese), wobei als Hauptprodukt der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) entstand.

Für gewöhnlich besteht das M-Signal aus neun Linien mit einer Signalstruktur eines Triplets von Triplets und die Kopplungskonstanten $^2J_{AM}$ und $^2J_{A'M}$ sowie $^2J_{XM}$ und $^2J_{X'M}$, die jeweils identische Werte annehmen sollten, können direkt abgelesen werden. Die weiteren $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten werden durch die Simulation des AA'XX'M-Spektrums nach H. GÜNTHER^[386,387] mit einem Spinsimulationsprogramm ermittelt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist allerdings zu erkennen, dass das M-Signal mehr als die erwarteten neun Linien aufweist (Abb. 5.22 Vergrößerung, pink markiert). Der M-Teil des Signalsets konnte lediglich simuliert werden, wenn sich die Kopplungskonstanten $^2J_{AM}$ und $^2J_{A'M}$ um 1.1 Hz sowie $^2J_{XM}$ und $^2J_{X'M}$ um mindestens einen Betrag von

1.8 Hz unterscheiden. Die Simulation der AA'- und XX'-Subspektren gelang hingegen nicht, sodass die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten des Molybdän-Distickstoff-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) nicht bestimmt werden konnten. Sowohl Konformationsunterschiede der Phospholanringe innerhalb eines Komplexes als auch das Vorliegen mehrerer Konformere des Komplexes **20** in der NMR-Lösung können zu einer Verbreiterung und Überlagerung von Signalen führen und somit dafür verantwortlich sein, sodass die Simulation des AA'XX'-M-Spektrums nicht möglich ist.

Zudem sind im ^{31}P -NMR-Spektrum noch weitere Signale zu erkennen (Abb. 5.22, *1 - *4). Die zugehörigen Nebenprodukte konnten trotz unterschiedlicher Synthesedurchführungen und Aufreinigungsmethoden nicht abgetrennt werden (s. u.). Die Zuordnung der Nebenprodukte, verschiedene Synthesedurchführungen, Aufreinigungsvarianten und die erhaltenen Resultate werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

1. Synthese:

In der ersten Synthese wurde der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) und der Coligand **dppm** (**13**) mit THF versetzt. Hierbei löste sich der Coligand **dppm** (**13**) im THF, wohingegen der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) suspendiert vorlag. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Spritze zum Natriumamalgam gegeben. Durch die Verwendung einer Spritze konnte der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Gegensatz zum löslichen Coliganden **dppm** (**13**) erst durch die wiederholte Aufnahme in THF vollständig überführt werden. Daraus resultiert, dass am Anfang der Hinzugabe der Edukte **13** und **12** zum Natriumamalgam der Coligand **dppm** (**13**) in höherer Konzentration vorlag. Nachdem die Reaktionslösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss vom Natriumamalgam abgetrennt wurde, wurde das Filtrat im N_2 -Strom eingeeengt und über neutrales Alox filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel, wiederum im N_2 -Strom, entfernt. Da sich bei der Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (**34**) gezeigt hatte, dass der Molybdän-Distickstoff-Komplex **34** empfindlich gegenüber Vakuum ist (vgl. Kapitel 4.3.1), wurde bei der Aufarbeitung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) das Lösungsmittel anfänglich im N_2 -Strom entfernt. Der resultierende rote, viskose Rückstand wurde NMR- und IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 5.23 a und Abb. 5.26 a). Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Rückstandes weist neben der Produktsignale für den Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) eine Vielzahl von weiteren Signalen auf (Abb. 5.23 a, *1 - *6).

Zur Abtrennung der Nebenprodukte wurde der Rückstand erneut in wenig THF aufgenommen und zur Fällung des Produktes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) mit Methanol versetzt. Nachdem der entstandene rote Feststoff abfiltriert wurde, wurde das Produkt im Vakuum getrocknet. Dabei ergab sich, dass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) stabil gegenüber Vakuum ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung (Abb. 5.23, ^{31}P -NMR-Spektrum b) zeigte, dass durch die Fällung mit Metha-

mol eine Aufreinigung des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) erfolgte (vgl. Abb. 5.23, ^{31}P -NMR-Spektren a und b). Der Anteil an unkoordinierten Coliganden dppm (**13**), der dem Singulett *3 ($\delta = -21.6$ ppm) zugeordnet werden kann,^[388] und an unkoordinierten Liganden trpd-3pln (**9**), welcher das Singulett *6 hervorruft, konnte stark reduziert werden. Die Intensität der Signale *1, *1', *4 und *5 nahm, im Gegensatz zum Signal *2, ebenfalls merklich ab.

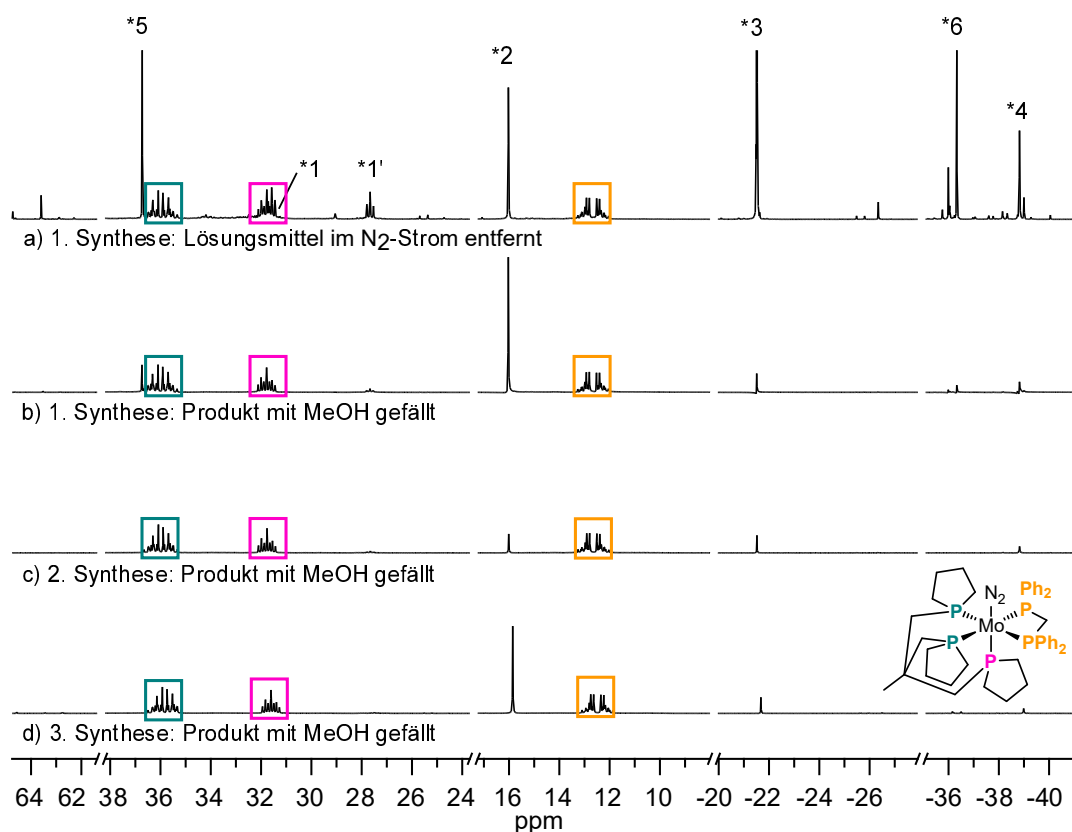


Abb. 5.23.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektren der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) unter Verwendung des Coliganden dppm (**13**) von unterschiedlichen Syntheseversuchen gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Die Messung eines ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrums ergab, dass das Singulett *2, welches mittels der Fällung mit Methanol nicht minimiert werden konnte, durch einen Komplex hervorgerufen wird, der als Phosphinliganden lediglich dppm (**13**) enthält. Hierfür kommen sowohl der Bis(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})_2]$ (**141**) als auch der Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) mit einer reinen Phosphinumgebung in Frage. Durch die Aufnahme eines ESI-Massenspektrums wurde ein Masse-zu-Ladungsverhältnis $m/z = 1250.26$ bestimmt, welches dem des Komplexes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) entspricht. Dieser Komplex wurde bereits von ANKER *et al.* synthetisiert.^[362] Allerdings erfolgte die Charakterisierung des Komplexes **91** lediglich mittels Elementaranalyse. Deshalb wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) nach der Vorschrift von ANKER *et al.*^[362], ausgehend von dem Präkursor $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**82**) und dem Liganden dppm (**13**), jedoch mittels Natriuma-

malgamreduktion, synthetisiert sowie NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.^[317] Im entsprechenden ³¹P-NMR-Spektrum war lediglich ein Singulett bei 15.9 ppm, was ebenfalls der chemischen Verschiebung des Signals *2 in Abbildung 5.23 entspricht, sowie ein Singulett bei -21.6 ppm für den unkoordinierten Liganden dppm (**13**) zu erkennen.^[317] Außerdem konnten im IR-Spektrum keine Banden für NN-Streckschwingungsfrequenzen nachgewiesen werden, sodass die Bildung des Komplexes [Mo(dppm)₃] (**91**) bestätigt wurde und dieser Komplex dem Signal *2 in Abbildung 5.23 zugeordnet werden kann. Die vermehrte Bildung des Komplexes **91** beruht vermutlich darauf, dass der Coligand dppm (**13**) anfänglich bei der Hinzugabe zum Natriumamalgam in höherer Konzentration als die Molybdän(III)-Vorstufe [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) vorlag (s. o.).

Bei dem Nebenprodukt, welches das Singulett *5 hervorruft, handelt es sich wahrscheinlich um den homoleptischen Komplex [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**), da sich im ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Spektrum lediglich Kopplungen zu aliphatischen Protonen zeigen. Zudem entstand der Komplex **38** ebenfalls bei der Natriumamalgamreduktion von [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) sowie dem Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) und konnte mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden (vgl. Kapitel 5.3.2).

2. Synthese:

Um die Konzentrationsunterschiede der Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) und des Coliganden dppm (**13**) bei der Hinzugabe zum Natriumamalgam so gering wie möglich zu halten, wurde in der zweiten Synthese [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) und dppm (**13**) in THF aufgenommen, zügig über eine Glasbrücke zum Natriumamalgam gegeben und zur vollständigen Hinzugabe aller Edukte noch einmal mit THF nachgespült. Nachdem für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung vom Natriumamalgam abgetrennt wurde, wurde das Filtrat über neutrales Alox filtriert und zur Fällung des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) im Anschluss wieder mit Methanol versetzt. Das ausgefällte und gewaschene Produkt zeigte im ³¹P-NMR-Spektrum (Abb. 5.22, 5.23 c) im Vergleich zum ausgefällten Produkt der ersten Synthese (Abb. 5.23 b) lediglich eine geringe Menge an Nebenprodukten. Der Anteil des Komplexes [Mo(dppm)₃] (**91**, *2) (Abb. 5.22, 5.23 c) wurde merklich reduziert und das Nebenprodukt [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**, *5) (Abb. 5.22, 5.23 c) wurde nicht mehr nachgewiesen. Des Weiteren sind im ³¹P-NMR-Spektrum noch mit sehr geringer Intensität die Signale *1 sowie *1' zu erkennen (Abb. 5.22, 5.23 c). Das Signal *1 wird indes vom M-Signal des Hauptproduktes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) überlagert, sodass die Signalstruktur von *1 nicht erkennbar ist. Bei der ersten Synthese nahm die Intensität dieser Signale durch die Fällung und das Waschen mit Methanol ab (vgl. Abb. 5.23 a und b). Um die Signalstruktur von *1 zu identifizieren, wurde deswegen in der zweiten Synthese das Filtrat des ausgefällten und mit Methanol gewaschenen Produktes ebenfalls NMR- und IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 5.24 oben, Abb. 5.25 oben).

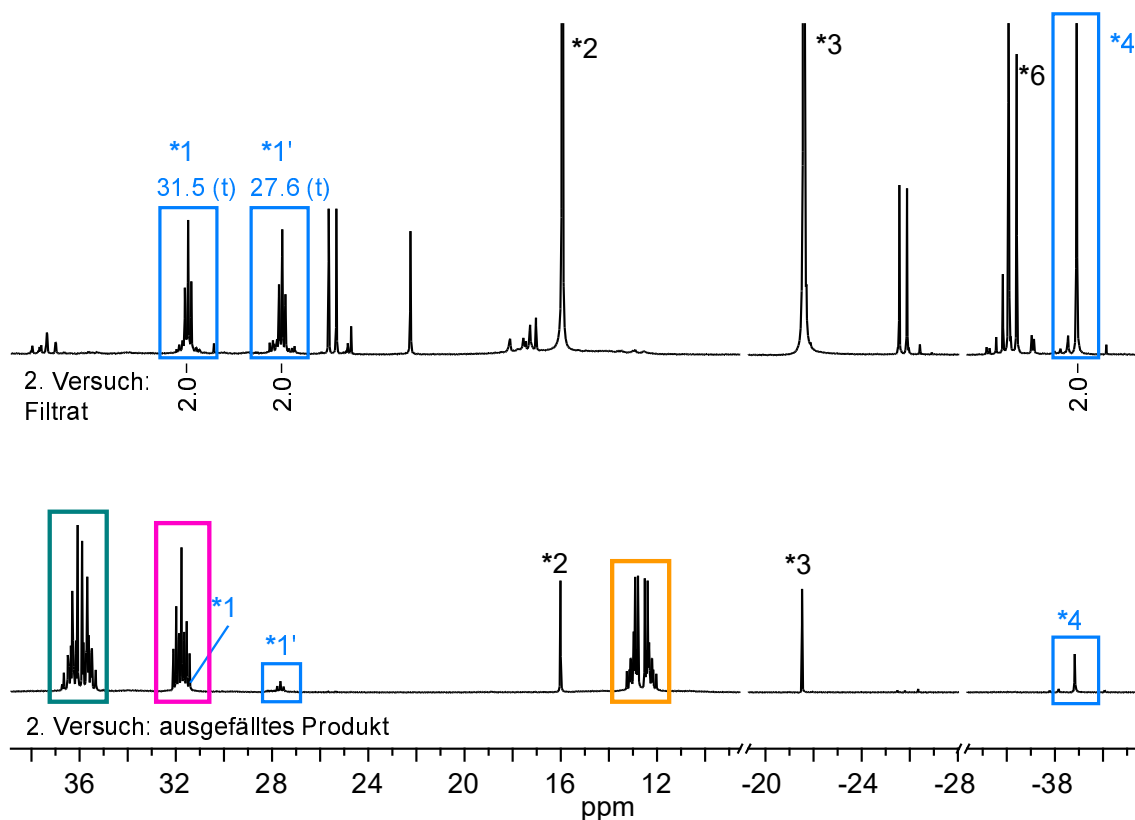


Abb. 5.24.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektren der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) (2. Synthese) - Vergleich des mit Methanol gefällten Produktes (unten) und des entsprechenden Filtrats (oben) jeweils gemessen in $\text{THF-}d_8$. Hierbei sind Signale *2 und *3 im oberen Spektrum für eine bessere Darstellung der restlichen Signale in ihrer Höhe nicht komplett abgebildet.

Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums des Filtrats (Abb. 5.24 oben) konnten der Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**, *2), in größeren Mengen der unkoordinierte Coligand dppm (**13**, *3) und zu einem geringen Anteil der unkoordinierte Ligand trpd-3pln (**9**, *6) nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind im ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats (Abb. 5.24 oben) weitere Signale, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten, und die Signale *1, *1' sowie *4 zu erkennen. Es zeigte sich, dass es sich bei der Signalstruktur von *1 sowie *1' jeweils um ein „Triplet“ (*1: $\delta = 31.5 \text{ ppm}$, $J_{PP} = 21.5 \text{ Hz}$ und *1': $\delta = 27.6 \text{ ppm}$, $J_{PP} = 21.5 \text{ Hz}$) handelt. Das $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum legt obendrein eine Kopplung zwischen den ^{31}P -Kernen, die diese Signale hervorrufen, dar. Solch eine Signalstruktur kann durch ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem hervorgerufen werden, wie es auch für *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexe bekannt ist.^[389] Im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum ist zudem ausschließlich eine Kopplung des ^{31}P -Kerns zu aliphatischen Protonen zu beobachten. Folglich handelt es sich bei dem Produkt, welches die Signale *1 und *1' im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.22, 5.23, 5.24) hervorruft, um den *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**). Die unkoordinierten Phospholanonoren der beiden tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) dieses Komplexes **142** führen wahrschein-

lich das Signal *4 herbei. Dafür spricht die chemische Verschiebung von -38.9 ppm sowie das Integralverhältnis von 2:2:2 der Signale *1, *1' und *4, welches nach der Fällung mit Methanol erhalten blieb (vgl. Abb. 5.24 oben und unten). Das Vorliegen eines *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes konnte durch das IR-Spektrums des Filtrats der zweiten Synthese (Abb. 5.25, oben) bestätigt werden.

3. Synthese:

Um die Bildung des Nebenproduktes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) (Abb. 5.23, *2), welches durch die Fällung mit Methanol nur zu einem geringen Anteil abgetrennt werden konnte, zu verhindern, wurde bei der dritten Synthese zuerst eine Suspension des Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in THF zum Natriumamalgam gegeben. Erst im Anschluss erfolgte die Hinzugabe des Coliganden dppm (**13**). Nachdem das Reaktionsgemisch für 38 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte die Aufreinigung analog zur zweiten Synthese (s. o.). Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung (Abb. 5.23 d) ergab, dass das Nebenprodukt $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**, *2) im Vergleich zur zweiten Synthese, entgegen der Erwartung, wieder in einer größeren Menge vorlag (vgl. Abb. 5.23 c und d). Eine Erklärung dafür könnte sein, dass vor der Hinzugabe des Coliganden dppm (**13**) die Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) bereits mittels Natriumamalgam reduziert wurde, wobei vermutlich labile Komplexe entstanden. Die nachfolgende Hinzugabe des Coliganden dppm (**13**) führte dann sowohl zur Bildung von stabileren Komplexen wie $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) als auch zum Nebenprodukt $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**, *2) (Abb. 5.23, d). Obwohl das Filtrat dieser Synthese nicht untersucht wurde, wird davon ausgegangen, dass der Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) ebenfalls in größeren Mengen entstanden ist, da die dazugehörigen Signale *1, *1' sowie *4, wenn auch zu einem sehr geringen Anteil, im ^{31}P -NMR-Spektrum des ausgefällten Produktes zu erkennen sind (Abb. 5.23 d).

Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Untersuchung

Durch die Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) konnte der gewünschte Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) synthetisiert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab jedoch, dass die Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) durch die Bildung von Nebenprodukten begleitet wurde, die trotz der Variation der Synthesebedingungen und der Aufarbeitungsmethoden nicht gänzlich verhindert werden konnte. Insgesamt wurden die Nebenprodukte *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) (Abb. 5.23, *1, *1', *4), $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) (Abb. 5.23, *2) und $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) (Abb. 5.23, *5) nachgewiesen, wobei die zweite Synthese zum reinsten Produkt führte (s. o., vgl. Abb. 5.23 a - d und 5.24). Durch die gleichzeitige Hinzugabe der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) und des Coliganden dppm (**13**) über eine Glasbrücke konnte

die Bildung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) (Abb. 5.23, *5) vermieden werden. Außerdem wurde die Bildung des Nebenproduktes $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) (Abb. 5.23, *2) erheblich reduziert, sodass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) und das Nebenprodukt $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**), (Abb. 5.23, *2) im Verhältnis von 36:1 vorlagen. Hingegen lag dieses Verhältnis bei der ersten und dritten Synthese bei 5:1 beziehungsweise 7:1. Die Fällung und das Waschen des Produktes mit Methanol hatte zudem zur Folge, dass das Nebenprodukt $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) (Abb. 5.23, *1, *1', *4) bis auf einen geringen Anteil abgetrennt werden konnte. Bedauerlicherweise betrug die Ausbeute des ausgefällten Produktes der zweiten Synthese lediglich 7%. In der dritten Synthese konnte die Ausbeute zwar auf 19%, vermutlich aufgrund der längeren Reaktionszeit, erhöht werden, aber das Nebenprodukt $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) (Abb. 5.23 d, *2) lag hierbei wiederum in erhöhter Konzentration vor (s.o.).

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

In der Abbildung 5.25 sind das IR- und Raman-Spektrum des ausgefällten Produktes sowie das IR-Spektrum des Filtrats der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) (2. Synthese) zur Darstellung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) gezeigt.

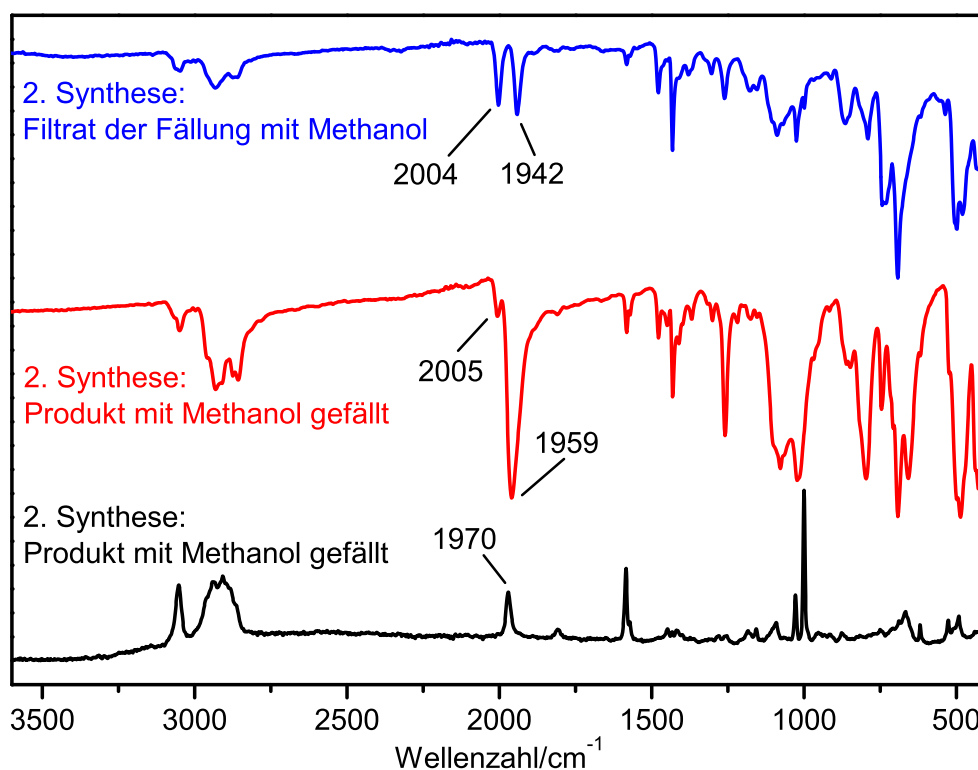


Abb. 5.25.: Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) bei Verwendung von dppm (**13**) als Coliganden (2. Synthese): IR-Spektrum des Filtrats der Fällung mit Methanol (blau), IR- (rot) und Raman-Spektrum (schwarz) des Produktes, welches mit Methanol gefällt wurde.

Die zwei Banden mit ähnlichen Intensitäten bei einer Wellenzahl von 2004 cm^{-1} und 1942 cm^{-1} im IR-Spektrum des Filtrats (Abb. 5.25, blau) bestätigen die Bildung des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) als Nebenprodukt (vgl. NMR-spektroskopische Untersuchung, Abb. 5.24; *1, *1' und *4), da das *cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)_2$ -Fragment eines *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes eine C_{2v} -Symmetrie aufweist. Aufgrund dessen ist sowohl die symmetrische (A_1) als auch die asymmetrische NN-Streckschwingung (B_1) IR-aktiv.

Das IR-Spektrum des ausgefällten Produktes zeigt im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz eine schwache Bande bei 2005 cm^{-1} und eine intensive sowie breite Bande bei 1959 cm^{-1} (Abb. 5.25, rot). Der Vergleich des IR-Spektrums des ausgefällten Produktes (Abb. 5.25, rot) mit dem IR-Spektrum des Filtrats (Abb. 5.25, blau) verdeutlicht, dass die Bande bei 2005 cm^{-1} der symmetrischen NN-Streckschwingung des Nebenproduktes $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) entspricht. Die intensive Bande bei 1959 cm^{-1} korrespondiert mit der NN-Streckschwingung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), die die asymmetrische NN-Streckschwingungsbande des Nebenproduktes $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) überlagert. Im entsprechenden Bereich des Raman-Spektrums ist die Bande der NN-Streckschwingung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) indes bei einer Wellenzahl von 1970 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 5.25, schwarz). Aufgrund der Einkristallstrukturdaten des Komplexes **20** (s. u.) wird die Differenz von 11 cm^{-1} zwischen den NN-Streckschwingungsfrequenzen des IR- und des Raman-Spektrums (vgl. Abb. 5.25, rot und schwarz) auf das Vorliegen von Isomeren im Festkörper, die unterschiedliche Bindungslängen und -winkel aufweisen, zurückgeführt. Dies erklärt obendrein die Breite der NN-Streckschwingungsbanden im IR- (Abb. 5.25, rot) und im Raman-Spektrum (Abb. 5.25, schwarz).

Die Zuordnung der Bande bei 2005 cm^{-1} zu dem Nebenprodukt $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) wird durch den Vergleich der IR-Spektren aller Natriumamalgamreduktionen zur Darstellung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (1. bis 3. Synthese) bestätigt (Abb. 5.26). In den zugehörigen IR-Spektren ist zu erkennen, dass die Intensität der NN-Streckschwingungsbande bei 2003 cm^{-1} des nicht ausgefällten Produktes der ersten Synthese (Abb. 5.26 a, dunkelgrün), verglichen mit der entsprechenden Bande des ausgefällten Produktes der ersten Synthese ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2005\text{ cm}^{-1}$, Abb. 5.26 b, hellgrün), bedeutend abnimmt. Dies spiegelt die Abnahme des Nebenproduktes $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**), die bereits in den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren (Abb. 5.23 a und b; *1, *1', *4) zu erkennen war, wider. Die weitere Reduktion der Intensität dieser NN-Streckschwingungsbande in den IR-Spektren des ausgefällten Produktes der zweiten (Abb. 5.26 c, rot) und der dritten Synthese (Abb. 5.26 d, blau) steht im Einklang mit der minimierten Bildung des Nebenproduktes $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**), die in den ^{31}P -NMR-Spektren (Abb. 5.23 a - b; *1, *1',

*4) ersichtlich ist.

Außerdem hebt der Vergleich der IR-Spektren der ersten bis dritten Synthese die Variation der jeweiligen NN-Streckschwingungsfrequenz des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) im Bereich von 1956 cm^{-1} bis 1966 cm^{-1} hervor, die durch das Vorliegen von isomeren Formen des Komplexes **20** und der daraus resultierenden breiten Bandenform zu erklären ist. Die zusätzliche Schulter bei 1945 cm^{-1} im IR-Spektrum des nicht ausgefällten Produktes der ersten Synthese (Abb. 5.26 a, dunkelgrün) resultiert aus dem größeren Anteil des Nebenproduktes $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) und es liegt eine Überlagerung mit der NN-Streckschwingungsbande des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) vor.

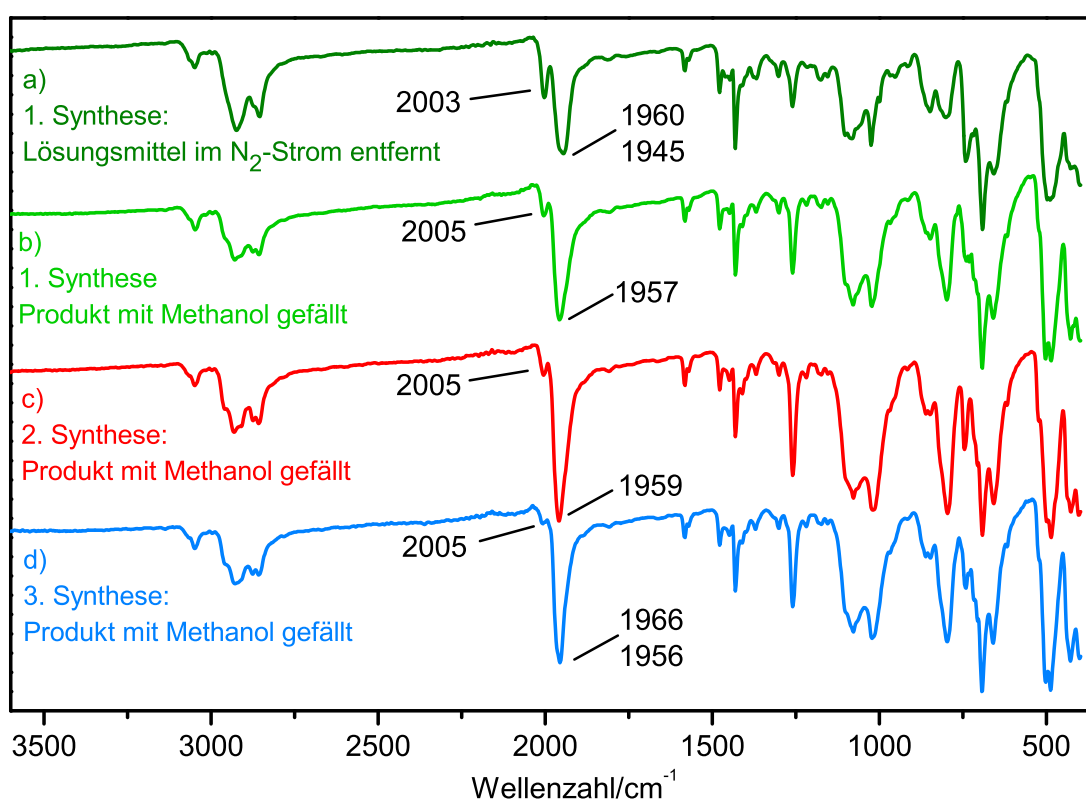


Abb. 5.26.: Vergleich der IR-Spektren der Produkte, die bei unterschiedlichen Syntheseversuchen der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden **dppm** (**13**) erhalten wurden.

Einordnung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) in Bezug auf die Aktivierung des N₂-Liganden

Gleichwohl der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) nicht in reiner Form erhalten wurde, ist es interessant, diesen neu synthetisierten Komplex in Bezug auf die Aktivierung des N₂-Liganden einzuordnen. Dazu wird der Komplex **20** mit den vier im Arbeitskreis TUCZEK synthetisierten, molybdänbasierten Mono(distickstoff)-Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**107**)^[99,289], $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdepme})(\text{dppm})]$ (**110**)^[196], $[\text{Mo}(\text{N}_2)-(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**109**)^[97,292] und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdmpme})(\text{dppm})]$ (**121**)^[196], die ebenfalls al-

le tripodale Phosphinliganden mit drei gleichen Phosphindonoren und den Coliganden dppm (**13**) enthalten, verglichen. Dabei enthalten die Liganden die folgenden Phosphindonoren: PPh₂- (tdppme (**112**)), PEt₂- (tdepme (**122**)) und PMe₂-Gruppen (SiP₃ (**120**)) sowie tdmppme (**123**)).

Während die tripodalen Liganden tdppme (**112**), tdepme (**122**) und tdmppme (**123**), wie der tripodale Ligand trpd-3pln (**9**), ein Neopentylrückgrat besitzen, weist der Ligand SiP₃ (**120**) ein vergleichbares Silicium-zentriertes Rückgrat auf. Aufgrund des ähnlichen Strukturmotivs der tripodalen Liganden und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) bieten diese Mono(distickstoff)-Komplexe eine gute Vergleichbarkeit. Die Mono(distickstoff)-Komplexe **121**, **107**, **109** und **110** wurden bereits in der Einleitung des Kapitels 5 vorgestellt, sind aber noch einmal in Abb. 5.27 zusammen mit dem Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) nach aufsteigender Aktivierung des N₂-Liganden dargestellt.

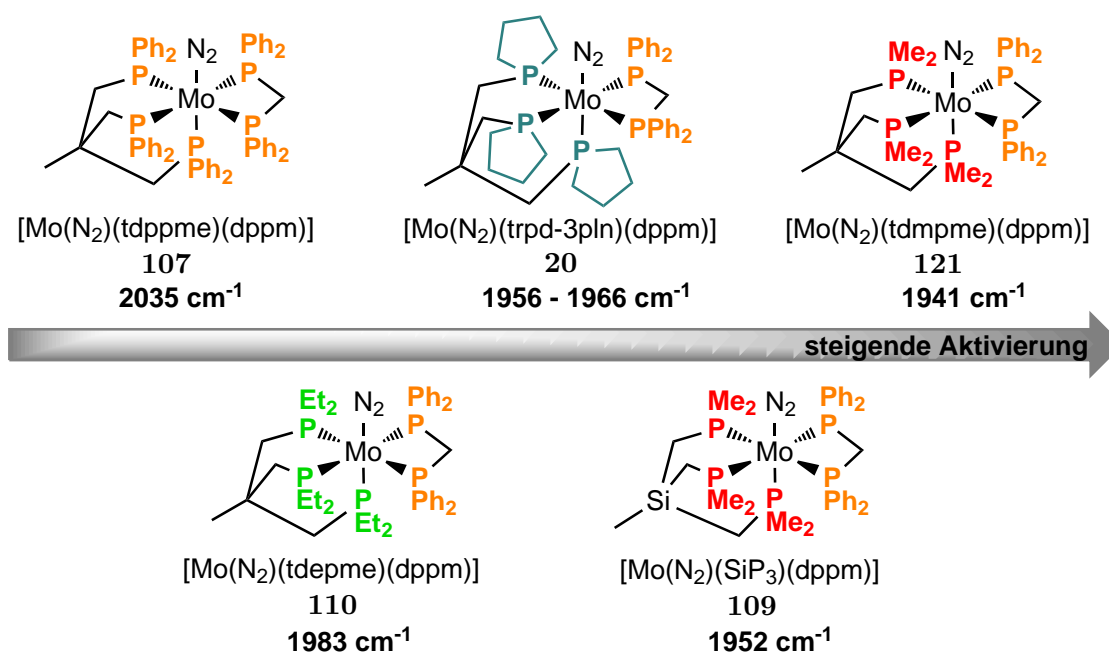


Abb. 5.27.: Übersicht von Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen, die einen tripodalen Phosphinliganden mit drei gleichen Phosphindonoren und den Coliganden dppm (**13**) enthalten sowie im Arbeitskreis TUCZEK synthetisiert wurden.^[97,99,196,289,292]

Der Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) weist mit einer NN-Streckschwingungsfrequenz von 1956 cm⁻¹ bis 1966 cm⁻¹ eine bessere N₂-Aktivierung als die beiden Mono(distickstoff)-Komplexe [Mo(N₂)(tdppme)(dppm)] (**107**) mit $\tilde{\nu}_{NN} = 2035 \text{ cm}^{-1}$ ^[99,289] und [Mo(N₂)(tdepme)(dppm)] (**110**) mit $\tilde{\nu}_{NN} = 1983 \text{ cm}^{-1}$ ^[196] auf. Infolge der besseren Aktivierung des N₂-Liganden im Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) als im Komplex [Mo(N₂)(tdepme)(dppm)] (**110**), die sich in einer 17 - 27 cm⁻¹ geringeren NN-Streckschwingungsfrequenz äußert, wird davon ausgegangen, dass sich Phospholandonoren für die Anwendung in der synthetischen Stick-

stoffixierung besser eignen als Diethylphosphindonoren. Die N_2 -Liganden in den beiden Komplexen $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ (**109**) mit $\tilde{\nu}_{NN} = 1952\text{ cm}^{-1}$ ^[97,292] und $[Mo(N_2)(tdmpme)(dppm)]$ (**121**) mit $\tilde{\nu}_{NN} = 1941\text{ cm}^{-1}$ ^[196], bei denen die tripodalen Liganden Dimethylphosphindonoren enthalten, sind allerdings noch besser aktiviert als im Komplex $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**). Die Phospholanonoren birgen aber gegenüber der Dimethylphosphanylgruppen den Vorteil einer verbesserten sterischen Abschirmung des Metallzentrums und des N_2 -Liganden. Dies konnte anhand von Einkristallstrukturdaten belegt werden (s. u.). Durch den Vergleich all dieser Komplexe (Abb. 5.27) ist ersichtlich, dass nicht nur die Anzahl der Alkylphosphine in einem Distickstoff-Komplex für die Aktivierung des N_2 -Liganden entscheidend ist, wie es H. BRODA beschrieb,^[194,292] sondern auch die Art und der sterische Anspruch der Alkylphosphine.

Einkristallstrukturanalyse

Die langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**) (Produkt der zweiten Synthese) in THF-*d*₈ führte zur Bildung von Einkristallen, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Durch die Einkristallstrukturanalyse wurde ermittelt, dass der Komplex $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ kristallisiert. Die Kristallstruktur zeigt zwei kristallographisch unabhängige, verzerrt oktaedrische Mono(distickstoff)-Komplexe der Zusammensetzung $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**), die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln unterscheiden (Abb. 5.28, Tab. 5.1, Tab. 5.2). Hierbei liegen alle Phospholanringe in der Briefumschlagkonformation vor (vgl. Kapitel 3.2).

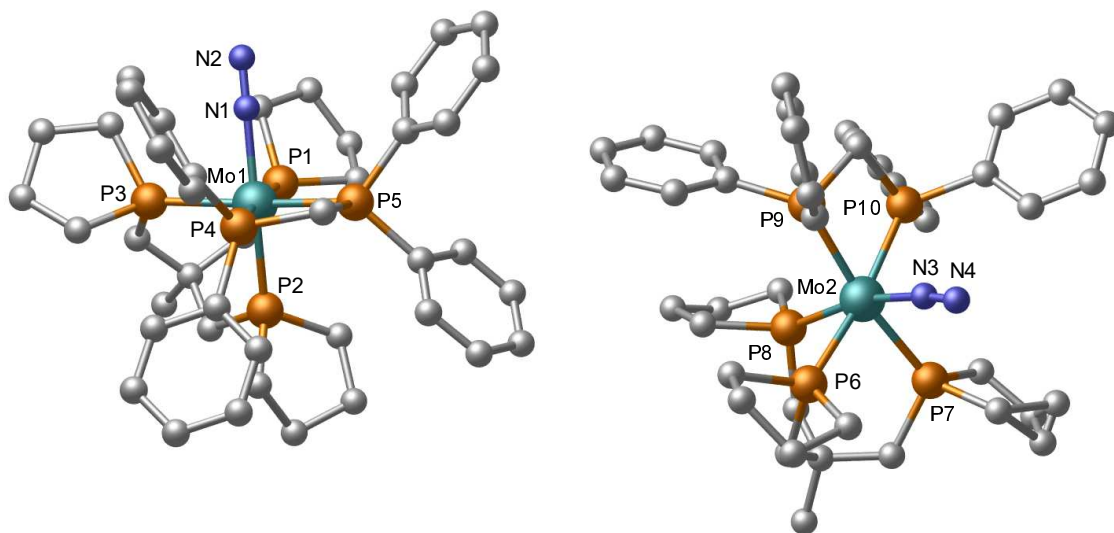


Abb. 5.28.: Kristallographisch unabhängige Einheiten der Kristallstruktur des Komplexes $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**). Die Kristallstruktur enthält zu 5% Bromid, welches anstelle des N_2 -Liganden koordiniert. Für eine bessere Übersicht sind die Bromid- sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die ORTEP Plots befinden sich im Anhang (A.2 und A.3).

Des Weiteren enthält der Kristall noch eine 5%ige Verunreinigung durch Bromid, die darauf zurückgeführt wird, dass zu einem geringen Anteil der Komplex $[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**) vorliegt, bei dem, verglichen mit dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), anstelle des N_2 -Liganden ein Bromido-Ligand koordiniert. Im Komplex $[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**) weist das Molybdänzentrum eine Oxidationsstufe von +I auf, sodass dieser d_5 -Komplex **143** paramagnetisch und somit NMR-spektroskopisch schwer nachweisbar ist. Durch das Vorliegen dieses Komplexes $[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**), welcher durch eine unvollständige Natriumamalgamreduktion entsteht, resultiert eine Unordnung im Kristall, die womöglich dazu führt, dass die NN-Bindungslängen verfälscht werden.

Die Koordination von Distickstoff an ein Übergangsmetallzentrum aktiviert die N_2 -Bindung, was in der Regel mit einer Verlängerung des NN-Bindungsabstandes, welcher im molekularen Distickstoff $1.098 \text{ \AA}^{[5]}$ beträgt, einhergeht. Dementgegen wurden für die beiden in der Kristallstruktur enthaltenen Mono(distickstoff)-Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) kürzere NN-Bindungslängen ermittelt. Bereits in früheren Arbeiten ergaben Einkristallstrukturanalysen von Mono(distickstoff)-Komplexen zu kurze NN-Bindungslängen (vgl. Tab. 5.1).^[94,96–100,289,291,292] Neben Messungenauigkeiten könnten Verunreinigungen in den Kristallen analog zum Bromido-Komplex $[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**), die zu einer Unordnung in der Kristallstruktur führen, eine Erklärung für diese zu kurzen NN-Bindungslängen sein. Der N(1)-N(2)-Abstand des einen Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) beträgt 1.074 \AA , wohingegen die N(3)-N(4)-Bindung des anderen Mono(distickstoff)-Komplexes einen Abstand von 1.059 \AA aufweist. Diese leicht voneinander abweichenden NN-Bindungslängen werden auf geringe strukturelle Unterschiede der beiden Komplexe zurückgeführt.^[4] Darüber hinaus können die geringen Unterschiede der NN-Bindungslängen eine Erklärung für die breite NN-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1956 \text{ cm}^{-1}$ bis 1966 cm^{-1} , vgl. Abb. 5.26) sein.

Im Folgenden werden die Metall-Ligand-Bindungslängen Mo-P_{ax} , $\text{Mo-P}_{\text{äq}}$ und Mo-N der beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten der Kristallstruktur des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) mit den jeweiligen Abständen der drei literaturbekannten Mono(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**108**)^[99,289], $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**109**)^[97,292] und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**42**)^[123,196], die ebenfalls eine Pentaphosphinumgebung besitzen und für die Einkristallstrukturdaten vorliegen, verglichen (Tab. 5.1). Hierbei sind direkte Rückschlüsse von Metall-Ligand-Bindungslängen auf Bindungsstärken und elektronische Eigenschaften der Phosphindonoren, wie σ -Donor- oder π -Akzeptorfähigkeit, kritisch zu bewerten, da die Bindungslängen auch durch sterische Effekte der Liganden beeinflusst werden. Zudem kann sich die unterschiedliche Zähigkeit der Liganden auf die Metall-Ligand-Bindungslängen auswirken (zweizähig:

dppm (**13**), dmpm (**14**); dreizählig: trpd-3pln (**9**), tdppme (**112**), SiP₃ (**120**); fünfzählig: P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**)).

Im Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) beträgt der Mo-P_{ax}-Abstand 2.430 Å beziehungsweise 2.428 Å und ist damit, verglichen mit den Mo-P_{ax}-Bindungslängen der Komplexe [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) sowie [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**), kürzer und im Vergleich zum Mo-P_{ax}-Bindungsabstand von [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) länger (Tab. 5.1). Dies steht im Gegensatz zu einer rein elektronischen Betrachtung der Mo-P_{ax}-Bindungslänge. Dabei würde aufgrund der besseren π-Akzeptorfähigkeit eines Diphenylphosphindonors, verglichen mit einem Dialkylphosphindonor, für den *axial* koordinierenden Diphenylphosphindonor des Liganden tdppme (**112**) ein kürzerer Mo-P_{ax}-Bindungsabstand als für den *axial* koordinierenden Phospholandonor des Liganden trpd-3pln (**9**) erwartet werden.^[4]

Tab. 5.1.: Vergleich der Bindungslängen [Å] verschiedener Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexe, die im Arbeitskreis TUCZEK synthetisiert wurden.

Komplex	[Mo(N ₂)(trpd-3pln)(dppm)](20)		[Mo(N ₂)(tdppme)-(dmpm)](108) ^[99,289]	[Mo(N ₂)(SiP ₃)-(dppm)](109) ^[97,292]	[Mo(N ₂)(P ₂ ^{Me} PP ₂ ^{Ph})](42) ^[123,196]
N-N	1.074(8)	1.059(12)	1.069(8)	0.938(4)	1.099(5)
Mo-N	2.048(9)	2.055(9)	2.066(6)	2.099(3)	2.033(5)
Mo-P _{ax}	2.4298(9)	2.4276(9)	2.4454(16)	2.4741(7)	2.3868(12)
Mo-P _{äq}	2.4069(9)	2.4042(9)	2.3986(16)	2.4236(6)	2.4433(14)
(trpd/P ₂ ^{Me})	2.4136(8)	2.4053(9)	2.4363(15)	2.4443(6)	2.4440(13)
Mo-P _{äq} (Co-	2.4372(9)	2.4333(8)	2.5033(16)	2.42938(6)	2.4518(13)
ligand/P ₂ ^{Ph})	2.4377(9)	2.4359(8)	2.5101(16)	2.4596(6)	2.4536(13)

In den Komplexen [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) wurde als Coligand dppm (**13**), dessen Diphenylphosphindonoren *äquatorial* an das Molybdänzentrum koordinieren, eingesetzt. Der tridentate Teil des PentaPod-Liganden P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**) im Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) enthält ebenfalls zwei *äquatorial* koordinierende Diphenylphosphindonoren (P₂^{Ph}). Ein Vergleich der Mo-P_{äq}-Bindungslängen zeigt für den Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) etwas kürzere Mo-P_{äq}-Abstände zu den Diphenylphosphindonoren als für den Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) auf. Die Mo-P_{äq}-Bindungsabstände zu den Diphenylphosphindonoren des Coliganden dppm (**13**) im Komplex [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) unterscheiden sich um 0.03 Å voneinander, sodass der Mo-P_{äq}-Bindungsabstand zu dem einen Diphenylphosphindonor des Coliganden dppm (**13**) kürzer und der andere länger ist als die Mo-P_{äq}-Bindungsabstände zum Coliganden dppm (**13**) des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) (vgl. Tab. 5.1).

Durch den Vergleich der *äquatorial* koordinierenden Phosphindonoren der tripodalen Liganden beziehungsweise des tripodalen Ligandenteils (P₂^{Me} von P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**)) ist

ersichtlich, dass die Mo-P_{äq}-Bindungsabstände zu den Phospholandonoren des Liganden trpd-3pln (**9**) im Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) im Mittel den Mo-P_{äq}-Bindungsabständen zu den Diphenylphosphindonoren von tdppme (**112**) im Komplex [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) ähneln. Diese Mo-P_{äq}-Bindungsabstände sind verglichen mit den entsprechenden Mo-P_{äq}-Bindungsabständen zu den Dimethylphosphanylgruppen von SiP₃ (**120**) im Komplex [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) beziehungsweise zu den Dimethylphosphindonoren vom Tripodteil P₂^{Me} des PentaPod-Liganden P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**) im Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) etwas kürzer (vgl. Tab. 5.1).

Des Weiteren unterscheiden sich alle Mo-P-Bindungslängen innerhalb des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) lediglich geringfügig voneinander (vgl. Tab. 5.1).

Der Mo-N-Abstand beträgt im Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) 2.048 Å beziehungsweise 2.055 Å. Diese Abstände sind etwas kürzer als bei den Mono(distickstoff)-Komplexen [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) und geringfügig länger als im Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) (vgl. Tab. 5.1).

Die verzerrt oktaedrische Struktur des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**), die sich in den beiden kristallographisch unabhängigen Komplexen unterscheidet, ist vor allem an den Bindungswinkeln zu erkennen (Tab. 5.2).

Tab. 5.2.: Ausgewählte Bindungswinkel [°] des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**).

Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
P(3)-Mo(1)-P(1)	83.66(3)	P(6)-Mo(2)-P(7)	85.08(3)
P(3)-Mo(1)-P(4)	101.75(3)	P(7)-Mo(2)-P(10)	103.16(3)
P(1)-Mo(1)-P(5)	106.25(3)	P(6)-Mo(2)-P(9)	103.32(3)
P(5)-Mo(1)-P(4)	68.41(3)	P(9)-Mo(2)-P(10)	68.48(3)
P(2)-Mo(1)-P(1)	81.02(3)	P(8)-Mo(2)-P(6)	81.07(3)
P(2)-Mo(1)-P(3)	89.76(3)	P(8)-Mo(2)-P(7)	88.00(3)
P(2)-Mo(1)-P(4)	98.12(3)	P(8)-Mo(2)-P(10)	98.74(3)
P(2)-Mo(1)-P(5)	95.68(3)	P(8)-Mo(2)-P(9)	96.51(3)
P(1)-Mo(1)-P(4)	174.54(3)	P(6)-Mo(2)-P(10)	171.76(3)
P(3)-Mo(1)-P(5)	169.30(3)	P(7)-Mo(2)-P(9)	170.97(3)
N(1)-Mo(1)-P(1)	86.0(3)	N(3)-Mo(2)-P(6)	86.5(3)
N(1)-Mo(1)-P(3)	86.0(3)	N(3)-Mo(2)-P(7)	85.3(3)
N(1)-Mo(1)-P(4)	95.0(3)	N(3)-Mo(2)-P(10)	94.4(3)
N(1)-Mo(1)-P(5)	90.6(3)	N(3)-Mo(2)-P(9)	91.8(3)
N(1)-Mo(1)-P(2)	166.8(3)	N(3)-Mo(2)-P(8)	166.3(3)
Mo(1)-N(1)-N(2)	174.83	Mo(2)-N(3)-N(4)	173.81

Insbesondere der N(1)-Mo(1)-P_{ax}(2)-Winkel von 166.8° beziehungsweise der N(3)-Mo(2)-P_{ax}(8)-Winkel von 166.3°, wobei P(2) und P(8) in *trans*-Stellung zum N₂-Liganden koordinieren, ist wesentlich kleiner als im idealen Oktaeder (N-Mo-P_{ax} = 180.0°). Die Abweichung von 180.0° ist größer als in den Komplexen [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) mit einem N-Mo-P_{ax}-Winkel von 177.4°^[99,289], [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) mit einem N-Mo-P_{ax}-Winkel von 171.2°^[97,292] und [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) mit einem N-Mo-P_{ax}-Winkel von 170.9°^[123,196] (vgl. Tab. 5.2 und 5.3).

Anhand des Mo(1)-N(1)-N(2)-Winkels von 174.8° beziehungsweise des Mo(2)-N(3)-N(4)-Winkels von 173.8° (Tab. 5.2) und der dreidimensionalen Visualisierung der Kristallstruktur (Abb. 5.28) ist ersichtlich, dass der N₂-Ligand in Richtung der *äquatorial* koordinierenden Phospholaneinheiten geneigt ist. Die sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphineinheiten führen vermutlich zu dieser Verzerrung. Das Abwinkeln des N₂-Liganden in Richtung der sterisch weniger anspruchsvollen Phosphineinheiten konnte bereits beim Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) (Mo-N-N: 174.1°^[123,196]) sowie minder ausgeprägt bei den Komplexen [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) (Mo-N-N: 176.7°^[99,289]) und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) (Mo-N-N: 176.8°^[97,292]) beobachtet werden (vgl. Tab. 5.3).

Tab. 5.3.: Vergleich von ausgewählten Bindungswinkel [°] des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) mit verschiedenen Molybdän(0)-Mono(distickstoff)-Komplexen, die im Arbeitskreis TUCZEK synthetisiert wurden.

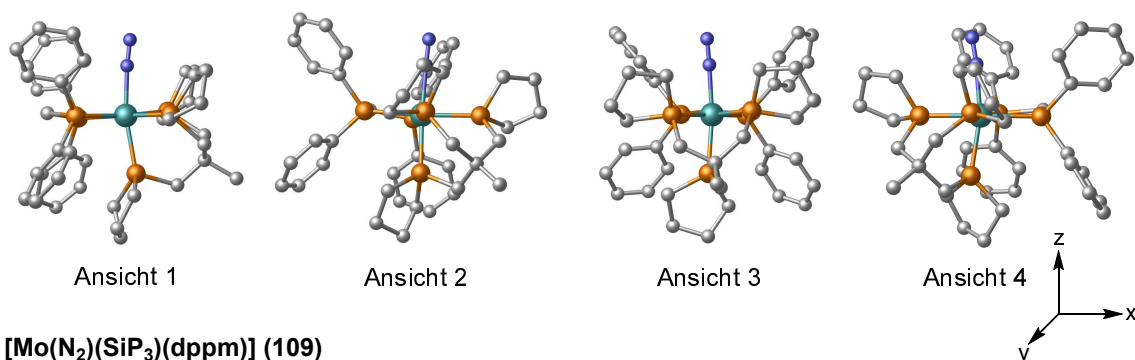
Komplex	[Mo(N ₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)	[Mo(N ₂)(tdppme)(dmpm)] (108) ^[99,289]	[Mo(N ₂)(SiP ₃)(dppm)] (109) ^[97,292]	[Mo(N ₂)(P ₂ ^{Me} PP ₂ ^{Ph})] (42) ^[123,196]
P _{ax} -Mo-N	166.8(3) 166.3(3)	177.37(17)	171.15(6)	170.93(11)
Mo-N-N	174.83 173.81	176.7(6)	176.8(3)	174.1(4)

Um die sterische Abschirmung des N₂-Liganden und des Molybdänzentrums durch die Phospholandonoren einzuschätzen, wird eine der beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) (Abb. 5.29, oben) mit der Kristallstruktur des Komplexes [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) (Abb. 5.29, unten)^[97,292] in unterschiedlichen Ansichten verglichen. Als Vergleichskomplex wurde hierbei [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**109**) gewählt, da die generelle Ligandenumgebung mit einem tripodalen Liganden mit drei Alkylphosphindonoren und dem zweizähligen Coliganden dppm (**13**) sehr ähnlich zum Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) ist.

In den Ansichten 1 und 3 der beiden Komplexe **20** und **109** sind keine signifikanten Unterschiede in der sterischen Abschirmung des N₂-Liganden oder des Molybdänzentrums zu erkennen (Abb. 5.29). Die Rotation der Komplexe **20** und **109** aus der Ansicht 3 um ca. 45° um die z-Achse gegen den Uhrzeigersinn (Ansicht 2) oder im Uhrzeigersinn (Ansicht 4) veranschaulicht, dass der N₂-Ligand durch eine Phospholanylgruppe besser

als durch eine Dimethylphosphanylgruppe abgeschirmt wird (Abb. 5.29). Auch wenn in den Ansichten 1 und 3 das Molybdänzentrum und insbesondere der N_2 -Ligand relativ freiliegend sind, führt jede zusätzliche Abschirmung (vgl. Abb. 5.29, Ansicht 2 und 4) zu einer Minimierung der Wahrscheinlichkeit, dass während der N_2 -zu- NH_3 -Reduktion ein Metallhydrido- oder ein zweikerniger Komplex, welcher über einen N_2 -Liganden verbrückt ist, gebildet wird.^[123,196,295–298]

[Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)



[Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (109)

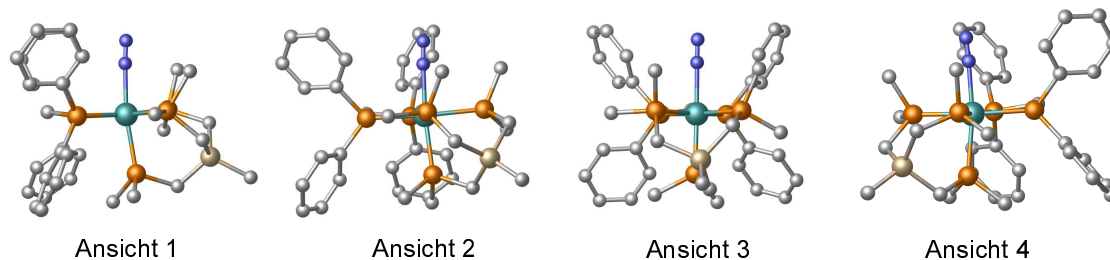


Abb. 5.29.: Vergleich der sterischen Abschirmung in den Kristallstrukturen der Mono(distickstoff)-Komplexe $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**) und $[Mo(N_2)(SiP_3)(dppm)]$ (**109**). Für eine bessere Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

5.3.2. Natriumamalgamreduktion von $[MoBr_3(trpd-3pln)]$ (12**) unter Einsatz des Coliganden dmpm (**14**)**

Aufgrund der besseren σ -Donor- und der geringeren π -Akzeptorfähigkeit von Alkyl- verglichen mit Arylphosphinen sollte der Austausch des Coliganden dppm (**13**), welcher Diphenylphosphindonoren enthält, durch den Coliganden Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm, **14**) die Aktivierung des N_2 -Liganden, verglichen zum Mono(distickstoff)-Komplex $[Mo(N_2)(trpd-3pln)(dppm)]$ (**20**), steigern.^[4,210–212] Deshalb wurde untersucht, ob sich das Alkylphosphin dmpm (**14**) als Coligand zur Darstellung eines Mono(distickstoff)-Komplexes, der den tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) enthält, eignet. Dazu wurde $[MoBr_3(trpd-3pln)]$ (**12**) mittels Natriumamalgam und unter Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) in THF unter N_2 -Atmosphäre reduziert (Abb. 5.30).

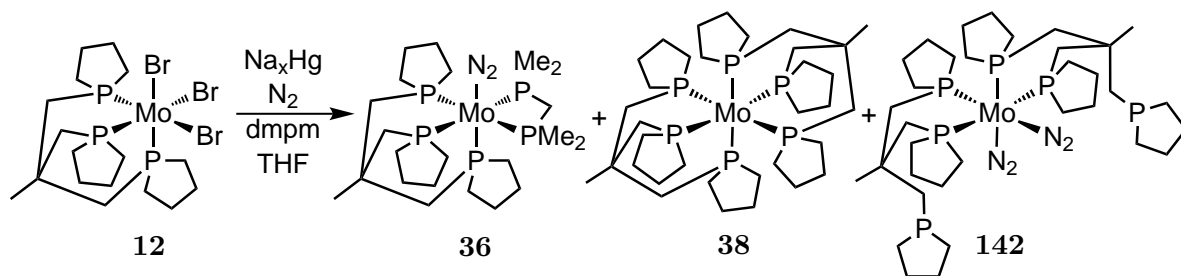


Abb. 5.30.: Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**).

Anfänglich verfärbte sich die Reaktionslösung in ein tiefes Rot, was ein Indiz für die Bildung eines Distickstoff-Komplexes darstellt. Nach 18-stündigem Rühren war jedoch eine Grünfärbung der Reaktionslösung zu erkennen, die auf die Labilität eines solchen Distickstoff-Komplexes hindeutet. Die Aufarbeitung erfolgte durch die Filtration der Reaktionslösung über neutrales Alox. Da die Ausfällung des Produktes mittels Methanol nicht gelang, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbfarbige Öl wurde IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Zudem konnten Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

Die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) bei der Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) führte zu keinem definierten isolierbaren Produkt. Allerdings konnten neben dem gewünschten Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dmpm})]$ (**36**), welcher in sehr geringen Mengen entstanden ist, der *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) und der homoleptische Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) identifiziert werden (Abb. 5.30).

IR-spektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum sind zwei breite Banden mit unterschiedlichen Intensitäten im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenzen zu erkennen ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2005 \text{ cm}^{-1}$, 1944 cm^{-1}), die im Gegensatz zu anderen Distickstoff-Komplexen, wie zum Beispiel $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (vgl. Abb. 5.31 und 5.26) oder $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (**144**)^[97,292], weniger intensiv sind. Dies deutet darauf hin, dass lediglich geringe Mengen an Molybdän-Distickstoff-Komplexen entstanden sind.

Die NMR-Spektren (s. u.) weisen darauf hin, dass die NN-Streckschwingungsbandenstruktur im IR-Spektrum (Abb. 5.31) durch eine Mischung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dmpm})]$ (**36**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1944 \text{ cm}^{-1}$) und des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2005 \text{ cm}^{-1}$, 1944 cm^{-1}) hervorgerufen wird (Abb. 5.30). Die Bande der NN-Streckschwingung des Mono(distickstoff)-Komplexes **36** überlagert sich hierbei mit einer Bande des *cis*-Bis(distickstoff)-

Komplexes **142** ($\tilde{\nu}_{NN} = 1944 \text{ cm}^{-1}$), welcher bereits bei der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) entstand (vgl. Kapitel 5.3.1 und Abb. 5.25, blau).

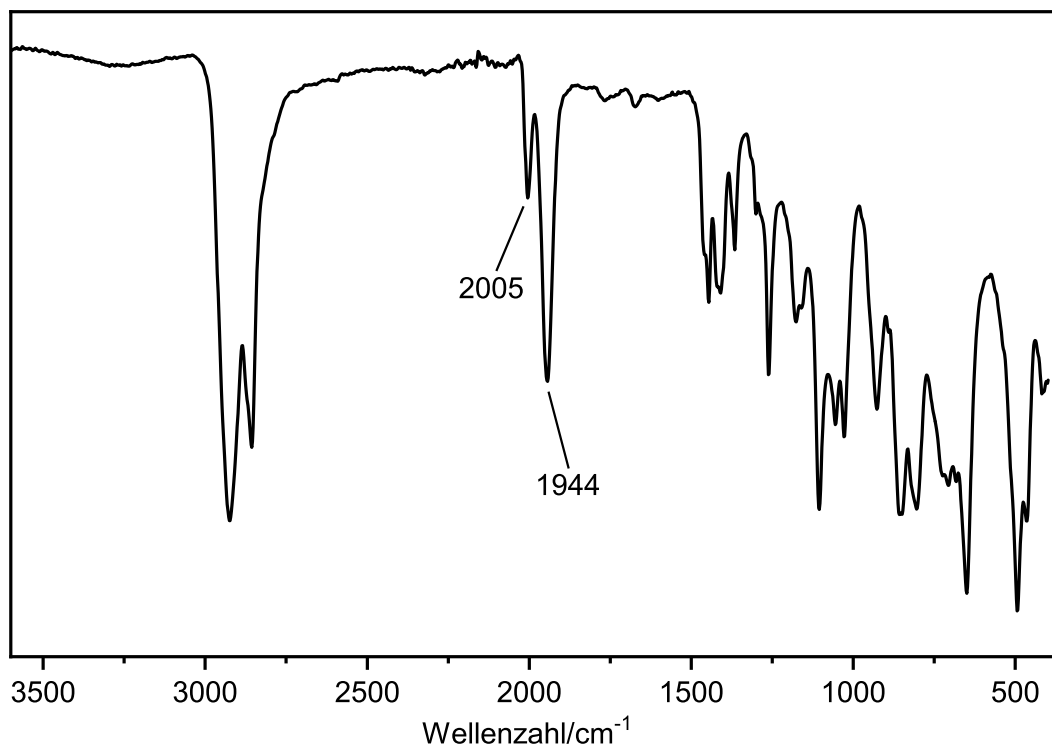


Abb. 5.31.: IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) unter Verwendung des Coliganden dmpm (**14**).

NMR-spektroskopische Untersuchung

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine Vielzahl von Signalen zu erkennen (Abb. 5.32). Die Signale im Bereich von -35 ppm bis -40 ppm sind Verbindungen zuzuordnen, die unkoordinierte Phosphorliganden des Liganden trpd-3pln (**9**) enthalten. Das Signal für den freien Liganden **9** ist bei -36.6 ppm (Abb. 5.32, *6) vorzufinden. Da das Produkt eine große Menge des unkoordinierten Liganden **9** enthält und die Lösung sich während der Natriumamalgamreduktion von rot zu grün verfärbte, ist davon auszugehen, dass es zu einer Dekoordination des Liganden trpd-3pln (**9**) kam und ein eventuell anfangs entstandener Molybdän(0)-Distickstoff-Komplex eine labile Verbindung darstellt. Diese Instabilität eines Mono(distickstoff)-Komplexes mit einer Pentaphosphinumgebung, welcher nur Alkylphosphindonoren enthält, beobachtete bereits H. BRODA beim Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (**144**). Dieser enthält als Phosphindonoren nur Dimethylphosphin und weist gegenüber dem analogen Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dppm})]$ (**109**) mit dem Coliganden dppm (**13**), welcher zwei Diphenylphosphindonoren aufweist, eine geringere Stabilität auf.^[97,292]

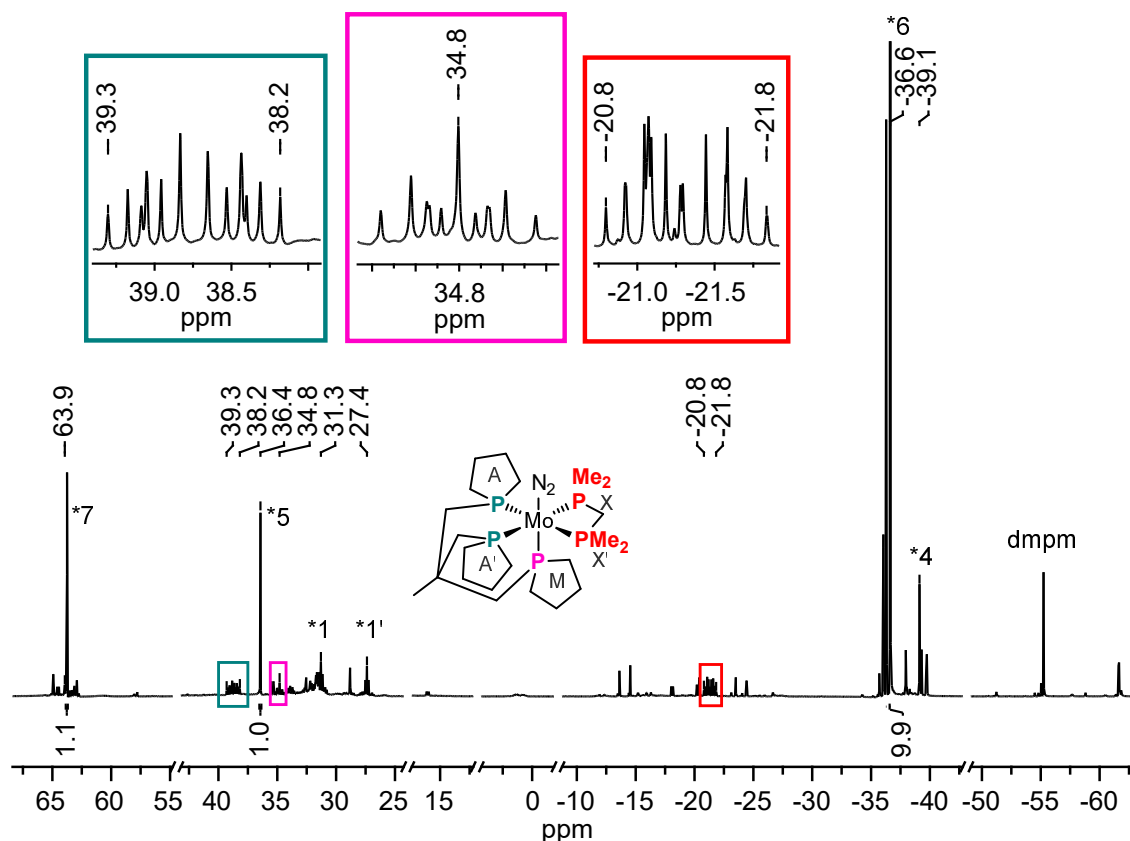


Abb. 5.32.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) unter Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Zwei weitere intensive Signale sind bei 63.9 ppm (Abb. 5.32, *7) und 36.4 ppm (Abb. 5.32, *5) lokalisiert. Das Singulett *5 bei 36.4 ppm tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) ebenfalls auf (vgl. Abb. 5.23a, Kapitel 5.3.1). Da dieses Singulett sowohl bei der Verwendung von dppm (**13**) als auch von dmpm (**14**) als Coliganden auftritt und in den entsprechenden $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektren nur eine Kopplung zu aliphatischen Phosphinen beobachtet wurde, resultiert das Singulett *5 mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das Produkt $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), welches zusätzlich mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden konnte (s. u.). Das Nebenprodukt, welches das Signal bei 63.9 ppm (Abb. 5.32, *7) hervorruft, konnte hingegen nicht identifiziert werden. In diesem Bereich treten gleichwohl Signale für oxidierte Phosphinliganden auf.^[390,391]

Außerdem ist im ^{31}P -NMR-Spektrum eine $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Signalstruktur mit geringer Intensität zu erkennen, wobei der AA' -Teil bei 39.3 ppm bis 38.2 ppm (Abb. 5.32, petrol markiert), das M-Signal bei 34.8 ppm (Abb. 5.32, pink markiert) und der XX' -Teil bei -20.8 ppm bis -21.8 ppm (Abb. 5.32, rot markiert) lokalisiert ist. Diese Signalstruktur deutet darauf hin, dass der Mono(distickstoff)-Komplex mit der Zusammensetzung

[Mo(N₂)(trpd-3pln)(dmpm)] (**36**) in sehr geringen Mengen entstanden ist.

Des Weiteren treten wiederum zwei Triplets bei einer chemischen Verschiebung von 31.3 ppm (Abb. 5.32, *1) sowie 27.4 ppm (Abb. 5.32, *1') auf, die die Bildung des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*-[Mo(N₂)₂(κ²-trpd-3pln)₂] (**142**), welcher bereits bei der Natriumamalgamreduktion von [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) entstand (vgl. Abb. 5.23 und 5.24), aufzeigen.

Einkristallstrukturanalyse

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-*d*₈-Lösung des Reaktionsproduktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) und der Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) konnten Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Es stellte sich dabei heraus, dass sich Kristalle des homoleptischen Komplexes [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**) gebildet hatten (Abb. 5.33). Im ³¹P-NMR-Spektrum (Abb. 5.32) muss für diesen Komplex ein Singulett zu erkennen sein, sodass der Komplex [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**) entweder dem Singulett bei 63.9 ppm (Abb. 5.32, *7) oder 36.4 ppm (Abb. 5.32, *5) zuzuordnen ist. Das ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Spektrum weist darauf hin, dass der Komplex **38** das Singulett bei 36.4 ppm (Abb. 5.32, *5) hervorruft (vgl. NMR-spektroskopische Untersuchung).

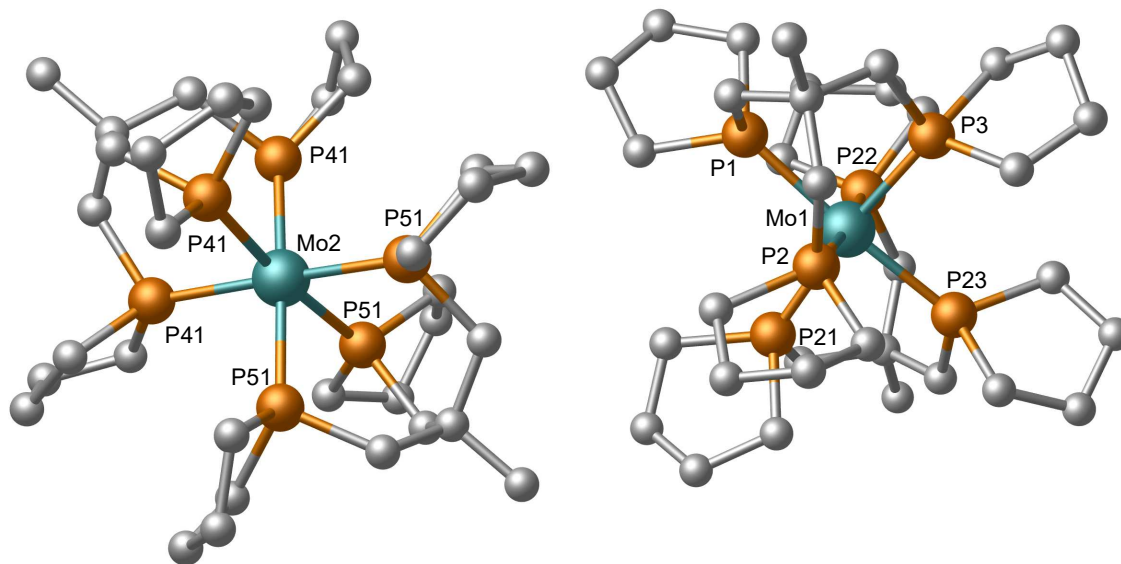


Abb. 5.33.: Kristallographisch unabhängige Einheiten der Kristallstruktur des Komplexes [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**), welcher bei der Natriumamalgamreduktion von [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**) entstand. Die Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht abgebildet.

Der homoleptische Komplex [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R-3 mit Z = 24. Die Kristallstruktur zeigt zwei kristallographisch unabhängige Komplexe mit der Zusammensetzung [Mo(trpd-3pln)₂] (**38**), die jeweils eine verzerrt ok-

taedrische Geometrie aufweisen und sich durch leicht unterschiedliche Bindungslängen und -winkel (Abb. 5.33 , Tab. 5.4) unterscheiden.

Während die jeweiligen Mo-P-Bindungslängen zum Liganden trpd-3pln (**9**) bei dem ersten Komplex identisch sind (Mo(2)-P(41): 2.402 Å und Mo(2)-P(51): 2.403 Å), unterscheiden sich die Mo-P-Bindungslängen bei dem zweiten Komplex geringfügig von einander und liegen in einem Bereich von 2.387 Å bis 2.400 Å (Tab. 5.4). Die Mo-P-Bindungslängen der beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) (2.387 Å bis 2.403 Å) gleichen nahezu den Mo-P-Bindungslängen der *äquatorial* koordinierenden Phospholandonoren des Liganden trpd-3pln (**9**) im Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (2.404 Å bis 2.414 Å) (Kapitel 5.3.1 und Tab. 5.1).

Tab. 5.4.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider kristallographisch unabhängigen Einheiten des homoleptischen Komplexes $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), welcher bei der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**) entstand.

Bindungsart	Bindungslänge in Å	Winkelart	Winkelgröße in °
Mo(2)-P(41)	2.4022(6)	P(41)-Mo(2)-P(41)	84.00(2)
Mo(2)-P(41)	2.4022(6)	P(51)-Mo(2)-P(51)	83.99(2)
Mo(2)-P(41)	2.4023(6)	P(41)-Mo(2)-P(51) (<i>trans</i>)	174.01(2)
Mo(2)-P(51)	2.4029(6)	P(3)-Mo(1)-P(2)	82.88(3)
Mo(2)-P(51)	2.4029(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	85.67(2)
Mo(2)-P(51)	2.4030(6)	P(2)-Mo(1)-P(1)	83.40(2)
Mo(1)-P(1)	2.4003(6)	P(21)-Mo(1)-P(22)	85.39(2)
Mo(1)-P(2)	2.3970(7)	P(21)-Mo(1)-P(23)	82.67(2)
Mo(1)-P(3)	2.3872(6)	P(22)-Mo(1)-P(23)	83.94(2)
Mo(1)-P(21)	2.3935(6)	P(3)-Mo(1)-P(21) (<i>trans</i>)	171.80(2)
Mo(1)-P(22)	2.3963(7)	P(22)-Mo(1)-P(2) (<i>trans</i>)	174.47(2)
Mo(1)-P(23)	2.3973(7)	P(23)-Mo(1)-P(1) (<i>trans</i>)	175.04(3)

Die P-Mo-P-Winkel der beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten des Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) implizieren die verzerrt oktaedrische Geometrie . Während bei dem ersten Komplex alle P-Mo(2)-P-Winkel für die *trans*-ständigen Phosphine 174.0° (Tab. 5.4, P(41)-Mo(2)-P(51)) betragen, sind die entsprechenden P-Mo(1)-P-Winkel bei dem zweiten Komplex nicht identisch. Die P-Mo(1)-P-Winkel der *trans*-ständigen Phosphine liegen hier zwischen 171.8° und 175.0° (Tab. 5.4). Die P-Mo(2)-P-Bindungswinkel der *cis*-ständigen Phosphine innerhalb eines

trpd-3pln-Liganden betragen für den ersten homoleptischen Komplex 84.0° . Die entsprechenden P-Mo(1)-P-Winkel des zweiten Komplexes nehmen hingegen Werte zwischen 82.7° und 85.7° an (Tab. 5.4).

Zusammenfassend fällt auf, dass der eine Komplex der Kristallstruktur annähernd identische Mo-P-Bindungslängen und P-Mo-P-Winkel aufweist und der andere Komplex eine geringere Symmetrie besitzt (Abb. 5.33, Tab. 5.4).

Zudem liegen alle Phospholanringe des Komplexes $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), wie bereits in den Kristallstrukturen der Komplexe $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) (vgl. Abb. 4.10) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (vgl. Abb. 5.28), in der Briefumschlagkonformation vor.

5.3.3. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**)

Bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) entstand mutmaßlich als Hauptprodukt der Mono-(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**). Darüber hinaus wird vermutet, dass die Natriumamalgamreduktion ebenfalls zu der Bildung des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) sowie des Komplexes $[\text{Mo}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**), wenn auch zu geringen Mengen, führte (Abb. 5.34).

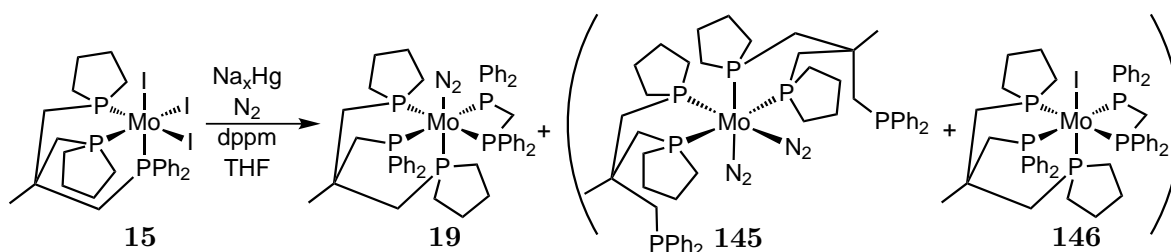


Abb. 5.34.: Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) in Anwesenheit des Coliganden dppm (**13**).

Der tripodale Ligand trpd-2pln (**10**) enthält im Vergleich zum Liganden trpd-3pln (**9**), der drei Phospholandonoren besitzt, zwei Phospholanreste sowie eine Diphenylphospholanylegruppe. Hierbei ist insbesondere der Einfluss der Substitution eines Alkylphosphinondonors durch eine Arylphosphineinheit auf die Aktivierung des N_2 -Liganden der Mono-(distickstoff)-Komplexe von Interesse. Die schwingungs- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) wird im Folgenden präsentiert.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Im Festkörper-IR-Spektrum ist im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz eine Bande bei 1988 cm^{-1} und eine Doppelbande bei $1959\text{ cm}^{-1}/1948\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, wobei die NN-Streckschwingungsbande bei 1988 cm^{-1} am intensivsten ist (Abb. 5.35, schwarz und 5.36, schwarz). Im Vergleich dazu ist im Flüssig-IR-Spektrum, welches in THF- d_8 gemessen wurde, eine NN-Streckschwingungsbande bei 2003 cm^{-1} und eine schwächere Bande bei 1949 cm^{-1} zu sehen (Abb. 5.35, blau). Die Doppelbande bei 1959 cm^{-1} und 1948 cm^{-1} im Festkörper-IR-Spektrum scheint folglich aus einem Festkörpereffekt zu resultieren.

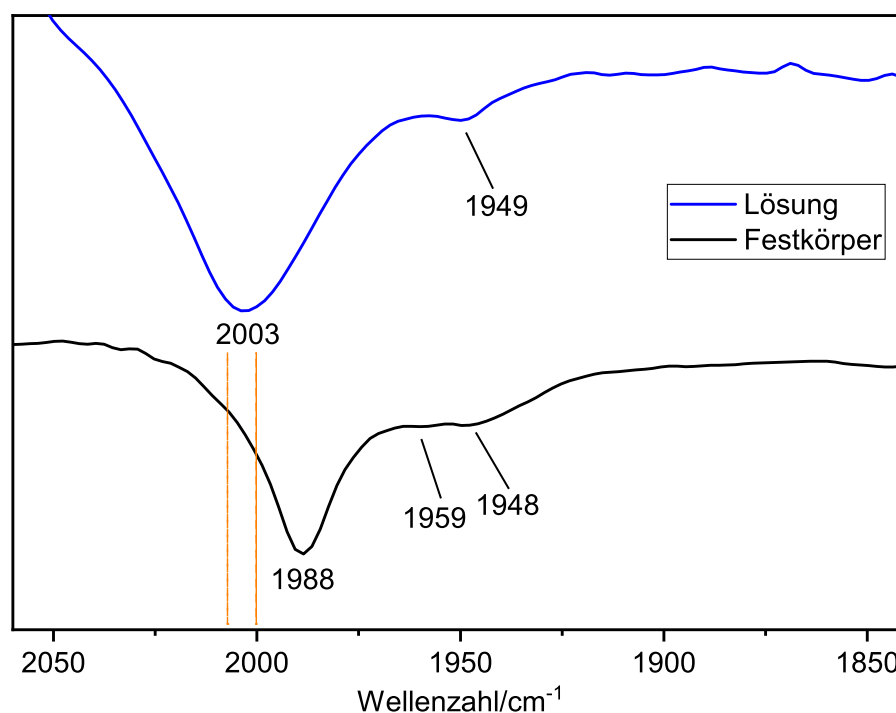


Abb. 5.35.: Vergleich Flüssig-IR-Spektrum (blau, gemessen in THF- d_8) und Festkörper-IR-Spektrum (schwarz) des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**).

Mithilfe der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) bei der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) (s. u.) kann die intensivste NN-Streckschwingungsbande bei 1988 cm^{-1} im Festkörper-IR-Spektrum (Abb. 5.35, schwarz und 5.36, schwarz) und 2003 cm^{-1} im Flüssig-IR-Spektrum (Abb. 5.35, blau) dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) zugeordnet werden. Die (Doppel-)Bande bei einer NN-Streckschwingungsfrequenz von $1959\text{ cm}^{-1}/1948\text{ cm}^{-1}$ (Festkörper-IR-Spektrum) beziehungsweise 1949 cm^{-1} (Flüssig-IR-Spektrum) wird allem Anschein nach durch den *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex $\textit{cis}\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) hervorgerufen und könnte der asymmetrischen NN-Streckschwingungsbande dieses Komplexes (**145**) entspre-

chen. Für einen *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex mit einer Tetraphosphinumgebung müsste im Festkörper-IR-Spektrum die symmetrische NN-Streckschwingungsbande bei circa 2000 cm^{-1} mit einer ähnlichen Intensität auftreten.^[98,194,354,389] In der vergrößerten Darstellung des Festkörper-IR-Spektrums ist der Wellenzahlbereich, in dem die symmetrische NN-Streckschwingungsbande des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*-[Mo(N₂)₂(κ²-trpd-2pln)₂] (**145**) zu erkennen sein sollte, markiert (Abb. 5.35, orange markiert). Die symmetrische NN-Streckschwingungsfrequenz des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes **145** müsste im Flüssig-IR-Spektrum bei etwas höheren Wellenzahlen als 2000 cm^{-1} liegen. Diese Bande ist aber sowohl im Festkörper-IR-Spektrum (Abb. 5.35, schwarz und 5.36, schwarz) als auch im Flüssig-IR-Spektrum (Abb. 5.35, blau) des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) nicht zu erkennen. Möglicherweise wird diese Bande durch die intensive NN-Streckschwingungsbande des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-2pln)(dppm)] (**19**) ($\tilde{\nu}_{NN} = 1988\text{ cm}^{-1}$ (Festkörper-IR-Spektrum), $\tilde{\nu}_{NN} = 2003\text{ cm}^{-1}$ (Flüssig-IR-Spektrum)) überlagert.

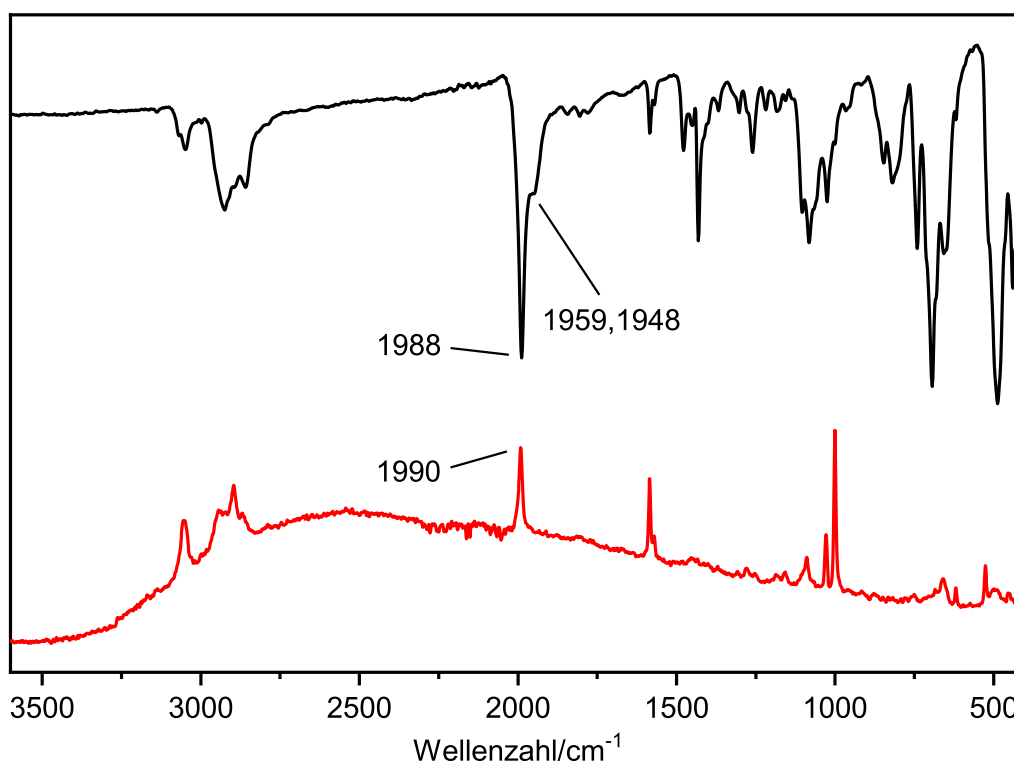


Abb. 5.36.: Festkörper-IR-Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) und der Verwendung des Coliganden dppm (**13**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 50 multipliziert.

Das Raman-Spektrum (Abb. 5.36, rot) beinhaltet lediglich eine NN-Streckschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1990 cm^{-1} , welche dem Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-2pln)(dppm)] (**19**) zugesprochen wird. Die NN-Streckschwingungsbanden

für das mögliche Nebenprodukt, dem *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex $cis-[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-2pln)_2]$ (**145**), sind hingegen im Raman-Spektrum nicht zu erkennen. Eine Erklärung dafür könnte zum einen sein, dass die NN-Streckschwingungsbanden eines *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes im Raman-Spektrum generell eine geringe Intensität aufweisen. Zum anderen zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung (s. u.), dass der *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex $cis-[Mo(N_2)_2(\kappa^2-trpd-2pln)_2]$ (**145**) nur in geringen Mengen vorliegt. Dadurch wird die Intensität der NN-Streckschwingungsbanden dieses Komplexes (**145**) im Raman-Spektrum ebenfalls niedrig sein. Eventuell führen auch Fluoreszenzeffekte der Probe im Raman-Spektrum dazu, dass die Banden bei 1959 cm^{-1} beziehungsweise 1948 cm^{-1} nicht zu erkennen sind.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Hauptprodukt, welches fünf Phosphindonoren enthält und vier Signalsets mit einem Integralverhältnis von 1:1:1:2 hervorruft (Abb. 5.37). Dies spricht im Zusammenhang mit der schwingungsspektroskopischen Untersuchung (s. o.) für die Bildung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[Mo(N_2)(trpd-2pln)(dppm)]$ (**19**). Die entsprechenden Kopplungen der Phosphoratome untereinander sind im $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum zu erkennen und die Zuordnung der Phosphindonoren erfolgte durch die Auswertung des $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrums. Das Multiplett bei 49.2 ppm bis 48.1 ppm kann dem Diphenylphosphindonor des tripodalen Liganden *trpd-2pln* (**10**) (Abb. 5.37, P_b (rot markiert)) zugewiesen werden. Bei 37.8 ppm bis 36.8 ppm ist das Signal für den Phospholandonor P_a (Abb. 5.37, petrol markiert), welcher *äquatorial* und in *trans*-Position zu dem Coliganden *dppm* (**13**) koordiniert, zu finden. Das Triplet von Triplets, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 30.3 ppm bis 29.6 ppm auftritt, wird vom Phospholandonor P_c des Liganden *trpd-2pln* (**10**), welcher *axial* und in *trans*-Stellung zum N_2 -Liganden koordiniert, hervorgerufen (Abb. 5.37, pink markiert). Die Diphenylphosphindonoren P_d und P_e des Coliganden *dppm* (**13**) bilden zusammen ein Signalset bei einer chemischen Verschiebung von 12.8 ppm bis 10.9 ppm (Abb. 5.37, orange markiert), wobei der Diphenylphosphindonor P_e in *trans*-Position zum Diphenylphosphindonor P_b des tripodalen Liganden *trpd-2pln* (**10**) und der Diphenylphosphindonor P_d in *trans*-Stellung zum Phospholandonor P_a koordiniert. Da zwei unterschiedliche Phosphine in *trans*-Position zum Coliganden *dppm* (**13**) koordinieren, kommt es zu einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Signale der Diphenylphosphindonoren P_d und P_e des Coliganden. Wegen des geringen Unterschieds der chemischen Verschiebung erfolgt eine Überlagerung der Signale zu einem Multiplett.

Aufgrund der chemischen und magnetischen Inäquivalenz der Phosphindonoren wird für einen Mono(distickstoff)-Komplex mit einer Pentaphosphinumgebung und der oben beschriebenen Komplexgeometrie für alle Phosphoratome eine dddd-Signalstruktur im

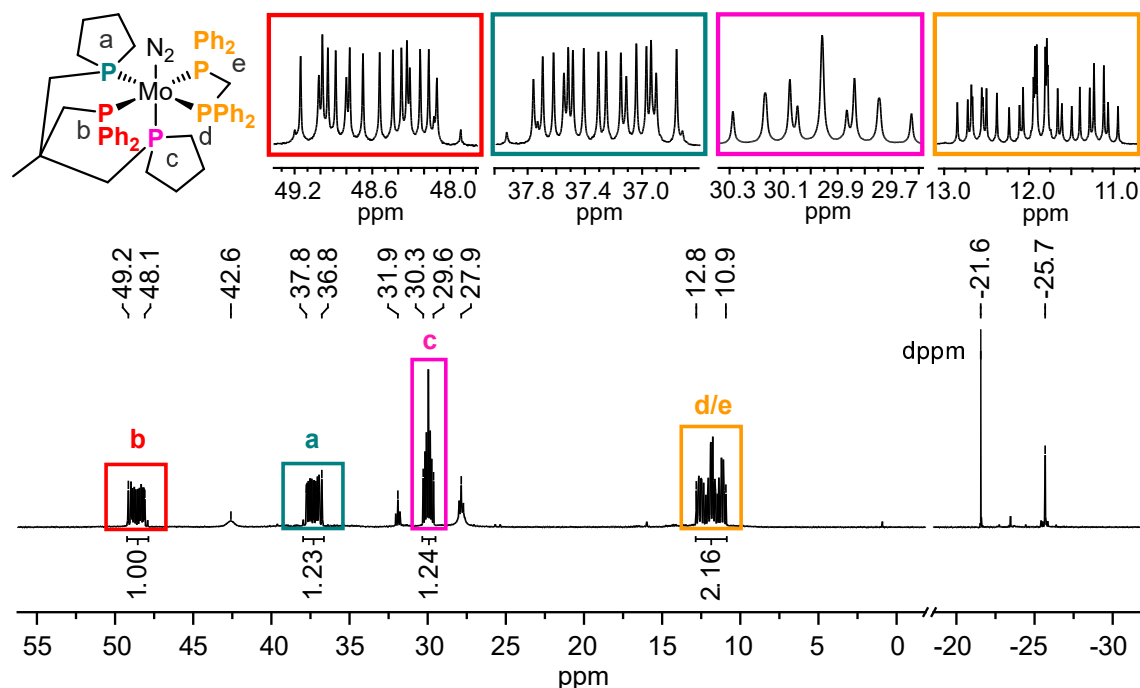


Abb. 5.37.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{Mo}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) gemessen in $\text{THF-}d_8$, wobei als Hauptprodukt der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) entstand.

^{31}P -NMR-Spektrum erwartet. Diese Signalstruktur besteht aus 16 Linien und die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten könnten direkt abgelesen werden. Allerdings ist im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.37) für die Phosphoratome P_d und P_e des Coliganden dppm (**13**) anstelle von zwei Signalen à 16 Linien ein Signalset aus 26 Linien zu erkennen. Infolge der Signalüberlagerung können die einzelnen Linien keinem bestimmten Phosphoratom des Coliganden dppm (**13**) zugeordnet und somit keine $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten ermittelt werden. Das Signal bei 30.3 ppm bis 29.6 ppm zeigt für den Phosphorandonor P_c anstelle eines dddd- ein tt-Kopplungsmuster, wie es auch bei dem M-Signal eines AA'XX'M-Spektrums auftritt. Diese Signalstruktur spricht dafür, dass die metallvermittelten *cis*- $^2J_{PP}$ -Kopplungen des Phosphorandonors P_c zu dem Diphenylphosphindonor P_b und dem Phosphorandonor P_a des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) nahezu identische $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten besitzen. Dies gilt ebenfalls für die Kopplungskonstanten der metallvermittelten *cis*- $^2J_{PP}$ -Kopplungen des *axial* koordinierenden Phospholanphosphoratoms P_c zu den Diphenylphosphindonoren P_d und P_e des Coliganden dppm (**13**). Für die entsprechenden $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten, die direkt abgelesen werden können, ergeben sich die Werte $^2J_{\text{P}_c\text{P}_{d,e}} = 34.2 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{P}_c\text{P}_{a,b}} = 19.4 \text{ Hz}$. Die Signale für die Phosphoratome P_a und P_b des tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**), die *äquatorial* an Molybdän binden, bestehen jeweils aus 16 Linien, die zu einem dddd-Aufspaltungsmuster passen. Hier kann jedoch weder die Kopplungskonstante $^2J_{\text{P}_c\text{P}_{a,b}} = 19.4 \text{ Hz}$ (vgl. oben) noch die *trans*- $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten für die Kopplungen zu

P_d und P_e , die im Bereich von 80 Hz bis 100 Hz^[98,99,123,192,194] liegen müssten, abgelesen werden. Der Versuch die richtigen ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten durch Simulation des Spektrums mit einem Spinsimulationsprogramm zu ermitteln, gelang ebenso nicht. Da die Komplexgeometrie einen Einfluss auf die Kopplungskonstanten hat,^[198,291,392] kann eine ausgeprägte Verzerrung der oktaedrischen Komplexstruktur das ungewöhnliche Kopplungsmuster mit den fehlenden *trans*- ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten in dem oben genannten Bereich erklären. Eine Einkristallstrukturanalyse hätte diese Theorie bekräftigen können. Die Einkristallstrukturanalyse konnte jedoch nicht vorgenommen werden, da der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) in verschiedenen Kristallisationsansätzen nicht kristallisierte.

Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind noch weitere Signale bei 42.6 ppm (br s), 31.9 ppm (t) sowie bei 27.9 ppm (hier scheint es eine Überlagerung eines Triplets und eines breiten Singulets zu geben) zu sehen (Abb. 5.37). Im ${}^{31}\text{P}, {}^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum ist sowohl eine Kopplung zwischen dem Triplet bei 31.9 ppm und dem Signal bei 27.9 ppm als auch eine Kopplung zwischen dem breiten Singulett bei 42.6 ppm und wiederum dem Signal bei 27.9 ppm zu erkennen. Da keine Kopplung zwischen dem Triplet bei 31.9 ppm und dem breiten Singulett bei 42.6 ppm auftritt, wird davon ausgegangen, dass die beiden Triplets zu einer Spezies und die beiden breiten Singulets zu einer anderen Spezies zugehörig sind. Bei der Synthese des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) und bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**) entstand als Nebenprodukt jeweils der Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) (vgl. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2). Dieses Nebenprodukt konnte in den entsprechenden ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren durch zwei Triplets, die bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung wie die beiden Triplets im hier beschriebenen ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 5.37) auftreten, nachgewiesen werden (vgl. Abb. 5.22 und 5.32, *1 und *1'). Zusammen mit der schwingungsspektroskopischen Untersuchung spricht das dafür, dass es sich bei dem Nebenprodukt, welches bei der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) und dem Beisein des Coliganden dppm (**13**) entsteht und die zwei Triplets bei 31.9 ppm sowie 27.9 ppm im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum verursacht, um den *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) handelt. Hierbei koordinieren jedoch nur die vier Phospholandonoren an das Molybdän(0)-Zentrum. Das passt einerseits zur Signalstruktur von zwei Triplets und andererseits ist auch ein Signal bei -25.7 ppm, das auf einen unkoordinierten Diphenylphosphinarm des Liganden trpd-2pln (**10**) hindeutet, zu erkennen. Zudem ist im ${}^1\text{H}, {}^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum nur eine Kopplung zu aliphatischen Protonen sichtbar. Wobei es sich bei den zwei breiten Singulets handelt, die im ${}^{31}\text{P}, {}^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum eine Kopplung zueinander aufweisen, konnte dahingegen nicht ermittelt werden.

Da mittels Einkristallstrukturanalyse des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) bei der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) neben dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) auch noch der halogenidhaltige d_5 -Komplex $[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**) nachgewiesen wurde (vgl. Kapitel 5.3.1), wurde vom Produkt der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**) eine Iodidanalyse vorgenommen. Diese ergab einen Iodidwert von 1.9 % (Tab. 5.5), der das Vorliegen des d_5 -Iodido-Komplexes $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**), welcher aufgrund seines Paramagnetismus NMR-spektroskopisch schwer oder gar nicht nachweisbar ist, vermuten lässt. Das Vorhandensein der Nebenprodukte $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**) sowie *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) könnte eine Erklärung für die Abweichung von 1.6 % des gemessenen Kohlenstoffwertes der CHN-Elementaranalyse vom berechneten Wert des reinen Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) sein (vgl. Tab. 5.5). Wenn die Nebenprodukte *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) und $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**) mit eingerechnet werden, ergibt sich indessen eine Abweichung innerhalb des Toleranzbereiches von 0.4 % (vgl. Tab. 5.5). Dabei erfolgte die quantitative Bestimmung des Nebenproduktes *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) auf Grundlage des ^{31}P -NMR-Spektrums (Abb. 5.37). Diese ergab, dass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) und das Nebenprodukt **145** im Verhältnis von 27:2 vorlagen. Die Einberechnung des möglichen Nebenproduktes $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**) erfolgte über den Iodidwert, sodass für die berechneten CHN-Werte des Gemisches aus den Komplexen **19**, **145** und **146** ein Verhältnis dieser Komplexe von 162:12:29 angenommen wurde.

Tab. 5.5.: Vergleich der gemessenen Werte der CHN-Elementar- und der Iodidanalyse des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) unter Verwendung des Coliganden dppm (**13**) mit den berechneten Werten für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) sowie einer Mischung aus $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**), *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) und $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**).

$\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{MoN}_2\text{P}_5$ (19)	N (%)	C (%)	H (%)	I ⁻ (%)
berechnet für 19	2.99	64.1	6.13	0.00
gemessen	2.55	62.5	6.42	1.90
berechnet für 19 + 145 + 146 (162:12:29)	2.69	62.9	6.10	1.90

5.3.4. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) unter Einsatz des Coliganden dmpm (**14**)

Um die Aktivierung des N_2 -Liganden im Vergleich zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1988 \text{ cm}^{-1}$) weiter zu erhöhen, wurde bei der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) ebenfalls der Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) untersucht (Abb. 5.38), da die Dimethylphosphindonoren dieses Coliganden zu einer besseren Aktivierung als die Diphenylphosphindonoren des Coliganden dppm (**13**) führen sollten. Das beruht auf der besseren σ -Donor- und der geringeren π -Akzeptorfähigkeit der Alkylphosphine gegenüber von Arylphosphinen.^[4,210–212] Beim Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) konnte indes anstelle des gewünschten Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dmpm})]$ (**37**) lediglich der *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) IR- sowie NMR-spektroskopisch identifiziert werden (s. u.).

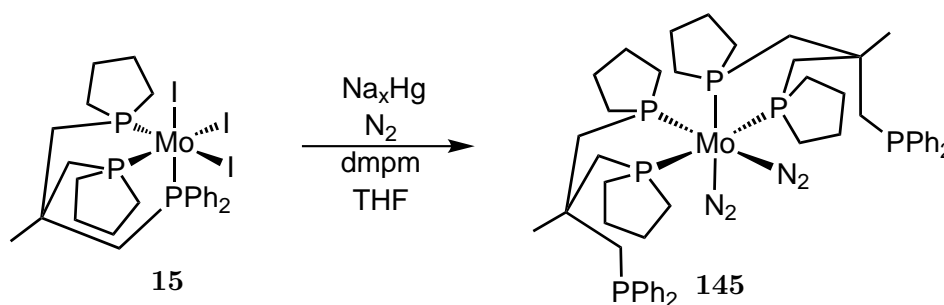


Abb. 5.38.: Bei der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) im Beisein des Coliganden dmpm (**14**) ist anstelle des gewünschten Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dmpm})]$ (**37**) der *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) entstanden.

IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum zeigt zwei NN-Streckschwingungsbanden bei 2006 cm^{-1} und 1942 cm^{-1} (Abb. 5.39). Diese sind allerdings verglichen mit anderen Distickstoff-Komplexen, wie zum Beispiel $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) (vgl. Abb. 5.26 und 5.36) oder $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SiP}_3)(\text{dmpm})]$ (**144**)^[97,292], nur wenig intensiv. Dies spricht dafür, dass lediglich geringe Mengen an Molybdän-Distickstoff-Komplexen entstanden sind. Die Bande bei 2006 cm^{-1} weist im Vergleich zur Bande bei 1942 cm^{-1} eine geringere Intensität auf. Diese Bandenstruktur könnte zum Beispiel auf eine Mischung eines *cis*-Bis(distickstoff)- und eines Mono(distickstoff)-Komplexes, aber auch auf eine Mischung eines *cis*-Bis(distickstoff)- und eines *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexes schließen lassen.^[194,292,293] Wegen der NMR-spektroskopischen Untersuchung (s. u.) wird jedoch ausschließlich von der Entstehung des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) ausgegangen. Bereits H. BRODA konnte feststellen, dass für den *cis*-

Bis(distickstoff)-Komplex cis -[Mo(N₂)₂(SiP^{Me}P^{Ph}₂)(PMe₂Ph)] (**147**), welcher den tripodalen Liganden SiP^{Me}P^{Ph}₂ (Bis(diphenylphosphinomethyl)(dimethylphosphinomethyl)methylsilan, **148**) enthält, die NN-Streckschwingungen im IR-Spektrum eine unsymmetrische Bandenstruktur hervorrufen.^[292]

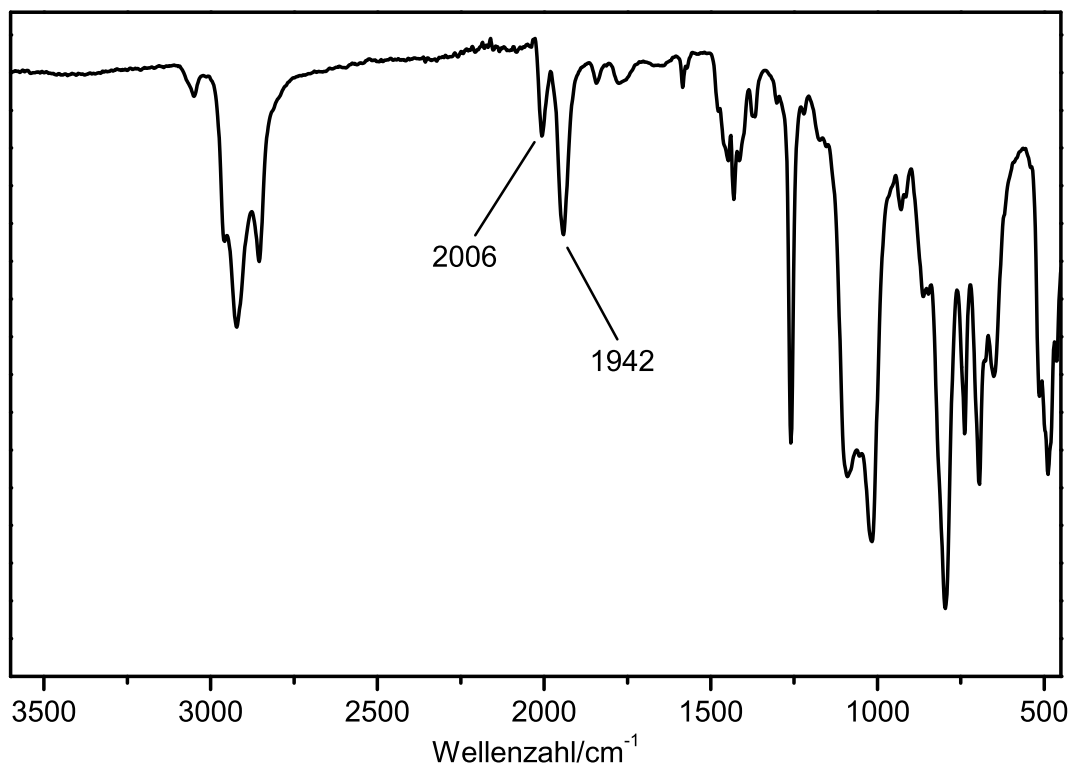


Abb. 5.39.: IR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**).

NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ³¹P-NMR-Spektrum (Abb. 5.40) beinhaltet zum Teil die gleichen Signale, die zuvor schon bei der Natriumamalgamreduktion von [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) bei der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) erhalten wurden (vgl. Kapitel 5.3.3, Abb. 5.37). Bei einer chemischen Verschiebung von 31.8 ppm sowie bei 27.8 ppm sind abermals zwei Triplets, die im ³¹P,³¹P-COSY-NMR-Spektrum eine Kopplung zueinander aufzeigen, zu erkennen. In Verbindung mit dem ¹H,³¹P-HMBC-NMR-Spektrum, welches Kopplungen der beiden Triplets zu aliphatischen Protonen zeigt, und den Signalen bei -25.8 ppm bis -26.1 ppm, die durch unkoordinierte Diphenylphosphingruppen hervorgerufen werden, spricht das für die Bildung des cis -Bis(distickstoff)-Komplexes cis -[Mo(N₂)₂(κ²-trpd-2pln)₂] (**145**). Außerdem sind die beiden breiten Singulets bei 42.6 ppm und bei 27.8 ppm, die bereits bei der Natriumamalgamreduktion des Komplexes [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) unter Verwendung des Coliganden dppm (**13**) auftraten, zu erkennen (vgl. Abb. 5.37). Es wird wiederum angenommen, dass sich das breite Singulett und das Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 27.8 ppm überlagern und zu unter-

schiedlichen Spezies gehören. Des Weiteren sind im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum nur Kopplungen der breiten Singulets zu aliphatischen Protonen sichtbar. Diese breiten Singulets können abermals keinem spezifischen Produkt zugeordnet werden.

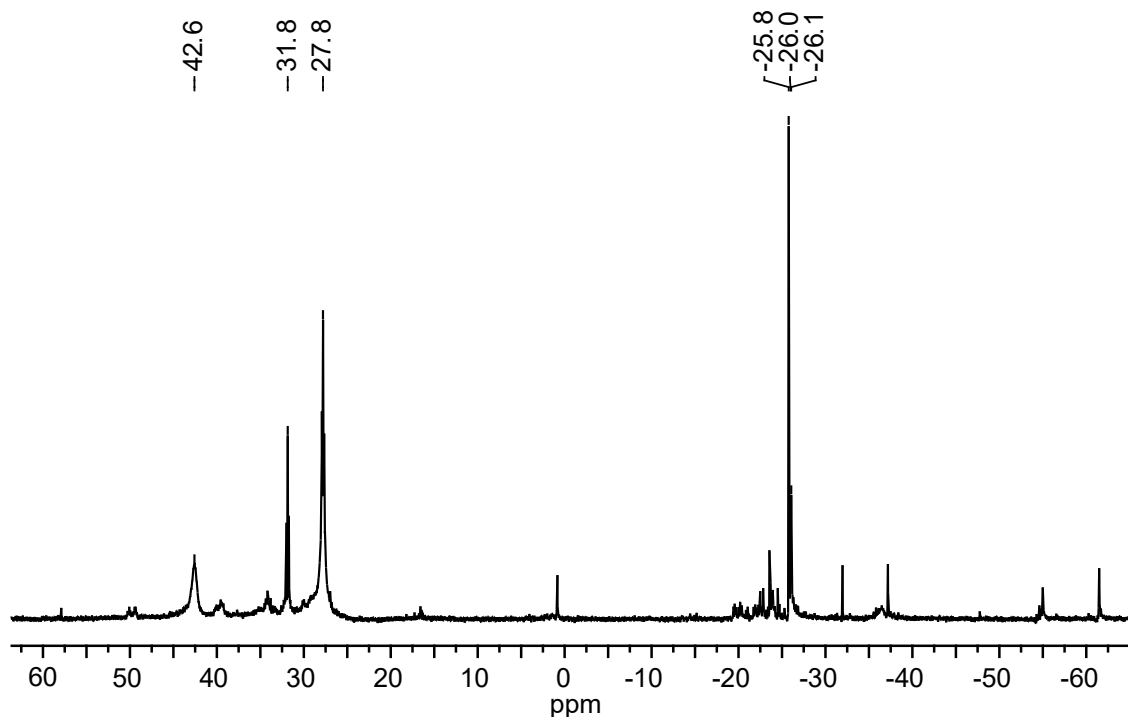


Abb. 5.40.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

5.3.5. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**)

Die Reduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) zu einem Mono(distickstoff)-Komplex ist nicht minder von Interesse, da dieser Komplex das Pendant zum Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**), welcher von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde,^[98,291] darstellt. Die beiden tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) und trpd-1 (**39**) unterscheiden sich lediglich durch ihren Alkylphosphindonor (Phospholan- oder Diisopropylphosphindonor), sodass die Eigenschaften der Phospholan- und Diisopropylphosphanylgruppe direkt miteinander verglichen werden können. L. SÖNCKSEN reduzierte den Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) mittels Natriumamalgam unter Einsatz der Coliganden dppm (**13**) und dmpm (**14**). Während beim Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) synthetisiert wurde, entstand bei der Natriumamalgamreduktion des Komplexes **114** unter Verwendung des Coliganden dppm (**13**), entgegen der Erwartung, nicht der gewünschte Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**149**). Anstelle dessen wurde der fünffachkoordinierte Molybdän-Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**150**), was auf den großen

sterischen Anspruch der Diisopropyl- sowie Diphenylphosphanylgruppen zurückgeführt wurde, erhalten.^[98,212,291]

Im Gegensatz dazu zeigt die NMR- und IR-spektroskopische Untersuchung (s. u.) des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**), dass als Hauptprodukt der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) entstand, wobei der Phospholandonor des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) in *trans*-Stellung zum N_2 -Liganden koordiniert (Abb. 5.41). Zudem deutet die Elementar- und Iodidanalyse auf die Bildung des Halogenido-Komplexes $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**) hin (s. u.).

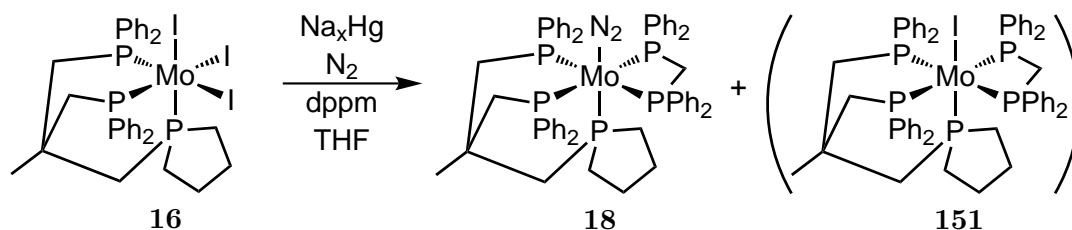


Abb. 5.41.: Die Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) führte zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) und womöglich zum Nebenprodukt $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**).

Die IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) bei der Verwendung des Coliganden dppm (**13**) wird im Folgenden beschrieben.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum ist im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz eine intensive Bande bei 2023 cm^{-1} zu sehen (Abb. 5.42, schwarz), die dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) zugeordnet wird. Die entsprechende Bande tritt im Raman-Spektrum bei 2026 cm^{-1} auf (Abb. 5.42, rot). Im Vergleich zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**107**) mit der NN-Streckschwingungsfrequenz von $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2035\text{ cm}^{-1}$ ^[99,289] (Abb. 5.1), welcher von J. KRAHMER synthetisiert wurde, ergibt sich durch den Austausch des *trans*-ständigen Diphenylphosphindonors durch einen Phospholandonor eine Verschiebung der NN-Streckschwingungsfrequenz von 12 cm^{-1} zu einer kleineren Wellenzahl. Diese Verschiebung entspricht einer besseren Aktivierung des N_2 -Liganden. Zusätzlich sind im IR-Spektrum noch weitere, aber weniger intensive, Banden bei 1998 cm^{-1} , 1988 cm^{-1} , 1979 cm^{-1} , 1971 cm^{-1} , 1964 cm^{-1} und 1951 cm^{-1} zu erkennen. Diese NN-Streckschwingungsbanden deuten auf die Bildung von Bis(distickstoff)-Komplexen hin. Im Raman-Spektrum sind in diesem Bereich die entsprechenden NN-Streckschwingungsbanden nicht zu erkennen. Dafür kann die geringe Menge dieser möglichen Bis(distickstoff)-Komplexe und der Fluoreszenzeffekt der Probe verantwortlich sein.

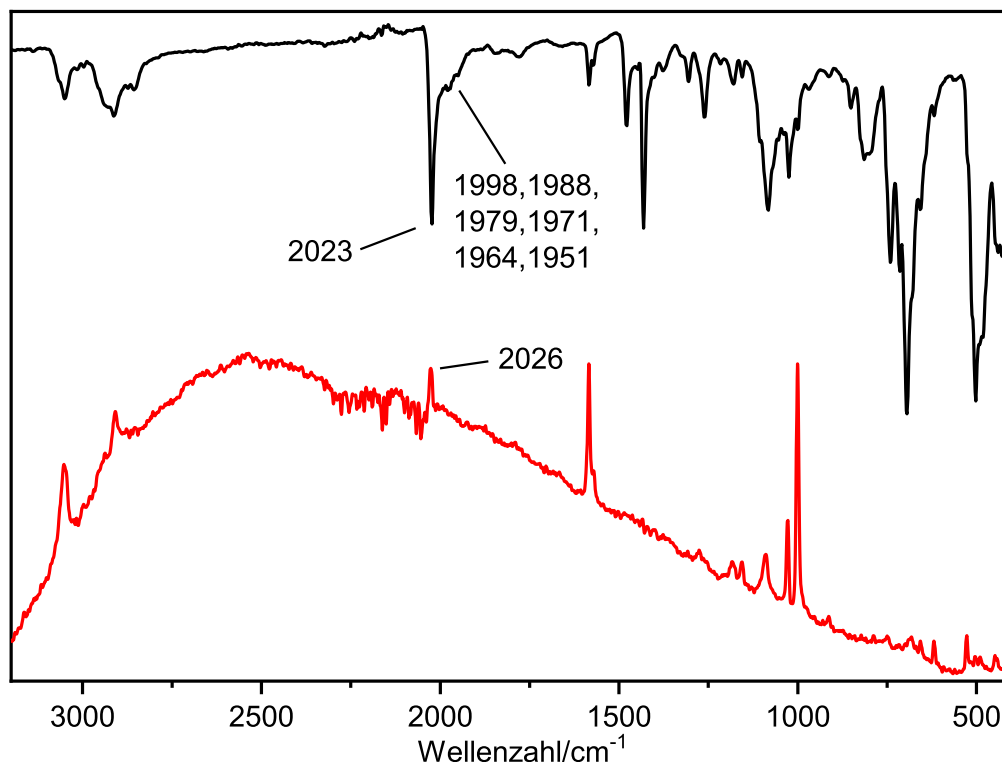


Abb. 5.42.: IR-Spektrum (schwarz) sowie Raman-Spektrum (rot) des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) bei Verwendung des Coliganden dppm (**13**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 50 multipliziert.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.43) zeigt, dass vorwiegend der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), bei dem der Phospholandonor in *trans*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert, entstanden ist. Diese Koordination führt im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Kopplungsmuster (vgl. Kapitel 5.3.1). Die Zuordnung der Phosphindonoren erfolgte durch die Auswertung des $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrums. Der AA' -Teil (Abb. 5.43, rot markiert) ist bei einer chemischen Verschiebung von 46.0 ppm bis 44.7 ppm vorzufinden und wird durch die Diphenylphosphindonoren des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) hervorgerufen. Der M -Teil ist bei 28.6 ppm bis 28.0 ppm lokalisiert (Abb. 5.43, petrol markiert) und kann dem Phospholandonor des Liganden trpd-1pln (**11**) zugeordnet werden. Bei einer chemischen Verschiebung von 11.0 bis 9.8 ppm ist der XX' -Teil zu erkennen (Abb. 5.43, orange markiert), welcher durch die Diphenylphosphanylgruppen des Coliganden dppm (**13**) herbeigeführt wird. Die metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten des Komplexes **18**, die durch Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums mit einem Spinsimulationsprogramm bestimmt werden konnten^[386,387] (vgl. Abb. 5.43, oben), sind in Tabelle 5.6 angegeben.

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) konnte jedoch nicht rein erhalten werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von 15.9 ppm ein Singu-

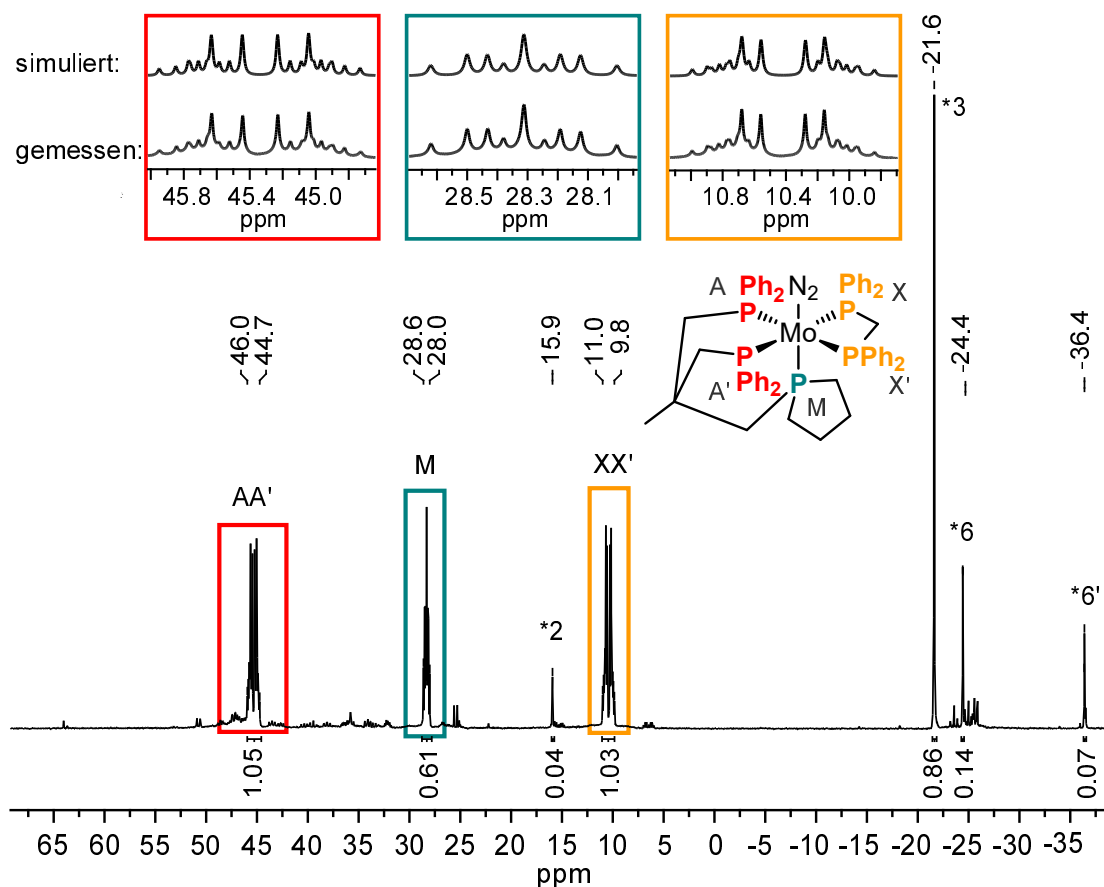


Abb. 5.43.: $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) gemessen in $\text{THF-}d_8$, wobei als Hauptprodukt der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) entstand.

Tab. 5.6.: Aufgelistet sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen δ der Signale des Mono-(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) sowie die entsprechenden metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten [Hz].

δ/ppm	P-Atom	P_A	$P_{A'}$	P_X	$P_{X'}$
46.0 - 44.7	P_A				
46.0 - 44.7	$P_{A'}$	25.4			
11.0 - 9.8	P_X	-29.0	94.0		
11.0 - 9.8	$P_{X'}$	93.6	-28.5	-13.0	
28.6 - 28.0	P_M	-30.4	-30.4	-19.5	-19.6

lett (Abb. 5.43, *2) zu erkennen, welches bereits bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) auftrat und dem Komplex $[\text{Mo}(\text{dppm})_3]$ (**91**) zugeordnet werden konnte (vgl. *2 in Abb. 5.22, Abschnitt 5.3.1). Des Weiteren enthält das Produkt noch eine erhebliche Menge an unkoordinierten Coliganden dppm (**13**, Abb. 5.43, *3). Das Dublett *6 sowie das Triplett *6' (Abb. 5.43) kann dem unkoordinierten Liganden trpd-1pln (**11**) zugeordnet werden. In dem Bereich um das Signal *6 sind darüber hinaus noch weitere, wenig intensive Signale zu sehen. Hierbei könnte es sich um unkoordinierte Diphenylphosphindonoren des Liganden trpd-1pln (**11**) handeln. In geringen Mengen treten im ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich von 50 ppm bis 5 ppm noch weitere Signalsets auf (Abb. 5.43). Aufgrund der Banden im IR-Spektrum (Abb. 5.42), die im Vergleich zur intensivsten Bande ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2023 \text{ cm}^{-1}$) bei kleineren Wellenzahlen auftreten, und den bereits genannten Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich des Signals *6 wird davon ausgegangen, dass diese Signalsets von nicht näher identifizierbaren Bis(distickstoff)-Komplexen resultieren.

Infolge der geringen Menge an Nebenprodukten gelang es, das gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) nahezu vollständig auszuwerten (Abb. 5.44). Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält alle entsprechenden Signale des koordinierten Liganden trpd-1pln (**11**) und des koordinierten Coliganden dppm (**13**) (Abb. 5.44). Allein die Zuordnung der CH-Gruppen im aromatischen Bereich, die zwischen 135 ppm und 127 ppm auftreten, gelang nicht. Dabei wurde die Zuordnung insbesondere durch die Signale des freien Coliganden dppm (**13**) erschwert.

Die Halogenidanalyse zeigt, dass das Produkt noch 1.78 % Iodid enthält (Tab. 5.7). Das deutet darauf hin, dass das Nebenprodukt $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**) entstanden ist. Ähnliche Molybdän(I)-Halogenido-Komplexe ($[\text{MoBr}(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**143**) und $[\text{MoI}(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**146**)) sind vermutlich ebenfalls bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Komplexe $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**) beziehungsweise $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) entstanden (vgl. Kapitel 5.3.1 und 5.3.3). NMR-spektroskopisch konnte der d_5 -Iodido-Komplex $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**) allerdings wegen des Paramagnetismus dieses Komplexes nicht nachgewiesen werden.

Die Werte der Elementaranalyse stimmen wesentlich besser mit den berechneten Werten überein, wenn das Nebenprodukt $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**) bei der Elementaranalyse auf Grundlage der Iodidanalyse mit eingerechnet wird (Tab. 5.7). Die berechneten Werte für ein Gemisch der Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) und $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**) beruhen auf einem Verhältnis der Komplexe **18** und **151** von 93:16.

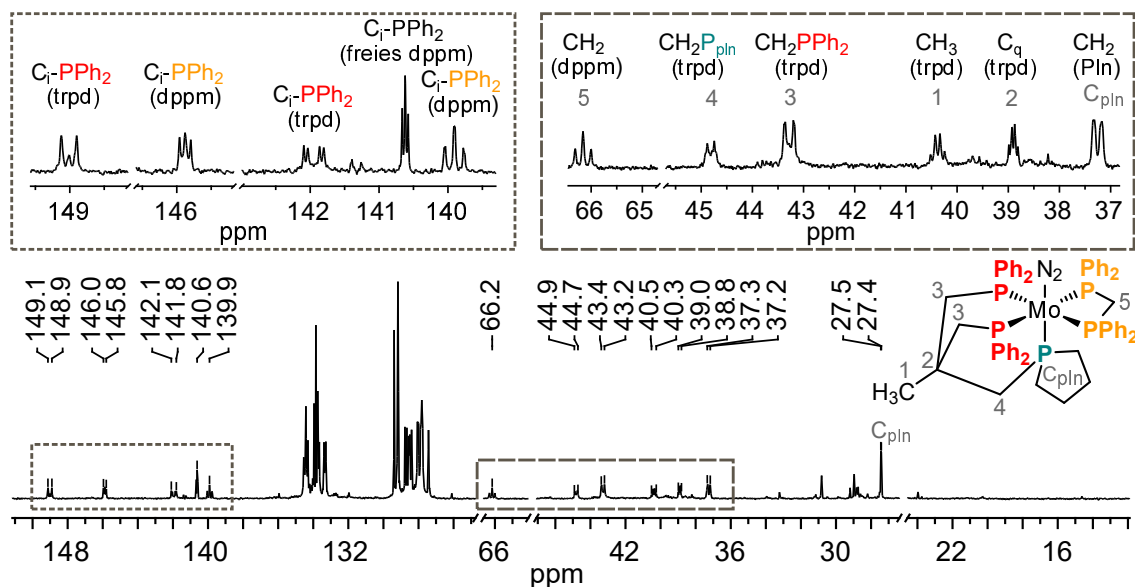


Abb. 5.44.: $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Tab. 5.7.: Elementaranalyse des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) und die berechneten Werte für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) sowie einer Mischung aus $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) und $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**151**).

$\text{C}_{58}\text{H}_{59}\text{MoN}_2\text{P}_5$ (18)	N (%)	C (%)	H (%)	I^- (%)
berechnet für 18	2.71	67.3	5.75	0.0
gemessen	1.34	66.0	6.15	1.78
berechnet für 18 + 151 (93:16)	2.28	66.4	5.67	1.78

5.3.6. Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) unter Einsatz des Coliganden dmpm (**14**)

Der Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) wurde mittels Natriumamalgam im Beisein des Coliganden dmpm (**14**) reduziert, um den Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17**) zu erhalten. Dieser Komplex (**17**) stellt das Pendant zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**), welcher den tripodalen Liganden trpd-1 (**39**) enthält und von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde,^[98,291] dar. Die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) unter Einsatz des Coliganden dmpm (**14**) führte ausschließlich zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**), bei dem in *trans*-Position zum N_2 -Liganden ein Diphenylphosphindonor und in *cis*-Stellung zum N_2 -Liganden die Diisopropylphosphanylgruppe des tripodalen Liganden trpd-1 (**39**) koordinierte.^[98,291] Indessen ist durch die Natriumamalgamreduktion des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) in Anwesenheit

des Coliganden dmpm (**14**) ein Isomerengemisch aus zwei Mono(distickstoff)-Komplexen mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) entstanden (Abb. 5.45). Beim Isomer **17a** koordiniert der Phospholandonor des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) in *trans*-Stellung zum N_2 -Liganden, wohingegen beim Isomer **17b**, wie beim Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**), ein Diphenylphosphindonor an dieser Position koordiniert. Da sich die Komplexzusammensetzung des Isomerengemisches (**17a**, **17b**) lediglich durch den Alkylphosphindonor des tripodalen Liganden vom Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) unterscheidet (Phospholanyl- versus Diisopropylphosphanylgruppe), bestätigt die Isomerbildung des Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) die Annahme, dass Phospholanylgruppen sterisch weniger anspruchsvoll als Diisopropylphosphanylgruppen sind.^[212,281]

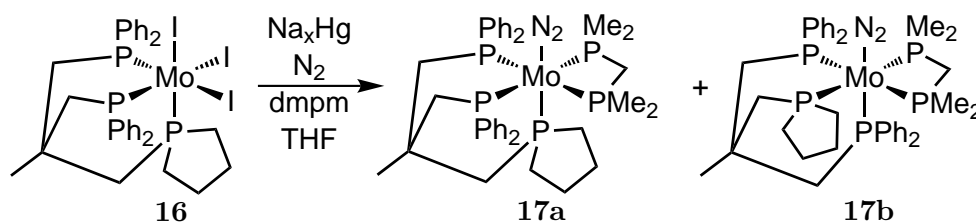


Abb. 5.45.: Bei der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) in Anwesenheit des Coliganden dmpm (**14**) entstanden zwei Isomere des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**).

Im Folgenden wird die schwingungs- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) bei der Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) beschrieben.

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Im IR-Spektrum sind im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz eine breite Bande bei 1964 cm^{-1} und mehrere Schultern beziehungsweise sehr schwache Banden bei 1991 cm^{-1} , 1977 cm^{-1} , 1956 cm^{-1} , 1933 cm^{-1} und 1919 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 5.46, schwarz). Dagegen tritt im Raman-Spektrum die intensivste Bande bei 1972 cm^{-1} auf (Abb. 5.46, rot). Obendrein sind im Raman-Spektrum noch zwei Schultern bei 1991 cm^{-1} sowie 1979 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 1954 cm^{-1} zu sehen (Abb. 5.46, rot), die im IR-Spektrum bei nahezu identischen Wellenzahlen vorzufinden sind (vgl. oben). Vermutlich handelt es sich bei der Bande von 1964 cm^{-1} im IR- und 1972 cm^{-1} im Raman-Spektrum nicht um die gleiche NN-Streckschwingungsbande. Die Bande bei 1972 cm^{-1} , die nur im Raman-Spektrum zu sehen ist, wird wahrscheinlich im IR-Spektrum sowohl von der Bande bei 1977 cm^{-1} , die als Schulter zu erkennen ist, als auch von der Bande bei 1964 cm^{-1} überlagert. Analog dazu ist es möglich, dass im Raman-Spektrum die Bande bei 1972 cm^{-1} die Bande bei 1964 cm^{-1} , welche nur im IR-Spektrum sichtbar ist,

überlagert.

Die Vielzahl der Banden deutet auf die Bildung mehrerer Produkte hin. Dementgegen konnten NMR-spektroskopisch nur die zwei Isomere des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) nachgewiesen werden (s. u.). Deshalb wird vermutet, dass Festkörpereffekte zu einer Aufspaltung der NN-Streckschwingungsbanden und somit zu dieser Bandenvielzahl führen.^[364–366,393]

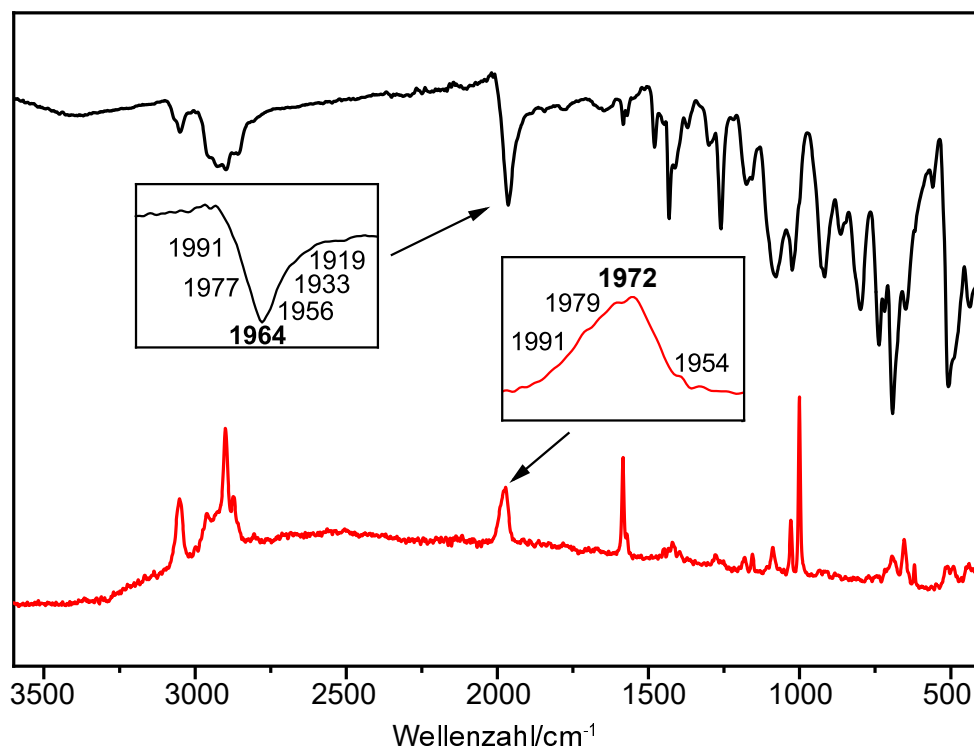


Abb. 5.46.: IR-Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (rot) des Isomerengemisches des Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**). Das Raman-Spektrum wurde mit dem Faktor 15 multipliziert.

Durch die Aufnahme eines Flüssig-IR-Spektrums (Abb. 5.47) wurde bestätigt, dass ein Festkörpereffekt zu der Vielzahl von Banden führt, da es nur noch eine Bande bei 1980 cm^{-1} und eine Schulter bei 1967 cm^{-1} im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz zeigt. Dies korreliert mit der Bildung zweier isomerer Formen des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**).

Da Alkylphosphindonoren in *trans*-Position zum N_2 -Liganden zu einer stärkeren Aktivierung der NN-Bindung als Alkylphosphindonoren in *cis*-Stellung zum N_2 -Liganden führen sollten,^[98,99,194,289,291,292] wird die NN-Streckschwingungsbande bei 1967 cm^{-1} im Flüssig-IR-Spektrum (Abb. 5.47) dem Isomer **17a**, indem der Phospholandonor in *trans*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert, zugeordnet. Infolgedessen wird die Bande bei 1980 cm^{-1} im Flüssig-IR-Spektrum (Abb. 5.47) dem Isomer **17b** zugeordnet, bei dem die Phospholanylgruppe in *cis*-Stellung zum N_2 -Liganden koordiniert.

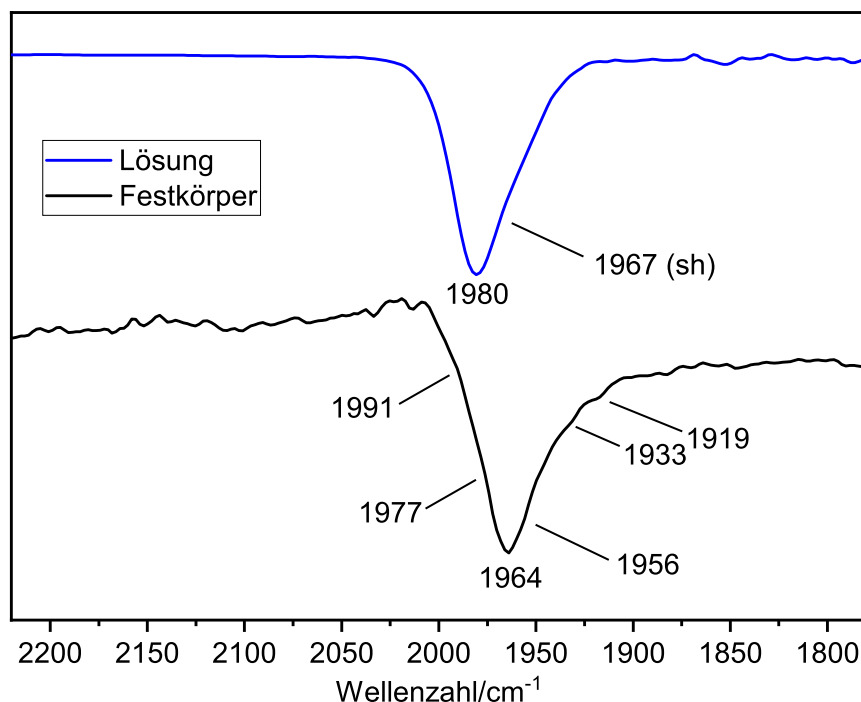


Abb. 5.47.: Vergleich des Flüssig-IR-Spektrums (blau, gemessen in THF) und des Festkörper-IR-Spektrums (schwarz) des Isomerengemisches mit der Komplexzusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**).

Eine genaue Zuordnung der Banden im Festkörper-IR-Spektrum (Abb. 5.46) zu den beiden Isomeren ist nicht möglich. Um die Mono(distickstoff)-Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) in Bezug auf die Aktivierung des N_2 -Liganden dennoch einordnen zu können, wird die intensivste NN-Streckschwingungsbande im Festkörper-IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1964 \text{ cm}^{-1}$, Abb. 5.46) für einen Vergleich mit dem Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), welcher den Coliganden dppm (**13**) enthält, gewählt. Die intensivste NN-Streckschwingungsbande des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) tritt bei einer Wellenzahl von 2023 cm^{-1} auf (Abb. 5.42, Kapitel 5.3.5). Der Austausch des Coliganden dppm (**13**) durch das Alkylphosphin dmpm (**14**) führt folglich zu einer Verschiebung der NN-Streckschwingungsfrequenz von 59 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Dies geht mit einer wesentlich besseren Aktivierung der NN-Bindung als im Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) einher. Die bessere Aktivierung resultiert aus der größeren Zahl an Dialkylphosphindonoren, die eine bessere σ -Donor- und eine geringere π -Akzeptorfähigkeit als Arylphosphine aufweisen.^[4,210-212]

Ein Vergleich der intensivsten NN-Streckschwingungsbande des Isomerengemisches mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) im Festkörper-IR-Spektrum ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1964 \text{ cm}^{-1}$, Abb. 5.46) mit der NN-Streckschwingungsfrequenz des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1965 \text{ cm}^{-1}$)^[98,291] zeigt,

dass eins der beiden Isomere (**17a** oder **17b**) eine nahezu identische Aktivierung des N_2 -Liganden, wie der Komplex $[Mo(N_2)(trpd-1)(dmpm)]$ (**40**), aufweist.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Durch die Aufnahme eines ^{31}P -NMR- (Abb. 5.48) und eines $^{31}P, ^{31}P$ -COSY-NMR-Spektrums wurde belegt, dass sich die beiden Koordinationsisomere **17a** und **17b** des Mono-(distickstoff)-Komplexes mit der Zusammensetzung $[Mo(N_2)(trpd-1pln)(dmpm)]$ in einem Verhältnis von 1.8:1 gebildet haben. Bei dem Isomer **17a**, welches das Hauptprodukt darstellt, befindet sich die Phospholanylgruppe in *trans*-Position zum N_2 -Liganden. Im zweiten Isomer **17b**, welches circa zu einem Drittel vorliegt, koordiniert die Phospholanylgruppe des Liganden *trpd-1pln* (**11**) hingegen in *trans*-Stellung zu einer Dimethylphosphanylgruppe des Coliganden *dmpm* (**14**) sowie in *cis*-Position zum N_2 -Liganden.

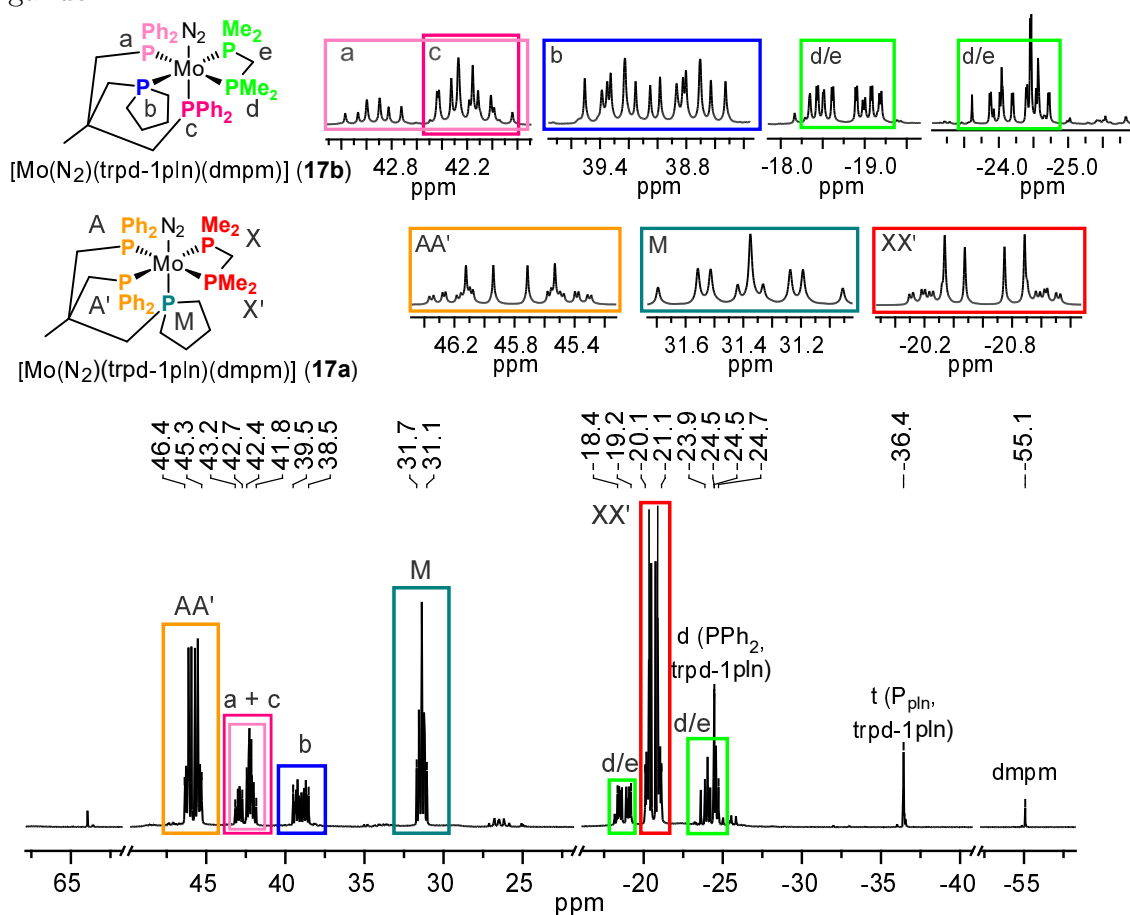


Abb. 5.48.: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Natriumamalgamreduktion von $[Mo_3(trpd-1pln)]$ (**16**) bei Verwendung des Coliganden *dmpm* (**14**) gemessen in $THF-d_8$, wobei zwei Isomere mit der Zusammensetzung $[Mo(N_2)(trpd-1pln)(dmpm)]$ (**17a**, **17b**) entstanden.

Aufgrund der Koordination des Phospholandonors des Liganden *trpd-1pln* (**11**) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden resultiert im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.48) für das Komplexisomer **17a** ein charakteristisches AA'XX'M-Aufspaltungsmuster. Der AA'-Teil, welcher den Diphenylphosphindonoren des tripodalen Liganden *trpd-1pln* (**11**) zuzuordnen

ist, ist bei einer chemischen Verschiebung von 46.4 ppm bis 45.3 ppm zu finden (Abb. 5.48, orange markiert). Der M-Teil bei 31.7 ppm bis 31.1 ppm wird durch den Phosphorandonor des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) hervorgerufen (Abb. 5.48, petrol markiert). Die Dimethylphosphindonoren des Coliganden dmpm (**14**) können dem XX'-Teil, welcher bei einer chemischen Verschiebung von -20.1 ppm bis -21.1 ppm liegt, zugeordnet werden (Abb. 5.48, rot markiert). Die Zuordnung der Signale erfolgte hierbei durch die Auswertung des entsprechenden ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrums.

Das AA'XX'M-Spektrum, welches durch das Isomer **17a** hervorgerufen wird, konnte mithilfe eines Simulationsprogramms simuliert werden. Eine Gegenüberstellung der gemessenen und der simulierten Signale ist in Abbildung 5.49 dargestellt.

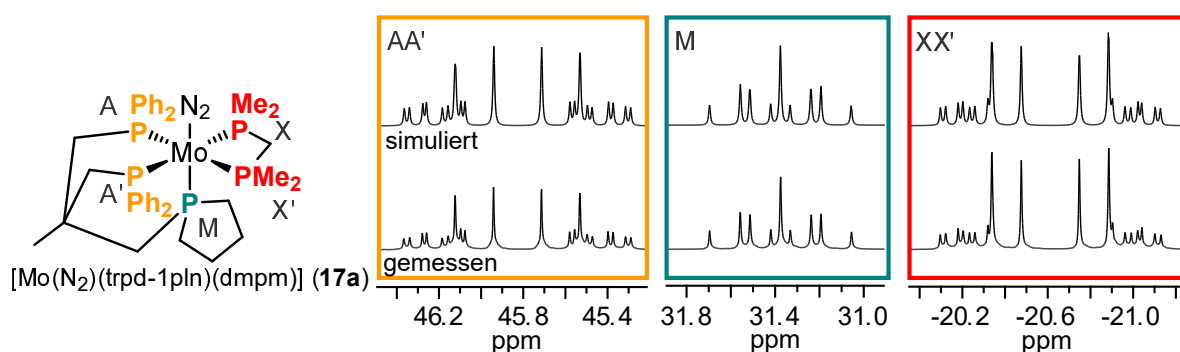


Abb. 5.49.: Gegenüberstellung der gemessenen (unten) und simulierten (oben) Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum der isomeren Form **17a** mit der Komplexzusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$, welche bei der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) unter Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) entstand.

Anhand der Simulation konnten die metallvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten der isomeren Form **17a** des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ bestimmt werden (Tab. 5.8). Auffällig ist hierbei, dass die Kopplungskonstante $^2J_{P_X P_{X'}}$ mit einem Wert von 3.6 Hz sehr gering ist. Dies resultiert vermutlich daraus, dass die Kopplung der ^{31}P -Kerne der beiden Dimethylphosphindonoren (X, X') des Coliganden dmpm (**14**) nicht nur metall- sondern auch ligandvermittelt ist. Der geringe Wert von 3.6 Hz kann durch die unterschiedlichen Vorzeichen der metall- und der ligandvermittelten $^2J_{P_X P_{X'}}$ -Kopplungskonstante resultieren.^[291,392]

Für das zweite Isomer **17b** des Mono(distickstoff)-Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.48) fünf Multipletts. Die Diphenylphosphindonoren verursachen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei überlagerte Multipletts im Bereich von 43.2 ppm bis 41.8 ppm, wobei die Diphenylphosphanylgruppe c (Abb. 5.48, pink markiert) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden und der Diphenylphosphindonor a (Abb. 5.48, rosa markiert) in *trans*-Stellung zum Dimethylphosphindonor d des Coliganden dmpm (**14**) koordiniert. Wegen der Überlagerung der Signale können die entsprechenden $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden.

Tab. 5.8.: Angegeben sind die chemischen Verschiebungen δ im ^{31}P -NMR-Spektrum der Signale des Isomers **17a** mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ und die entsprechenden $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten [Hz].

δ/ppm	P-Atom	P_A	$P_{A'}$	P_X	$P_{X'}$
46.4 - 45.3	P_A				
46.4 - 45.3	$P_{A'}$	-13.5			
-20.1 - (-21.1)	P_X	-30.0	96.3		
-20.1 - (-21.1)	$P_{X'}$	96.3	-30.0	3.6	
31.7 - 31.1	P_M	-29.5	-29.5	-22.4	-22.4

Der Phospholandonor **b** koordiniert ebenfalls *trans* zum Coliganden **dmpm** (**14**) und das zugehörige Multiplett befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 39.5 ppm bis 38.5 ppm (Abb. 5.48, blau markiert). Die beiden Multipletts, die durch die Dimethylphosphindonoren **d** und **e** des Coliganden **dmpm** (**14**) hervorgerufen werden, treten bei -18.4 ppm bis -19.2 ppm sowie bei -23.9 ppm bis -24.7 ppm auf (Abb. 5.48, grün markiert). Eine genauere Zuordnung der Multipletts ist jedoch nicht möglich. Zudem sind im Bereich des Multipletts, welches bei -23.9 ppm bis -24.7 ppm vorliegt, noch weitere Signale zu erkennen. Das Dublett bei -24.5 ppm kann den Diphenylphosphanylgruppen des unkoordinierten, tripodalen Liganden **trpd-1pln** (**11**) zugewiesen werden. Das Triplet für die Phospholanylgruppe des unkoordinierten, tripodalen Liganden **trpd-1pln** (**11**) ist bei -36.4 ppm lokalisiert. Da das Triplet zu dem Dublett im Verhältnis von 1:2 auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um den freien Liganden **trpd-1pln** (**11**) und nicht um einzelne dekoordinierte Ligandenarme des koordinierten, tripodalen Liganden **trpd-1pln** (**11**) handelt. Eine Simulation der Signale des Isomers **17b** gelang insbesondere aufgrund der Überlagerung der Signale nicht. Anhand der Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren (^{31}P , ^{31}P -COSY- sowie ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrum) erfolgte die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Phosphinen **a**, **b**, **c** sowie **d/e**. Interessanterweise war dabei keine Kopplung zwischen den ^{31}P -Kernen der Dimethylphosphanylgruppen **d** und **e** des Coliganden **dmpm** (**14**) zu erkennen. Da bereits beim Isomer **17a** nur eine kleine $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 3.6 Hz (Tab. 5.8) bestimmt werden konnte, gleicht sich möglicherweise die metallvermittelte $^2J_{PP}$ -Kopplung mit der ligandvermittelten $^2J_{PP}$ -Kopplung aufgrund von entgegengesetzten Vorzeichen aus, weswegen netto eine Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 0$ Hz resultiert.

Da das ^{31}P -NMR-Spektrum nur Signale für die beiden Isomere des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) aufzeigt, wird bestätigt, dass die Vielzahl der NN-Streckschwingungsbanden im Festkörper-IR- und Raman-Spektrum (Abb. 5.46) infolge von Festkörpereffekten entstehen.

Des Weiteren wurde vom Produkt der Natriumamalgamelektrolyse der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) im Beisein des Coliganden dmpm (**14**) eine Elementaranalyse aufgenommen. Der gemessene Kohlenstoff- und Wasserstoffwert stimmen im Bereich der Toleranzgrenze von 0.4% mit den berechneten Werten überein (vgl. Kapitel 7.4.10). Allerdings ist der Stickstoffwert zu gering. Das kann zum einen mit einer schwachen Molybdän-Stickstoff-Bindung erklärt werden, sodass während der Messung der N_2 -Ligand dekoordiniert. Zum anderen können auch enthaltene Nebenprodukte, die NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind, wie zum Beispiel ein paramagnetischer Molybdän(I)-Iodido-Komplex der Form $[\text{MoI}(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**152**) (vgl. Kapitel 5.3.1, 5.3.3 und 5.3.5), zu dieser Abweichung des Stickstoffwertes führen. Um die Bildung eines solchen Iodido-Komplexes zu bestätigen, hätte eine Iodidanalyse durchgeführt werden müssen. Dafür lag jedoch nicht genug Substanz vor.

5.4. Protonierung der Distickstoff-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden

Die meisten synthetisierten Molybdän-Distickstoff-Komplexe mit den tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-3pln (**9**) weisen eine NN-Streckschwingungsfrequenz unter 2000 cm^{-1} auf (vgl. Abb. 5.50 und Kapitel 5.3.1 bis 5.3.2). Damit sollten die N_2 -Liganden dieser Mono(distickstoff)-Komplexe für eine Protonierung ausreichend aktiviert und für die Reduktion zu Ammoniak zugänglich sein.^[99]

In Anlehnung an den Chatt-Zyklus (Kapitel 2.3.1) erfolgten Versuche, durch die Umsetzung der in Abbildung 5.50 abgebildeten Mono(distickstoff)-Komplexe mit Brønstedt-Säuren eine zweifache Protonierung des jeweiligen N_2 -Liganden zu erreichen und somit die entsprechenden NNH_2 -Komplexe darzustellen.

Alle Protonierungsversuche wurden unter Inertgas folgendermaßen durchgeführt: Nachdem der entsprechende Komplex in 0.3 mL und die jeweilige Säure in 0.2 mL des NMR-Lösungsmittels THF- d_8 gelöst wurde, wurden bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beide Lösungen zueinander gegeben, anschließend in ein Youngtube überführt und schnellstmöglich NMR-spektroskopisch untersucht.

Begonnen wurde mit dem Versuch der Protonierung der Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**), da das Isomer **17b** den analogen Komplex zum literaturbekannten Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) darstellt, welcher anstelle einer Phospholengruppe eine Diisopropylphosphineinheit im tripodalen Ligandensystem (trpd-1 , **39**) enthält und von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde.^[98,291] Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) wurde mit der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (kurz: HBAr_4^{F} mit $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^- = \text{Tetrakis}[3,5\text{-bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}]\text{borat}$)^[372] zum entsprechenden NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]^{2+}$ (**153**) umgesetzt.^[98,291] Des-

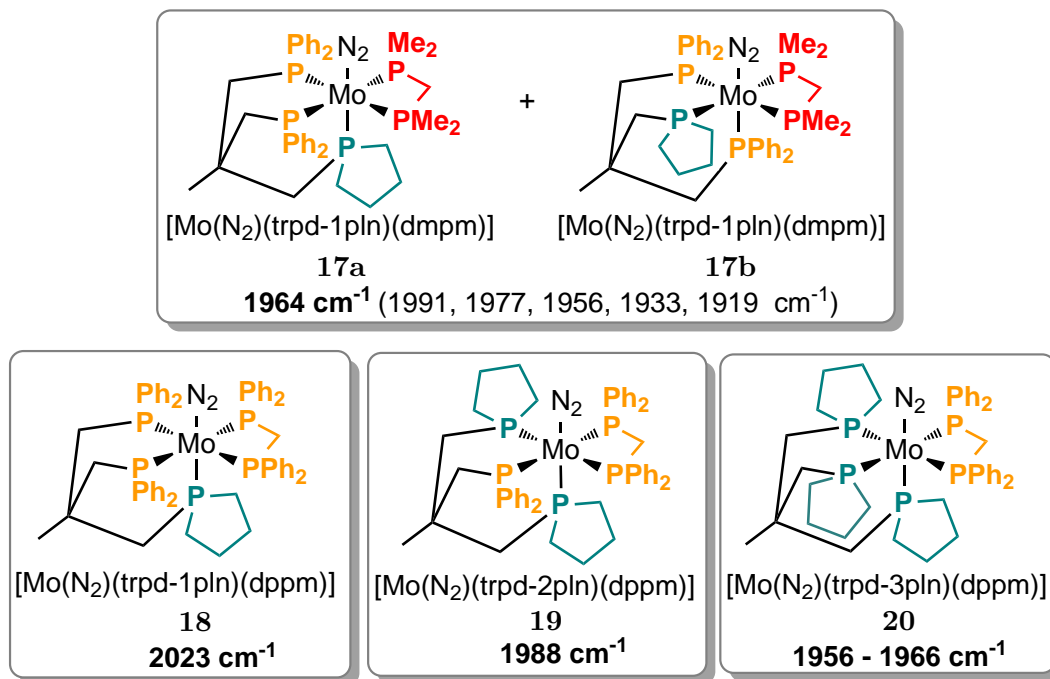


Abb. 5.50.: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Mono(distickstoff)-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden, die in Bezug auf die Protonierung des N₂-Liganden untersucht wurden. Des Weiteren sind die NN-Streckschwingungsfrequenzen der jeweiligen Mono(distickstoff)-Komplexe angegeben.

halb wurde für die Protonierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Mono(distickstoff)-Komplexe [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**), [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**), [Mo(N₂)(trpd-2pln)(dppm)] (**19**) und [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) (vgl. Kapitel 5.3) ebenfalls diese Säure als Protonierungsmittel gewählt. Die Untersuchungen wurde durch den Einsatz der Säure [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]^[394] ergänzt.

5.4.1. Protonierungsversuch von [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**) mit HBar₄^F

Alle NN-Streckschwingungsfrequenzen des Isomerengemisches mit der Zusammensetzung [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**) liegen unterhalb von 2000 cm⁻¹, wobei die intensivste Bande im IR-Spektrum bei 1964 cm⁻¹ lokalisiert ist (Abb. 5.46). Die N₂-Liganden der Isomere **17a** und **17b** sind folglich moderat aktiviert, sodass diese, wie der N₂-Ligand im literaturbekannten, analogen Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-1)(dmpm)] (**40**),^[98,291] protonierbar sein sollten. Für die Protonierung der N₂-Liganden wurde das Isomerengemisch des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**) (10 mg, 12.7 μmol) mit 2.03 Äquivalenten HBar₄^F versetzt. Die NMR- und anschließende IR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Umsetzung mit HBar₄^F wird im Folgenden beschrieben und diskutiert.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Das nach der Protonierung aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum wies keine Signale der ursprünglichen Isomere des Mono(distickstoff)-Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) mehr auf (vgl. Abb. 5.51, unten und Mitte). Dafür entstanden bei einer chemischen Verschiebung von 42.0 ppm bis 41.6 ppm, 20.3 ppm bis 19.3 ppm sowie -1.30 ppm bis -1.40 ppm neue Signale (Abb. 5.51, Mitte und oben (Vergrößerung), hellblau markiert), die im ^{31}P , ^{31}P -COSY-NMR-Spektrum eine Kopplung zueinander aufzeigen. Im ^1H , ^{31}P -HMBC-Spektrum ist zu erkennen, dass das Signal mit einem „dt“-Kopplungsmuster bei 42.0 ppm bis 41.6 ppm durch die Diphenylphosphanylgruppen und das „tt“-Signal bei 20.3 ppm bis 19.3 ppm durch den Phospholandonor des Liganden trpd-1pln (**11**) hervorgerufen wird. Das breite Dublett bei -1.30 ppm bis -1.40 ppm konnte anhand des ^1H , ^{31}P -HMBC-Spektrums den Dimethylphosphanylgruppen des koordinierten Coliganden dmpm (**14**) zugeordnet werden.

Sowohl die Anzahl der Signale als auch die vorgestellte Zuordnung der Phosphanylgruppen lässt darauf schließen, dass diese drei Signale durch den entsprechenden NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})](\text{BArF})_2$ (**154a**), der durch die Protonierung des Isomers **17a**, welches eine AA'XX'M-Signalstruktur im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5.51 unten, dunkelblau markiert) aufzeigt, resultieren. Allerdings ist das „dt“-Kopplungsmuster des Signals bei 42.0 ppm bis 41.6 ppm sowie eines breiten Dubletts bei -1.30 ppm bis -1.40 ppm ungewöhnlich. Eine Erklärung dafür könnte einerseits sein, dass eine stark verzerrte oktaedrische Geometrie des NNH_2 -Komplexes **154a** vorliegt, sodass kein AA'XX'M-Spektrum wie beim Mono(distickstoff)-Komplex **17a** mehr erhalten wird. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass der N_2 -Ligand nicht protoniert wurde, sondern dieser bei der Reaktion mit HBAr_4^{F} dekoordinierte. Dadurch kann ein Komplex mit einer reinen Pentaphosphin Umgebung entstanden sein, der dieses ungewöhnliche Kopplungsmuster verursacht, oder ein Lösungsmittelmolekül des NMR-Lösungsmittels (THF- d_8) besetzt die Koordinationsstelle des N_2 -Liganden.

Darüber hinaus sind im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der Protonierungsreaktion noch weitere Signale (Abb. 5.51, Mitte und oben (Vergrößerung), orange markiert) zu sehen. Mithilfe des ^1H , ^{31}P -HMBC-Spektrums konnte eine Zuordnung dieser Signale zu den entsprechenden Phosphanylgruppen erfolgen. Bei einer chemischen Verschiebung von 76.1 ppm bis 75.3 ppm ist ein „dtd“-Signal zu erkennen, welches einer Diphenylphosphanylgruppe zugeordnet werden kann. Das „tdd“-Signal bei 56.4 ppm bis 55.4 ppm wird durch die Phospholanylgruppe hervorgerufen. Die zweite Diphenylphosphanylgruppe des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) verursacht im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Multiplett bei 17.7 ppm bis 16.8 ppm. Außerdem liegen für die beiden Dimethylphosphanylgruppen des koordinierten Coliganden dmpm (**14**) noch zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von -13.1 ppm bis -14.2 ppm sowie von -31.5 ppm bis -32.5 ppm vor. Indes-

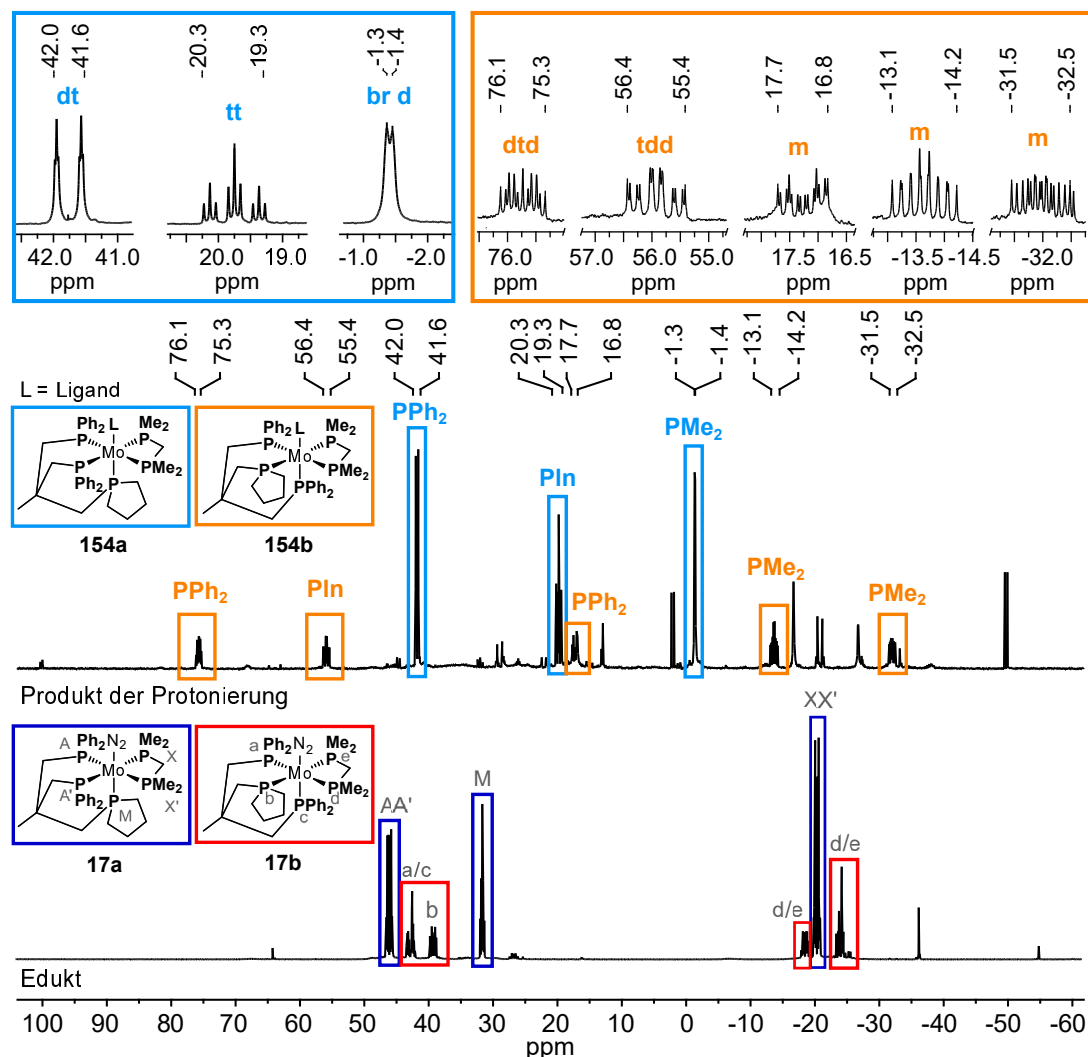


Abb. 5.51.: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektren des Isomerengemisches von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) (unten, dunkelblau und rot markiert) und des Produktes der Protonierungsreaktion mit HBar_4^{F} (Mitte, hellblau und orange markiert) jeweils gemessen in $\text{THF-}d_8$. Zudem ist eine Vergrößerung der Signale des Protonierungsproduktes gezeigt (oben, hellblau und orange markiert).

sen sind im $^{31}\text{P},^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum nur teilweise Kopplungen dieser fünf Signale untereinander zu erkennen. Es liegt jedoch nahe, dass diese Signale durch die Protonierung des zweiten Isomers des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17b**, Abb. 5.51 unten, rot markiert) hervorgerufen werden und womöglich der entsprechende NNH_2 -Komplex **154b** entstanden ist (vgl. Abb. 5.51, orange markiert).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes der Protonierungsreaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) weist ein Singulett bei 9.23 ppm und ein weiteres bei 8.44 ppm auf. Diese Signale deuten auf die Bildung von NNH_2 -Komplexen hin, da in diesem Bereich die Protonen von NNH_2 -Liganden auftreten.^[367]

Bei der Umsetzung von Distickstoff-Komplexen mit Säuren könnten anstelle von NNH_2 -Komplexen auch Metall-Hydrido-Komplexe entstehen. Die Bildung eines Molybdän-

Hydrido-Komplexes mit einer Pentaphosphinumgebung kann allerdings ausgeschlossen werden, da das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Hydrid-Signal mit einer negativen chemischen Verschiebung aufzeigt.^[123,196,295–298]

IR-spektroskopische Untersuchung

Die IR-spektroskopische Untersuchung sollte aufgrund der charakteristischen NH-Schwingungen eines NNH_2 -Komplexes im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} eine Bestätigung für das Vorliegen von NNH_2 -Komplexen bringen.^[289,367,369,371]

Die Aufnahme eines IR-Spektrums erwies sich jedoch wegen einer Gelbildung der Produktlösung im Youngtube während der NMR-spektroskopischen Untersuchung als problematisch. Diese Bildung eines Gels wird auf eine Wechselwirkung des Produktes mit dem Lösungsmittel THF- d_8 zurückgeführt. Durch das Vorliegen eines Gels konnte das Protonierungsprodukt nicht in ein anderes Gefäß zum Entfernen des Lösungsmittels überführt werden. Es gelang aber eine geringe Menge des Gels mit einem dünnen Stab aus dem Youngtube zu entfernen und direkt IR-spektroskopisch zu untersuchen. Allerdings sind im IR-Spektrum (Abb. 5.52) vorwiegend die intensiven C-D- und C-O-C-Schwingungsbanden des Lösungsmittels THF- d_8 (Literaturwerte:^[371] $\tilde{\nu}_{\text{CD}} \approx 2100\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{COC}} = 1150\text{ cm}^{-1}$ bis 1070 cm^{-1}) und die intensiven Banden der C-F-Schwingungen von $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ (Literaturwerte:^[395] $\tilde{\nu}_{\text{C-F}} = 1345\text{ cm}^{-1}$ bis 1265 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} bis 1105 cm^{-1} und 720 cm^{-1} bis 535 cm^{-1}) zu erkennen.

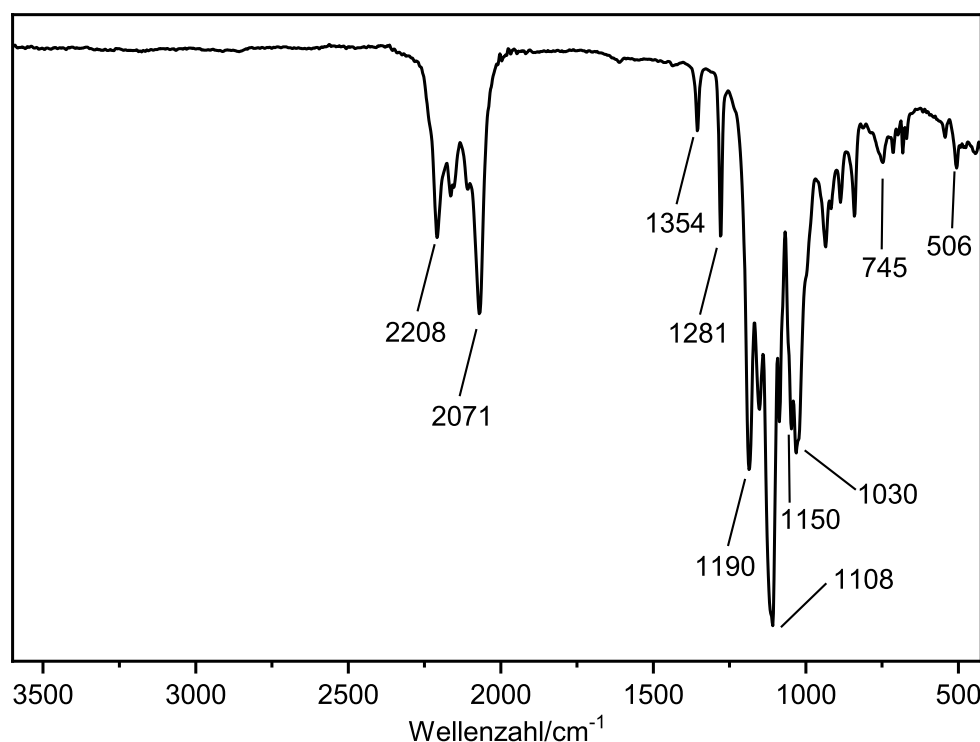


Abb. 5.52.: IR-Spektrum des Produktes der Protonierungsreaktion des Isomerengemisches von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) bei der Verwendung von HBAr_4^{F} .

Die Protonierung sollte noch einmal unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung mittels eines anderen Lösungsmittels, wie zum Beispiel Dichlormethan, in ein anderes Gefäß überführt werden, damit das Lösungsmittel vor der IR-spektroskopischen Untersuchung im Vakuum entfernt wird. Das könnte dazu führen, dass die wenig intensiven NH-Schwingungsbanden zu erkennen sind. Die Aufnahme des Protonierungsproduktes in Dichlormethan könnte hingegen zu einer Zersetzung des Produktes führen.^[203,396] Des Weiteren ist die isolierte Darstellung der möglichen NNH₂-Komplexe mit der Zusammensetzung des Komplex-Kations [Mo(NNH₂)(trpd-1pln)(dmpm)]²⁺ im größeren Maßstab von Interesse, um weitere Untersuchungen durchführen zu können. Zum Beispiel könnte eine DTA-TG-Messung die Koordination von Lösungsmittelmolekülen ausschließen beziehungsweise nachweisen. Zudem könnten durch Aufarbeitungsschritte des Produktes der Protonierung des Isomerenmischens [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**) Nebenprodukte oder überschüssige Säure abgetrennt werden, was zur Intensivierung der Banden des NNH₂-Komplexes im IR-Spektrum führen könnte.

5.4.2. Protonierungsversuch von [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**) mit HBAR₄^F und [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]

Für die Umsetzung zu einem NNH₂-Komplex wurde der Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**) (11.0 mg, 10.6 µmol), welcher als Coligand dppm (**13**) anstelle von dmpm (**14**) besitzt, mit 2.05 Äquivalenten der Säure HBAR₄^F versetzt. Im aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektrum war kein Erhalt der Pentaphosphinumgebung zu erkennen und es konnte kein definiertes Produkt identifiziert werden. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch für die Protonierung des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**) die Säure [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]^[394] verwendet. Mit dieser Säure konnte J. JUNGE in *aktuellen Arbeiten* den Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) ebenfalls zum NNH₂-Komplex umsetzen.^[396] Für die Protonierung wurde der Komplex **18** (11.9 mg, 11.5 µmol) mit 2.95 Äquivalenten Säure versetzt. In diesem Fall wurde ein leichter Überschuss der Säure gewählt, um sicherzustellen, dass genügend Protonen für eine Protonierung des N₂-Liganden vorliegen. Es zeigte sich jedoch, dass die Pentaphosphinumgebung nicht mehr im ³¹P-NMR-Spektrum zu erkennen war. Außerdem konnte kein definiertes Produkt identifiziert werden.

Erwartungsgemäß konnte der N₂-Ligand von [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**), welcher eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 2023 cm⁻¹ aufweist, nicht protoniert werden. Dieser Versuch bestätigt, dass bei einer NN-Streckschwingungsfrequenz oberhalb von 2000 cm⁻¹ N₂-Liganden in Molybdän-Mono(distickstoff)-Komplexen nicht ausreichend für eine Protonierung aktiviert sind. Bereits J. KRAHMER stellte fest, dass der N₂-Li-

gand des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**107**), welcher nur Diphenylphosphinonoren enthält und eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 2035 cm^{-1} aufweist, nicht protonierbar ist (vgl. Kapitel 5.3, Einleitung).^[99,289]

5.4.3. Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) mit HBAr_4^{F}

Mit einer NN-Streckschwingungsfrequenz von 1988 cm^{-1} , die lediglich geringfügig höher als im protonierbaren Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1979\text{ cm}^{-1}$)^[99,289] ist, sollte der N_2 -Ligand im Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) für eine Protonierung ausreichend aktiviert sein. Für einen Protonierungsversuch des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) wurde wiederum HBAr_4^{F} als Protonierungsmittel verwendet. Hierfür wurde der Komplex (7.5 mg, 7.5 μmol) mit 2.00 Äquivalenten der Säure HBAr_4^{F} , gelöst in THF- d_8 , versetzt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktes der Protonierungsreaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) mit HBAr_4^{F} zeigte, dass nicht der gewünschte NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]^{2+}$ (**155**) entstanden ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist vorwiegend ein Triplett bei 44.4 ppm, welches mit einem Dublett bei 23.7 ppm koppelt, zu erkennen. Die Kopplungskonstante beträgt hierbei $J_{\text{PP}} = 41.9\text{ Hz}$. Durch die Auswertung des ^1H , ^{31}P -HMBC-NMR-Spektrums stellte sich heraus, dass das Signal bei 44.4 ppm mit aromatischen Protonen koppelt, währenddessen das Signal bei 23.7 ppm eine Kopplung zu aliphatischen Protonen aufweist. Zusammen mit dem Kopplungsmuster spricht dies dafür, dass die beiden Signale durch den koordinierten Liganden trpd-2pln (**10**) hervorgerufen werden. Die genaue Zusammensetzung des Komplexes konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Für die IR-spektroskopische Untersuchung wurde das Produkt der Protonierungsreaktion in Benzol- d_6 aufgenommen. Dies ermöglichte die Überführung des Produktes aus dem Youngtube in ein anderes Gefäß, sodass das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden konnte. Im gemessenen IR-Spektrum waren weder im Bereich der NH-Schwingungen eines koordinierten NNH_2 -Liganden, die im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} auftreten müssten,^[289,367,369,371] noch im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenzen des Eduktes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) Banden zu erkennen.

Um den gewünschten NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]^{2+}$ (**155**) zu erhalten, müssten weitere Protonierungsversuche mit anderen Säuren, wie zum Beispiel $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$, vorgenommen werden.

5.4.4. Protonierungsversuch von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$

Der N_2 -Ligand des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) weist eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1956 cm^{-1} bis 1966 cm^{-1} auf und sollte damit für eine Umsetzung zum NNH_2 -Komplex ausreichend aktiviert sein. Für die Protonierung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) wurde als Protonierungsmittel die Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ verwendet, da *aktuelle Arbeiten* von J. JUNGE bei der Umsetzung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**42**) zum NNH_2 -Komplex ergaben, dass bei der Verwendung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ anstelle von HBAr_4^{F} der entsprechende NNH_2 -Komplex mit höherer Reinheit erhalten wurde.^[396] Um den NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]^{2+}$ (**156**) darzustellen, wurde der Mono(distickstoff)-Komplex **20** (7.5 mg, 8.9 μmol) mit 3.00 Äquivalenten der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ versetzt und die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist weiterhin ein AA'XX'M-Kopplungsmuster zu erkennen, wobei alle Signale im Vergleich zum Edukt $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) eine Hochfeldverschiebung erfuhren (vgl. Abb. 5.53, unten und oben). Die Pentaphosphinumgebung blieb durch die Protonierung erhalten und die Verschiebung der Signale ins Hochfeld deutet auf die Bildung des NNH_2 -Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]^{2+}$ (**156**) hin.^[98,99,123,196,289,291] Das AA'-Signal für die *äquatorialen* Phospholandonoren ist bei einer chemischen Verschiebung von 18.6 ppm bis 17.8 ppm vorzufinden (Abb. 5.53 oben, petrol markiert). Das entsprechende Signal des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) trat bei 36.7 ppm bis 35.3 ppm auf (Abb. 5.53 unten, petrol markiert) und erfuhr damit im Mittel eine Verschiebung von 17.8 ppm. Der *axiale* Phospholandonor (M-Signal) wurde bei der Protonierungsreaktion durch die *trans*-Stellung zum N_2 -Liganden beziehungsweise zum möglichen NNH_2 -Liganden am meisten beeinflusst. Hierbei zeigte sich eine Änderung der chemischen Verschiebung von 32.1 ppm bis 31.4 ppm auf -12.1 ppm bis -13.0 ppm ($\Delta\delta = 44.4\text{ ppm}$) (vgl. Abb. 5.53, pink markiert). Ähnliche Werte wurden für die Änderung der chemischen Verschiebung des *axialen* Phosphins bei der Umsetzung der im Arbeitskreis TUCZEK synthetisierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**157**) ($\Delta\delta = 45.5\text{ ppm}$)^[123,196], $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**108**) ($\Delta\delta = 44.7\text{ ppm}$)^[99,289] und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) ($\Delta\delta = 46.8\text{ ppm}$)^[98,291] zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen erhalten.

Das Signal der *äquatorialen* Diphenylphosphindonoren (XX'-Signal) ist nach Umsetzung mit der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ bei 5.20 ppm bis 4.40 ppm vorzufinden (Abb. 5.53 oben, orange markiert). Verglichen mit dem Edukt $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (Abb. 5.53 unten, orange markiert) liegt das XX'-Signal des möglichen NNH_2 -Komplexes **156** um 7.9 ppm (im Mittel) weiter ins Hochfeld verschoben.

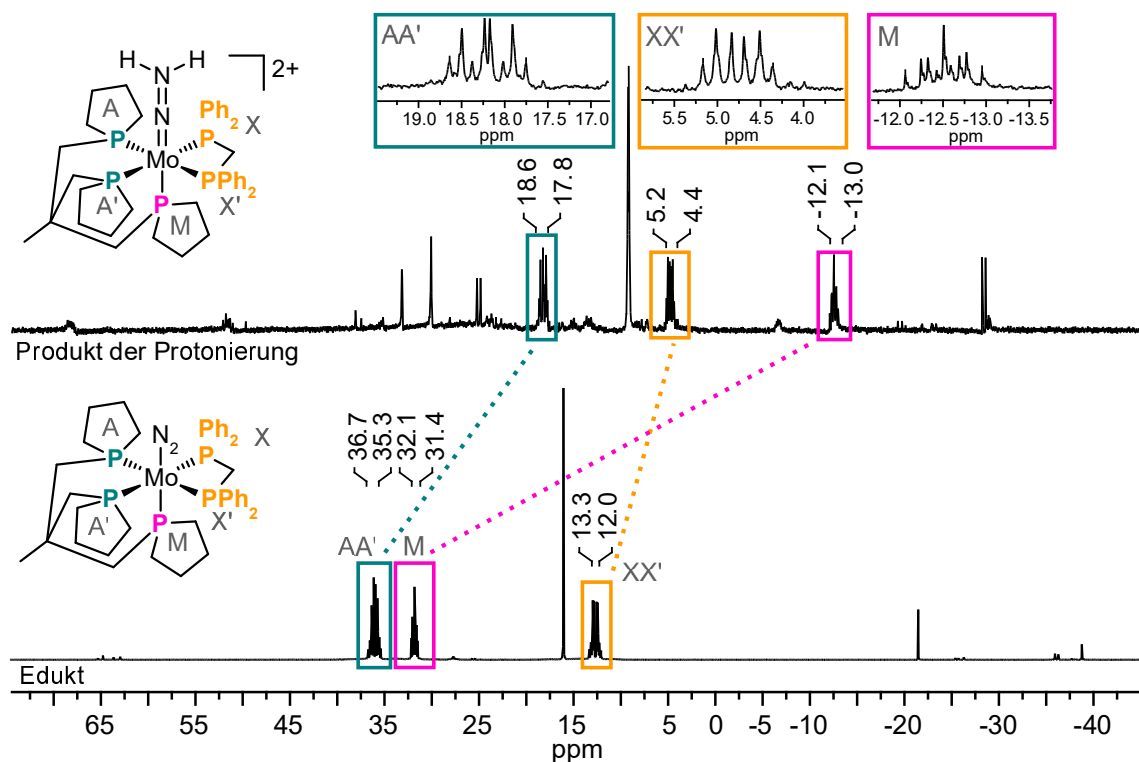


Abb. 5.53.: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPD-NMR-Spektren des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) (unten) und dessen Protonierungsprodukt bei der Verwendung der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (oben), wobei es sich wahrscheinlich um einen NNH_2 -Komplex handelt, jeweils gemessen in $\text{THF-}d_8$.

Die Bildung eines NNH_2 -Komplexes wird durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.94 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, da in diesem Bereich die Signale für die Protonen eines NNH_2 -Liganden liegen.^[367] Bei der Umsetzung von Distickstoff-Komplexen mit Säuren kann nicht nur der N_2 -Ligand protoniert werden, sondern es können auch Metall-Hydrido-Komplexe entstehen. Die Bildung eines Molybdän-Hydrido-Komplexes mit einer Pentaphosphin Umgebung kann allerdings ausgeschlossen werden, da das ^1H -NMR-Spektrum kein Hydrid-Signal mit einer negativen chemischen Verschiebung aufzeigt.^[123,196,295–298]

IR-spektroskopische Untersuchung

Da beim Produkt der Protonierung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) eine Gelbildung auftrat, wurde es in Dichlormethan gelöst. Nachdem das Protonierungsprodukt in einen Kolben überführt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene braun-gelbe Öl IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 5.54).

Das IR-Spektrum (Abb. 5.54) zeigt weder im Bereich der NN-Streckschwingungsfrequenz des Eduktes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) noch im Bereich der NH-Schwingungen eines koordinierten NNH_2 -Liganden, die bei 3400 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} auftreten müssten,^[289,367,369,371] Banden. Das Fehlen der NH-Schwingungsbanden im IR-Spektrum

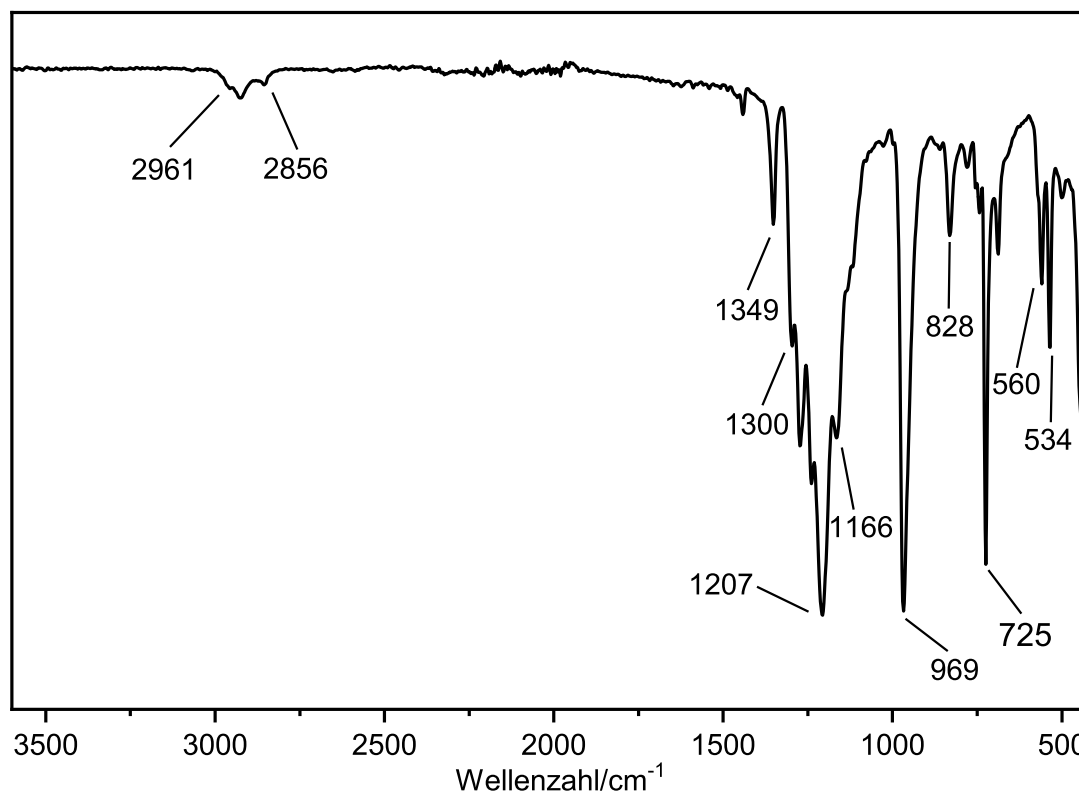


Abb. 5.54.: IR-Spektrum des Produktes der Protonierungsreaktion des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) bei der Verwendung der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$.

wurde bei der Protonierung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) ebenfalls beobachtet und auf die Empfindlichkeit des NNH_2 -Komplexes gegenüber Luftfeuchtigkeit zurückgeführt.^[291] Die erkennbaren Banden im IR-Spektrum (Abb. 5.54) des Produktes der Protonierung des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) werden vermutlich durch die Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ hervorgerufen^[394] und die gesamten Banden eines möglichen NNH_2 -Komplexes sind aufgrund zu geringer Intensität nicht zu erkennen. Deswegen müsste die Protonierung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) im größeren Maßstab wiederholt und der Versuch unternommen werden, den möglichen NNH_2 -Komplex isoliert darzustellen. Durch Aufarbeitungsschritte des Produktes könnte eventuell überschüssige Säure abgetrennt werden, was zur Intensivierung der Banden des NNH_2 -Komplexes im IR-Spektrum führen könnte.

5.5. Zusammenfassung und Diskussion der Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden

Die Synthese von tripodalen Liganden mit Phospholandonoren und deren Koordinationsverhalten an Molybdän für die Darstellung von Mono(distickstoff)-Komplexen wurde vorgestellt. Zudem wurden Protonierungsversuche unternommen, um den Einsatz dieser Komplexe für die N₂-zu-NH₃-Reduktion zu untersuchen.

Zunächst wurden die benötigten Molybdän(III)-Stufen für die Darstellung von Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexen synthetisiert. Hierbei zeigte sich, dass der tripodale Ligand trpd-3pln (**9**) die beste Umsetzung mit dem Präkursor [MoBr₃(thf)₃] (**83**) aufwies, sodass der Molybdän(III)-Komplex [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) erhalten wurde. Die tripodalen Liganden trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) konnten mit dem Präkursor [MoI₃(thf)₃] (**84**) zu den Molybdän(III)-Stufen [MoI₃(trpd-2pln)] (**15**) und [MoI₃(trpd-1pln)] (**16**) umgesetzt werden.

Um ausgehend von der Molybdän(III)-Stufe [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**) einen Mono(distickstoff)-Komplex zu erhalten, wurde bei der Natriumamalgamreduktion dppm (**13**) beziehungsweise dmpm (**14**) als Coligand eingesetzt. Die Natriumamalgamreduktion unter Einsatz des Coliganden dppm (**13**) führte zum gewünschten Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**), allerdings war die Abtrennung der bei der Natriumamalgamreduktion ebenfalls entstandenen Nebenprodukte nicht möglich. Bei den Nebenprodukten handelt es sich wahrscheinlich um den Komplex [Mo(dppm)₃] (**91**), den *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*-[Mo(N₂)₂(κ²-trpd-3pln)₂] (**142**) sowie den Bromido-Komplex [MoBr(trpd-3pln)(dppm)] (**143**). Von dem Mono(distickstoff)-Komplex [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, die zwei kristallographisch unabhängige, verzerrt oktaedrische Mono(distickstoff)-Komplexe mit leicht unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln aufzeigt. Die NN-Streckschwingungsfrequenz des N₂-Liganden des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) tritt im IR-Spektrum im Bereich von 1956 cm⁻¹ bis 1966 cm⁻¹ auf, sodass der N₂-Ligand für eine Protonierung ausreichend aktiviert ist. Die Pentaphosphinumgebung blieb nach der Protonierung mit der Säure [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄] erhalten. Eine stabile Ligandenumgebung ist eine wichtige Anforderung eines potentiellen Katalysators für die N₂-zu-NH₃-Reduktion. Anhand der vorliegenden Daten wird davon ausgegangen, dass der Mono(distickstoff)-Komplex **20** zum NNH₂-Komplex [Mo(NNH₂)(trpd-3pln)(dppm)]²⁺ (**156**) umgesetzt werden konnte.

Die Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) anstelle von dppm (**13**) sollte die Aktivierung des N₂-Liganden infolge der erhöhten Anzahl von Alkylphosphindonoren im Mono(distickstoff)-Komplex weiter steigern. Indes führte die Natriumamalgamreduktion mit dem Coliganden dmpm (**14**) zu einer nur zu einer sehr geringen Umsetzung zum Mono-

(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dmpm})]$ (**36**) und zum anderen zu weiteren Nebenprodukten, wie zum Beispiel dem *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) sowie dem homoleptischen Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**).

Ausgehend von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) gelang mittels Natriumamalgamreduktion die Synthese des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**). Des Weiteren ist bei der Natriumamalgamreduktion ein Nebenprodukt entstanden, welches dem *cis*-Bis(distickstoff)-Komplex *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) zugeordnet wurde. Die Protonierung des N_2 -Liganden des Mono(distickstoff)-Komplexes **19**, welcher eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1988 cm^{-1} aufweist, mit der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ war dagegen nicht erfolgreich.

Die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**) bei der Verwendung des Coliganden *dmpm* (**14**) führte, wie bei der Reduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**12**), nicht zum entsprechenden Mono(distickstoff)-Komplex. Allein die Bildung des *cis*-Bis(distickstoff)-Komplexes *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-2pln})_2]$ (**145**) konnte nachgewiesen werden.

Für die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) wurde ebenfalls der Einsatz von *dppm* (**13**) sowie *dmpm* (**14**) als Coligand untersucht. Bei der Verwendung von *dppm* (**13**) konnte der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), wobei der Phospholandonor in *trans*-Position zum N_2 -Liganden koordiniert, synthetisiert werden (Abb. 5.55, links). Die Bildung dieses Mono(distickstoff)-Komplexes zeigt, dass der Phospholandonor sterisch weniger anspruchsvoll als ein Diisopropylphosphindonor ist. Dies wird durch den Vergleich mit der Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) mit dem tripodalen Liganden (1-Diisopropylphosphinomethyl)-1,1-bis(diphenylphosphinomethyl)ethan (*trpd-1*, **39**) bei Verwendung des Coliganden *dppm* (**13**) verdeutlicht (Abb. 5.55).^[98,291] Der

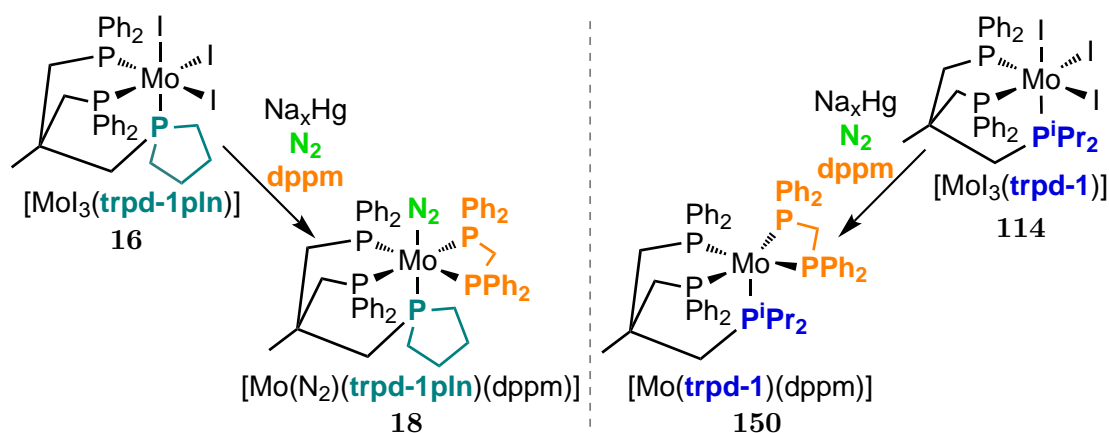


Abb. 5.55.: Vergleich der Produkte $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) und $[\text{Mo}(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**150**)^[98,291], die bei den Natriumamalgamreduktionen der entsprechenden Molybdän(III)-Vorstufen **16** und **114** und der Verwendung des Coliganden *dppm* (**13**) entstanden sind.

Ligand trpd-1 (**39**) enthält anstelle eines Phospholandonors, wie im tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), eine Diisopropylphosphanylgruppe. Durch die Natriumamalgamreduktion der Molybdän(III)-Stufe $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1})]$ (**114**) im Beisein des Coliganden dppm (**13**) konnte L. SÖNCKSEN nicht den Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**149**) synthetisieren. Anstelle dessen erhielt er den Pentaphosphin-Komplex $[\text{Mo}(\text{trpd-1})(\text{dppm})]$ (**150**), welcher eine Koordinationszahl von fünf besitzt (Abb. 5.55, rechts).^[98,291] Der N_2 -Ligand des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) weist eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 2023 cm^{-1} auf. Die Aktivierung der NN-Bindung ist deswegen verglichen mit der in dem von J. KRAHMER synthetisierten Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**107**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2035\text{ cm}^{-1}$), welcher nur Diphenylphosphindonoren enthält (Abb. 5.1),^[99,289] geringfügig niedriger. Diese leicht verbesserte Aktivierung reichte jedoch erwartungsgemäß für eine Protonierung des N_2 -Liganden mit den Säuren $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}_4^{\text{F}}$ oder $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ nicht aus, da die NN-Streckschwingungsfrequenz oberhalb von 2000 cm^{-1} liegt.

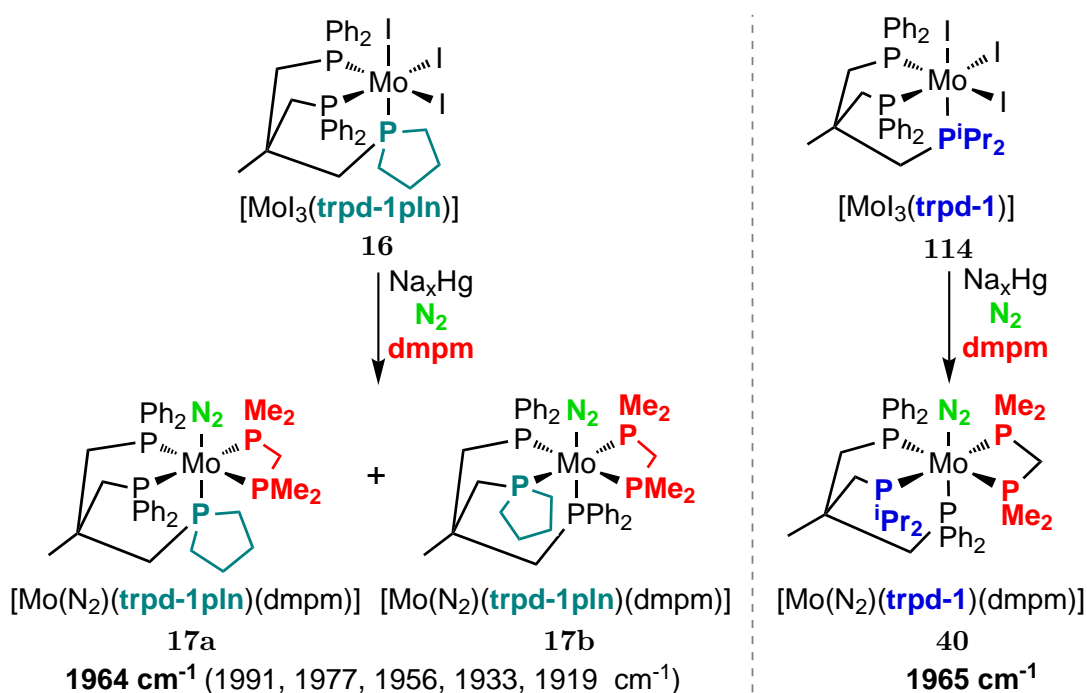


Abb. 5.56.: Vergleich der Produkte $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**)^[98,291], die bei den Natriumamalgamreduktionen der entsprechenden Molybdän(III)-Vorstufen **16** und **114** und der Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) entstanden sind.

Durch die Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) bildeten sich bei der Natriumamalgamreduktion des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) zwei Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) (Abb. 5.56, links). Die Isomerbildung trat beim Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), welcher anstatt des Coliganden dmpm (**14**) dppm (**13**) enthält, womöglich aus sterischen Gründen

nicht auf. Beim Isomer **17a** mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$, welches als Hauptprodukt entstand, koordiniert der Phospholandonor des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden, wohingegen beim Isomer **17b** ein Diphenylphosphindonor des tripodalen Liganden in *trans*-Stellung zum N_2 -Liganden koordiniert. Aufgrund der Isomerbildung und von Festkörpereffekten treten im IR-Spektrum des Isomerengemisches mehrere Banden für die NN-Streckschwingung auf, wobei die intensivste Bande bei 1964 cm^{-1} vorzufinden ist. Diese NN-Streckschwingungsfrequenz ist verglichen mit der NN-Streckschwingungsfrequenz des N_2 -Liganden des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**) um 59 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und weist damit eine wesentlich größere Aktivierung des N_2 -Liganden auf. Ein Vergleich mit dem analogen Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**, $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1965\text{ cm}^{-1}$)^[98,291], welcher von L. SÖNCKSEN synthetisiert wurde, legt dar, dass die Aktivierung des N_2 -Liganden im Komplex **40** nahezu identisch mit der Aktivierung des N_2 -Liganden in einem der Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a** oder **17b**) ist (vgl. Abb. 5.56). Beim Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) wurde hingegen keine Isomerbildung, sondern nur die Bildung des Komplexes, bei dem der Diisopropylphosphindonor in *cis*-Position zum N_2 -Liganden und in *trans*-Position zum N_2 -Liganden ein Diphenylphosphindonor des Liganden trpd-1 (**39**) koordiniert (Abb. 5.56, rechts), beobachtet.^[98,291]

Da der literaturbekannte Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) mittels HBAr_4^{F} zum entsprechenden NNH_2 -Komplex umgesetzt werden konnte,^[98,291] wurde für die Protonierung der Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) ebenfalls die Säure HBAr_4^{F} gewählt. Der Erhalt der Pentaphosphinumgebung, die Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum und das ^1H -NMR-Spektrum deuten auf eine Umsetzung zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen hin.

Bei der Protonierung aller Mono(distickstoff)-Komplexe, die die tripodalen Liganden mit Phospholanylgruppen (trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**)) enthalten, trat eine Gelbildung im Youngtube ein, die auf Wechselwirkungen der Protonierungsprodukte mit dem Lösungsmittel THF- d_8 zurückgeführt wird. Deshalb sollte bei zukünftigen Protonierungsversuchen ein anderes Lösungsmittel gewählt werden. Die Synthese der literaturbekannten NNH_2 -Komplexe $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**158**)^[123,196] sowie $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**159**)^[96,294] ($\text{tdppcy} = 1,3,5\text{-cis,cis-Tris-(diphenylphosphino)cyclohexan}$), die ebenfalls eine Pentaphosphinumgebung aufweisen, erfolgte durch die Umsetzung der entsprechenden N_2 -Komplexe mit der Säure HBAr_4^{F} in CD_2Cl_2 . Allerdings weisen die Mono(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) in THF- d_8 eine bessere Stabilität als in CD_2Cl_2 auf. Aktuelle Untersuchungen im Arbeitskreis TUCZEK ergaben, dass sich $\text{Et}_2\text{O-}d_{10}$ als Lösungsmittel für die

Protonierung von Mono(distickstoff)-Komplexen eignet,^[193] weshalb jenes bereits bei der Synthese des NNH₂-Komplexes [Mo(NNH₂)(OTf)(prPP(Ph)P-pln)(PMePh₂)]OTf (**99**) verwendet wurde und sich durch eine verbesserte Produktbildung im Vergleich zum Lösungsmittel THF-*d*₈ auszeichnete (vgl. Kapitel 4.4). Deshalb sollte zukünftig das Lösungsmittel Et₂O-*d*₁₀ für die Protonierung der Mono(distickstoff)-Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden verwendet werden. Zudem könnte der Einsatz weiterer Säuren, wie zum Beispiel Trifluormethansulfonsäure (TfOH), als Protonierungsmittel untersucht werden. TfOH wurde unter anderem für die Protonierung des literaturbekannten Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**108**) verwendet.^[99,289] Des Weiteren sollten die erfolgreichen Protonierungsversuche der N₂-Liganden der Komplexe [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**) und [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**), die im NMR-Maßstab stattfanden, mit einem größeren Ansatz wiederholt werden, um die NNH₂-Komplexe, zum Beispiel durch Fällungsreaktionen, isolieren zu können. Dadurch könnten womöglich einerseits die schwachen NH-Banden der NNH₂-Komplexe im IR-Spektrum erkennbar sein und andererseits weitere Charakterisierungsmethoden, wie die Durchführung einer Einkristallstrukturanalyse oder DTA-TG-Messung, anwendbar sein, um den Erhalt von NNH₂-Komplexen zu bestätigen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Coliganden einen großen Einfluss auf die Bildung der Mono(distickstoff)-Komplexe hat. Die Synthese von Mono(distickstoff)-Komplexen mit mehr als drei Alkylphosphinen bei der Verwendung der tripodalen Liganden trdp-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**), die Phospholandonoren oder Phospholan- und Diphenylphosphindonoren enthalten, gelang nicht beziehungsweise nur mit einer sehr geringen Umsetzung. Da eine Phospholanylgruppe sterisch weniger anspruchsvoll als eine Diphenylphosphanylgruppe ist,^[212,281,301–304] das anhand der Einkristallstrukturdaten des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) bestätigt wurde, wird diese Limitierung auf drei Alkylphosphindonoren auf elektronische Effekte zurückgeführt. Alkylphosphine sind bessere σ -Donoren und schwächere π -Akzeptoren als Arylphosphine.^[4,210–212] Diese unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften führen dazu, dass Mono(distickstoff)-Komplexe, die in ihrer Pentaphosphinumgebung auch Alkylphosphine enthalten, eine bessere Aktivierung der NN-Bindung als vergleichbare Komplexe, die nur Arylphosphine besitzen, aufweisen.^[96–99,123,141,194,196,198,289,291,292,294] Allerdings wird durch die geringere π -Akzeptorfähigkeit der Alkylphosphine die Metall-Phosphin-Bindung geschwächt. Insbesondere stellten die Mono(distickstoff)-Komplexe, die einen tripodalen Liganden mit Phospholanylgruppen und insgesamt mehr als drei Alkylphosphindonoren enthalten, keine stabilen Verbindungen dar.

Die kleiner werdenden NN-Streckschwingungsfrequenzen der Mono(distickstoff)-Komplexe mit den tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**) ($[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**)), die den Coliganden dppm (**13**) enthalten, veranschaulichen, dass die Aktivierung der NN-Bindung mit der Anzahl der Phospholandonoren des tripodalen Liganden zunimmt (Abb. 5.57).

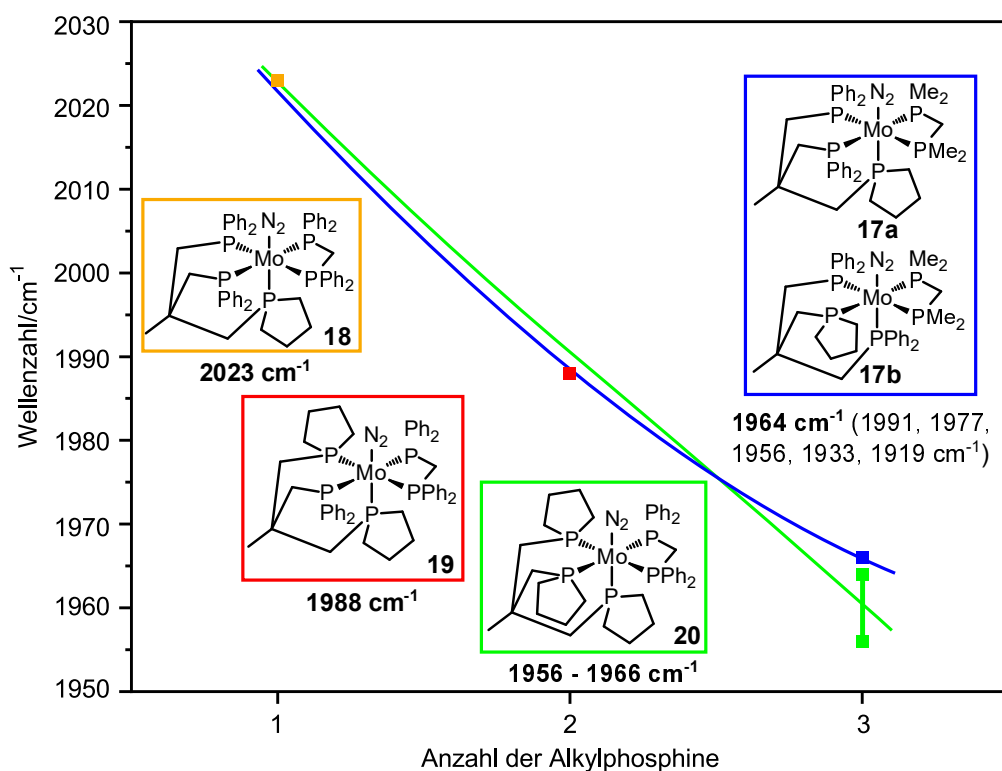


Abb. 5.57.: Vergleich der NN-Streckschwingungsfrequenzen der Mono(distickstoff)-Komplexe **18**, **19**, **20** sowie **17a** und **17b**, die die tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**) enthalten.

Die NN-Streckschwingungsfrequenzen der N_2 -Liganden der Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**), welche den Coliganden dmpm (**14**) enthalten, liegen zwischen der NN-Streckschwingungsfrequenz der Mono(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**). Der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) sowie die Isomere mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) weisen von allen Mono(distickstoff)-Komplexen mit den tripodalen Phospholanliganden die stärkste Aktivierung der NN-Bindung auf, weshalb diese Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe durch die Reaktion mit Säuren unter Erhalt der Pentaphosphinumgebung protoniert und zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen umgesetzt werden konnten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung mehrzähliger Liganden, die achirale Phospholanylgruppen enthalten, und dessen Koordinationsverhalten an Molybdän für die Anwendung in der synthetischen Stickstofffixierung untersucht. Es gelang die Synthese der ersten Distickstoff-Komplexe mit Phospholandonoren. Die Verwendung von Phospholandonoren im Bereich der synthetischen Stickstofffixierung war bis dato noch gänzlich unbekannt und resultierte aus der Motivation heraus, dass der Einsatz von Alkylphosphinen in Kombination mit einer gewissen sterischen Abschirmung sowohl des Metallzentrums als auch des N₂-Liganden zu einem geeigneten Katalysator für die N₂-zu-NH₃-Reduktion führen kann.^[4,96–98,123,192,194,196,198,210–212,281,289,291,292,295–298]

Die Herausforderung dieser Arbeit bestand insbesondere darin, einen achiralen Phospholanbaustein zu synthetisieren, der durch eine Substitutionsreaktion in mehrzählige Ligandgerüste eingeführt werden kann. Die Einführung dieses Bausteins in tridentate sowie in tripodale Ligandgerüste mit einem Neopentylrückgrat und das Koordinationsverhalten der resultierenden Liganden an Molybdän(III) sowie Molybdän(0) wurde untersucht. Im Folgenden werden diese Ergebnisse kurz zusammengefasst, gegenübergestellt und der Einsatz von Phospholandonoren in der molybdänbasierten Stickstofffixierung diskutiert.

Lithiumphospholanid (**2**, Li-PIn)

Als geeigneter Phospholanbaustein stellte sich das Lithiumphospholanid (**2**, Li-PIn) heraus, welches durch die Reduktion von Ethylphospholanat (**22**) und die anschließende Umsetzung des entstandenen Phospholans (**24**, H-PIn) mit *n*-Butyllithium synthetisiert werden konnte. Die Umsetzung zum Li-PIn (**2**) ist notwendig, da es sich beim H-PIn (**24**) selbst um ein flüchtiges Öl handelt, welches nicht gelagert werden kann. Im Gegensatz zu H-PIn (**24**) handelt es sich bei Li-PIn (**2**) um einen Feststoff, der sich durch eine gute Lagerungsfähigkeit in der Glovebox bei -20 °C auszeichnet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Li-PIn (**2**) im Lösungsmittel THF, welches ein gängiges Lösungsmittel für die Ligandsynthesen ist, beziehungsweise in THF-*d*₈ Aggregate bildet. Die Entstehung der Aggregate ist konzentrationsabhängig und beeinflusst das Reaktionsverhalten des Li-PIn (**2**) (s. u.).

Ligandsynthesen

Durch die Verwendung des Phospholanbausteins Li-PIn (**2**) konnten zum einen der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) und zum anderen die tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) synthetisiert werden (Abb. 6.1).

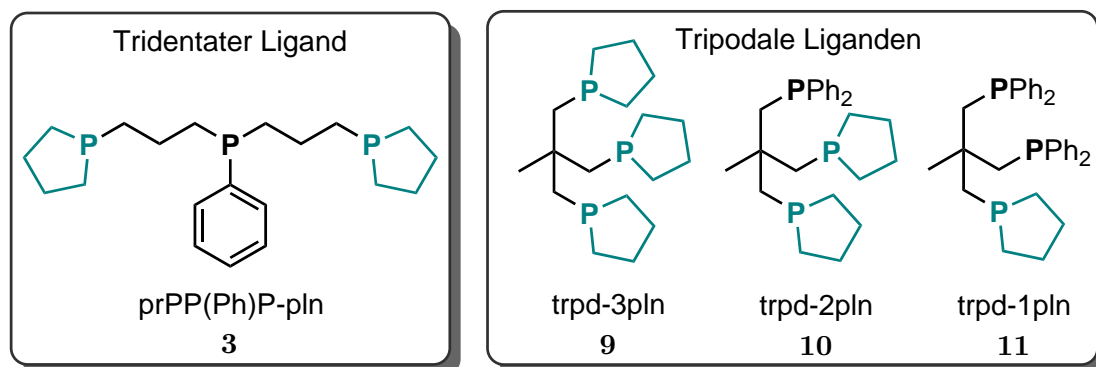


Abb. 6.1.: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten dreizähligen Liganden mit Phospholanonoren.

Um das Reaktionsverhalten des Li-PIn (**2**) zur Darstellung von mehrzähligen Phosphinliganden zu untersuchen, wurde mit der Synthese des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) begonnen. Durch die Linearität der Ligandvorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) wird die Umsetzung mit dem Li-PIn (**2**) nicht von sterischen Einflüssen des Ligandgerüsts erschwert. Die Reaktion des Li-PIn (**2**) mit der Vorstufe Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**) zum gewünschten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) gelang durch den Einsatz von *n*-Butyllithium. Durch die Hinzugabe von *n*-Butyllithium konnten die in THF entstandenen Li-PIn-Aggregate wieder aufgebrochen werden,^[196] sodass die Substitution der Chloride der Ligandvorstufe **26** durch das Phospholanid stattfinden konnte.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von L. SÖNCKSEN, in denen es aus sterischen Gründen lediglich gelang, eine Diisopropylphosphanylgruppe in ein Neopentylgrundgerüst einzubauen,^[98,291] war in der vorliegenden Arbeit die Einführung von ein, zwei und drei Phospholananylgruppen in ein tripodales Neopentyligandgerüst erfolgreich, sodass die Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**) synthetisiert werden konnten (Abb. 6.1). Bei der Darstellung dieser Liganden erwies sich *n*-Butyllithium ebenfalls als wichtiges Reagenz für die erfolgreiche Umsetzung des Li-PIn (**2**) mit den jeweiligen chlorierten Ligandenvorstufen MeC(CH₂Cl)₃ (**124**), MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂ (**29**) und MeC(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**30**). Bei der Synthese des Liganden trpd-3pln (**9**) konnte die Bildung von Nebenprodukten nicht vollständig unterdrückt werden. Die Nebenproduktbildung wurde auf einen konkurrierenden Lithium-Halogen-Austausch, welcher bei größeren Mengen an *n*-Butyllithium verstärkt auftrat, zurückgeführt. Dagegen scheint bei der Synthese der Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**), trpd-1pln (**11**) sowie

trpd-2pln (**10**) der Lithium-Halogen-Austausch, vermutlich aufgrund der enthaltenen (Di)phenylphosphanylgruppen der Ligandvorstufen, nicht bevorzugt zu sein.

Molybdän(III)-Komplexe

Da eine etablierte Route, um Molybdän-Distickstoff-Komplexe und somit einen potenziellen Katalysator für die N₂-zu-NH₃-Reduktion darzustellen, der Weg über Molybdän(III)-Stufen der Form [MoX₃(PPP)] (PPP = dreizähliger Phosphinligand, X = Cl, Br oder I) ist, wurde die Komplexierung der dreizähligen Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**), trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) und trpd-1pln (**11**) an Molybdän(III) untersucht. Während der tridentate Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**) mit den Präkursoren [MoCl₃(thf)₃] (**82**), [MoBr₃(thf)₃] (**83**) sowie [MoI₃(thf)₃] (**84**) zu den entsprechenden Molybdän(III)-Stufen der Zusammensetzung [MoX₃(prPP(Ph)P-pln)] (X = Cl (**4**), Br (**5**) und I (**6**)) umgesetzt werden konnte, gelang die Umsetzung des gemischten tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) nur mit der Vorstufe [MoI₃(thf)₃] (**84**). Der Ligand trpd-2pln (**10**) zeigte ebenfalls eine gute Umsetzung mit [MoI₃(thf)₃] (**84**). Da die Präkursoren [MoCl₃(thf)₃] (**82**) sowie [MoBr₃(thf)₃] (**83**) für die Reaktion mit dem Liganden trpd-2pln (**10**) nicht untersucht wurden, könnten diese Synthesen zukünftig vorgenommen werden, um zu überprüfen, ob Phospholan-/Phenylphosphin-gemischte tripodale Liganden bevorzugt mit dem Molybdän(III)-Komplex [MoI₃(thf)₃] (**84**) zur gewünschten Molybdän(III)-Stufe reagieren. Der tripodale Ligand trpd-3pln (**9**) weist hingegen eine bessere Umsetzung mit [MoBr₃(thf)₃] (**83**) als mit [MoI₃(thf)₃] (**84**) auf. Das Reaktionsverhalten von tripodalen Phospholan- beziehungsweise Phosphinliganden mit den Präkursoren [MoCl₃(thf)₃] (**82**), [MoBr₃(thf)₃] (**83**) sowie [MoI₃(thf)₃] (**84**) lässt bisweilen noch keine Tendenz erkennen,^[97–99,194,289,291,292] sodass weiterhin für jeden Phosphinliganden der optimale Molybdän(III)-Präkursor experimentell ermittelt werden muss. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten des tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) im Vergleich zu den tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-3pln (**9**) mit den Präkursoren [MoCl₃(thf)₃] (**82**), [MoBr₃(thf)₃] (**83**) sowie [MoI₃(thf)₃] (**84**) lässt sich jedoch zum Teil dadurch erklären, dass in diesen Komplexvorstufen die Halogenidoliganden *meridional* an das Molybdänzentrum koordinieren. Durch die Reaktion mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) bleibt diese *meridionale* Geometrie erhalten, während bei der Reaktion mit den tripodalen Liganden eine Umordnung der Halogenidoliganden zur *facialen* Koordination erfolgen muss, wofür eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt wird.

Im Jahr 2017 stellten ARASHIBA *et al.* einen neuen Ansatz vor, in dem ausgehend von Molybdän(III)-Stufen, die als Präkatalysatoren dienen, ebenso eine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak stattfindet.^[161] Mit dem Molybdän(III)-Komplex [MoI₃(PNP)] (**160**, PNP = 2,6-Bis(di-*tert*-butyl-phosphinomethyl)pyridin (**161**)) konnten bemerkenswerte 415 Äquivalente Ammoniak pro Molybdänatom generiert werden

(Kapitel 2.3.2).^[161] Aufgrund dieser Erkenntnisse stellt die Untersuchung der katalytischen Aktivität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Molybdän(III)-Stufen mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) sowie mit den tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**) eine wichtige Aufgabe für zukünftige Arbeiten dar. Des Weiteren könnte die Darstellung eines PNP-Pincerliganden mit Phospholanylendgruppen (Abb. 6.2, **162**) analog zum PNP-Pincerliganden 2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)pyridin (**161**) (vgl. o.),^[161,397] welcher Di-*tert*-Butylphosphanylendgruppen trägt (Abb. 6.2, **161**), sowie die anschließende Koordination an Molybdän(III) von Interesse sein. In der Literatur ist bereits der borangeschützte PNP-Pincerligand 2,6-Bis[(*2'S,5'S*)-2',5'-dimethyl-phospholanomethyl]pyridin-Diboran (Abb. 6.2, **163**) bekannt, welcher durch die Umsetzung des Lithiumsalzes (*2S,5S*)-2,5-Dimethyl-phospholan-Boran mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin von MORIMOTO *et al.* synthetisiert wurde.^[271] Es wird erwartet, dass durch die Reaktion von Li-Pln (**2**) mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin der achirale PNP-Pincerligand 2,6-Bis(phospholanomethyl)pyridin (**162**) ebenfalls synthetisiert werden kann.

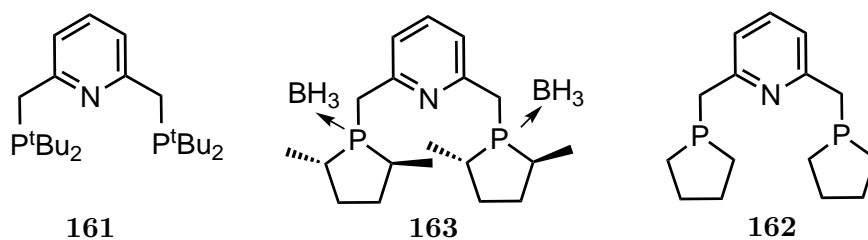


Abb. 6.2.: Dargestellt sind die literaturbekannten PNP-Pincerliganden **161**^[161,397] und **163**^[271] sowie ein PNP-Pincerligand mit achiralen Phospholanylgruppen (**162**), welcher zukünftig synthetisiert werden könnte.

Molybdän-Distickstoff-Komplexe

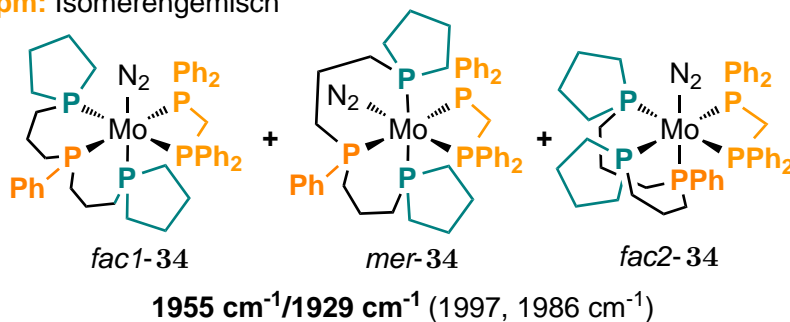
Die Umsetzung der Molybdän(III)-Stufen der Form $[\text{MoX}_3(\text{PPP})]$ (PPP = dreizähliger Phosphinligand, X = Cl, Br oder I) zu Molybdän-Distickstoff-Komplexen erfolgte mittels Natriumamalgamreduktion und dem Einsatz unterschiedlicher Coliganden. Bei der Reduktion der Molybdän(III)-Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{MoX}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (X = Br (**5**), I (**6**)), die den tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) enthalten, wurde sowohl der Einsatz einzähliger als auch zweizähliger Coliganden untersucht. Die Verwendung des zweizähligen Coliganden dppm (**13**) führte zu einem Isomerengemisch aus den Komplexen *fac1*-, *mer1*- und *fac2*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dppm})]$ (*fac1*-**34**, *mer1*-**34**, *fac2*-**34**) im Verhältnis 10:6:1 (Abb. 6.3). Die Ausbeute war hierbei sehr gering und das Produkt enthielt noch weitere Spezies, wie zum Beispiel eine erhebliche Menge des unkoordinierten Coliganden dppm (**13**).

Der Einsatz des zweizähligen Coliganden dmpm (**14**) führte bei der Natriumamalgamreduktion zur Bildung mehrerer instabiler Produkte. Vermutlich entstand eben-

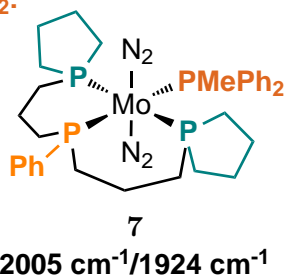
falls ein Isomerengemisch, wobei allerdings nur der Mono(distickstoff)-Komplex *fac2*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dmpm)] (*fac2*-**35**), der analoge Komplex zu *fac2*-**34**, identifiziert werden konnte.

Komplexe mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**)

dppm: Isomerengemisch



PMePh₂:



PMe₂Ph:

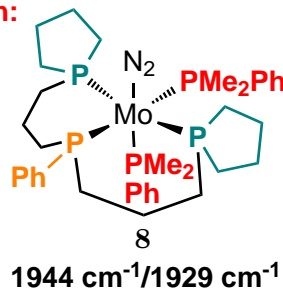


Abb. 6.3.: Übersicht der synthetisierten Molybdän-Distickstoff-Komplexe mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**). Zudem sind die NN-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.

Bei der Verwendung des einzähnigen Coliganden PMePh₂ (**79**) entstand sowohl mit einem Äquivalent Coligand als auch mit zwei Äquivalenten Coligand der *trans*-Bis(distickstoff)-Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(prPP(Ph)P-pln)(PMePh₂)] (**7**) (Abb. 6.3), welcher mit der Säure TfOH im NMR-Maßstab zum NNH₂-Komplex [Mo(NNH₂)(OTf)(prPP(Ph)P-pln)(PMePh₂)]OTf (**99**) umgesetzt werden konnte. An dieser Stelle wäre es wünschenswert, den NNH₂-Komplex **99** zukünftig noch einmal isoliert darzustellen, um die Bildung eines NNH₂-Komplexes durch weitere Charakterisierungsmethoden (z. B. Einkristallstrukturanalyse) zu untermauern. Da aktuelle Ergebnisse von ASHIDA *et al.* zeigen, dass mit der Verwendung von Samariumdiodid als Reduktionsmittel und von Ethylenglycol als Protonenquelle sogar Bis(distickstoff)-Komplexe, wie zum Beispiel [Mo(N₂)₂(PMePh₂)₄] (**97**), als Katalysatoren für die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak fungieren können (vgl. Kapitel 2.3.2),^[168] stellt der protonierbare Bis(distickstoff)-Komplex **7** einen vielversprechenden, potenziellen Katalysator für die N₂-zu-NH₃-Reduktion dar. Die katalytische Reaktivität dieses Komplexes sollte deshalb unter den Bedingungen von ASHIDA *et al.* in naher Zukunft untersucht werden.^[168]

Der Einsatz von einem Äquivalent oder zwei Äquivalenten PMe₂Ph (**78**), welcher verglichen mit dem Coligande PMePh₂ (**79**) sterisch weniger anspruchsvoll ist,^[212] führte zur Bildung des Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(PMe₂Ph)₂] (**8**)

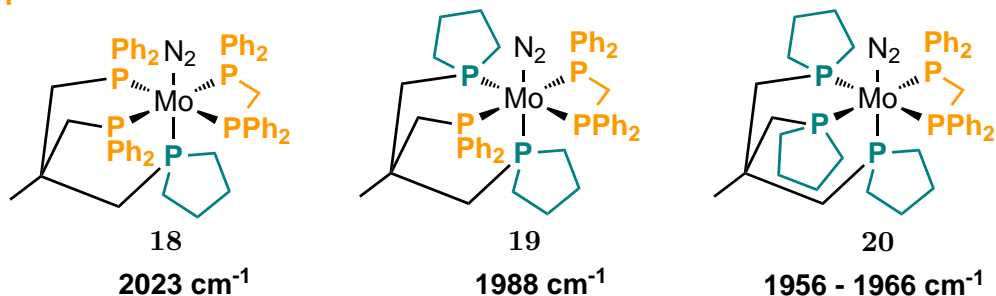
(Abb. 6.3). Obwohl die Protonierung dieses Mono(distickstoff)-Komplexes nicht erfolgreich war, sollte die Untersuchung der katalytischen Aktivität dieses Komplexes mit unterschiedlichen Protonen- und Elektronenquellen erfolgen.

Die Reduktion der Molybdän(III)-Stufen mit tripodalen Phospholanliganden zu Mono(distickstoff)-Komplexen erfolgte mittels Natriumamalgam unter der Verwendung der zweizähligen Coliganden dppm (**13**) und dmpm (**14**). Beim Einsatz des Coliganden dppm (**13**) wurden die Molybdän(III)-Komplexe, die einen der tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) oder trpd-3pln (**9**) enthalten, zu den Mono(distickstoff)-Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) sowie $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) umgesetzt (Abb. 6.4, oben), wobei die Mono(distickstoff)-Komplexe, insbesondere der Komplex **20**, nicht in reiner Form erhalten wurden. Der sukzessive Austausch der Diphenylphosphanyl- durch Phospholanylgruppen führt zu einer verbesserten Aktivierung der NN-Bindung. Allerdings konnte allein der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), welcher eine NN-Streckschwingungsfrequenz von 1966 cm^{-1} bis 1956 cm^{-1} aufweist, durch die Verwendung der Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ zum entsprechenden NNH_2 -Komplex umgesetzt werden. Da die Aktivierung der NN-Bindung im Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) mit einer NN-Streckschwingungsfrequenz von 1988 cm^{-1} eigentlich für eine Protonierung ausreichend sein sollte, könnten mit diesem Komplex **19** noch weitere Protonierungsversuche, beispielsweise unter Variation der eingesetzten Säure, vorgenommen werden.

Der Versuch, durch den Austausch des Coliganden dppm (**13**) durch den Coliganden dmpm (**14**) eine weitere Steigerung der Aktivierung der NN-Bindung zu erreichen, war nur bedingt erfolgreich. Während die Molybdän(III)-Stufen, die den Liganden trpd-3pln (**9**) oder trpd-2pln (**10**) enthalten, mittels Natriumamalgamreduktion bei Verwendung des Coliganden dmpm (**14**) nicht zu den gewünschten Mono(distickstoff)-Komplexen umgesetzt werden konnten, wurde ausgehend vom Molybdän(III)-Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**) das Isomerengemisch mit der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) erhalten. Beim Isomer **17a** koordiniert der Phospholandonor des tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**) in *trans*-Position zum N_2 -Liganden, währenddessen beim Isomer **17b** ein Diphenylphosphindonor des Liganden trpd-1pln (**11**) *trans* zum N_2 -Liganden koordiniert (Abb. 6.4, unten). Im Vergleich zum analogen Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**), der den Coliganden dppm (**13**) enthält, konnte die Aktivierung der NN-Bindung gesteigert werden. Deshalb gelang vermutlich die Protonierung der Isomere **17a** und **17b** durch die Säure HBAr_4^{F} , sodass die entsprechenden NNH_2 -Komplexe erhalten wurden. Demgegenüber resultierte im Vergleich zum Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), der den tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**) und den Coliganden dppm (**13**) enthält, keine Verbesserung der Aktivierung der NN-Bindung (vgl. Abb. 6.4).

Komplexe mit tripodalen Phospholanliganden

dppm:



dmpm: Isomeregemisch

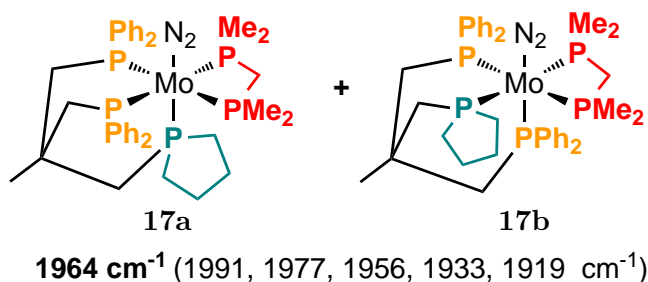


Abb. 6.4.: Übersicht der synthetisierten Mono(distickstoff)-Komplexe mit den tripodalen Phospholanliganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) und trpd-3pln (**9**). Zudem sind die NN-Streckschwingungsfrequenzen angegeben.

Da mutmaßlich aus Stabilitätsgründen die Mono(distickstoff)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dmpm})]$ (**37**) sowie $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dmpm})]$ (**36**) nicht erhalten wurden, führte die Verwendung der tripodalen Phospholanliganden letztendlich zu keiner Verbesserung der Aktivierung der NN-Bindung, verglichen mit den Arbeiten von L. SÖNCKSEN, der den Einsatz von tripodalen Diisopropylphosphinliganden für die Anwendung in der synthetischen Stickstofffixierung untersuchte.^[98,291] Die NN-Streckschwingungsfrequenz des Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**) liegt mit $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1965 \text{ cm}^{-1}$ ^[98,291] im ähnlichen Bereich wie die NN-Streckschwingungsfrequenzen der beiden Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1966 \text{ cm}^{-1}$ bis 1956 cm^{-1}) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1964 \text{ cm}^{-1}$). Da diese Mono(distickstoff)-Komplexe zu den entsprechenden NNH_2 -Komplexen umgesetzt werden konnten und somit potenzielle Katalysatoren für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion darstellen, sollte die katalytische Aktivität der beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dmpm})]$ (**17a**, **17b**) untersucht und mit der katalytischen Aktivität des literaturbekannten Mono(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1})(\text{dmpm})]$ (**40**)^[98,291] verglichen werden.

Ausblick: Phospholan-PentaPod

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ermittelt, wie sich Phospholanylgruppen in mehrzählige Ligandsysteme einführen lassen, und es konnten Informationen über das Koordinationsverhalten von Phospholanliganden an Molybdän(III) sowie Molybdän(0) gewonnen werden. Es zeigte sich, dass die Aktivierung der NN-Bindung in den erhaltenen Molybdän-Distickstoff-Komplexen mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) sowie mit den tripodalen Liganden trpd-1pln (**11**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-3pln (**9**) aus Stabilitätsgründen limitiert ist. Beispielsweise ist bei den tripodalen Liganden ab einer Anzahl von mehr als drei Alkylphosphanylgruppen, die zu einer besseren Aktivierung der NN-Bindung führen,^[96–98,123,192,194,196,198,289,291,292] die Bildung von Molybdän-Distickstoff-Komplexen nicht bevorzugt.

Um die Aktivierung der NN-Bindung weiter zu steigern und dennoch einen stabilen Mono(distickstoff)-Komplex, der als potenzieller Katalysator für die N₂-zu-NH₃-Reduktion dienen soll, zu erhalten, besteht ein weiterer Ansatz in der Synthese und Koordination eines pentadentaten tetrapodalen Liganden (PentaPod-Konzept) mit Phospholanylgruppen. Für die zukünftige Synthese eines Phospholan-PentaPod-Liganden, der sich aus einem tridentaten und einem tripodalen Teil zusammensetzt, liefert die vorliegende Arbeit wichtige Informationen. Ein PentaPod-Ligand mit Phospholandonoren könnte eine Verbesserung zum PentaPod-Liganden P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**), welcher von S. DOMMASCHK GEB. HINRICHSSEN synthetisiert wurde und im tripodalen Teil Dimethylphosphindonoren enthält,^[123,196] darstellen (vgl. Kapitel 2.3.3). Eine Schwachstelle des entsprechenden Mono(distickstoff)-Komplexes [Mo(N₂)(P₂^{Me}PP₂^{Ph})] (**42**) (Abb. 6.6, links), der als Katalysator für N₂-zu-NH₃-Reduktion dienen soll, stellt die geringe sterische Abschirmung des Metallzentrums dar, die aufgrund der Dimethylphosphindonoren resultiert. Infolgedessen entstand bei der Protonierungsreaktion mit HBar₄^F neben dem gewünschten NNH₂-Komplex auch eine Metall-Hydrido-Spezies, die die katalytische Aktivität des Komplexes in Bezug auf die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak herabsetzt.^[123,196,295–298] Durch die Darstellung eines Mono(distickstoff)-Komplexes mit einem Phospholan-PentaPod-Liganden könnte diese Metallprotonierung aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Phospholanylgruppen, verglichen mit den Dimethylphosphindonoren im PentaPod-Liganden P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**), verhindert werden.

Anhand der Kristallstruktur des Komplexes [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) konnte dargelegt werden, dass es zu einer gewissen sterischen Abschirmung des Metallzentrums und des N₂-Liganden in einem Mono(distickstoff)-Komplex durch den Einsatz von Liganden mit Phospholanylgruppen kommt (vgl. Kapitel 5.3.1). Außerdem wurden bei den erfolgreichen Protonierungsversuchen der Molybdän-Distickstoff-Komplexe [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (**20**) und [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (**17a**, **17b**), die die Phospholanliganden trpd-3pln (**9**) und trpd-1pln (**11**) enthalten, keine Metall-Hydrido-

Spezies NMR-spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Kapitel 5.4). Die sterische Abschirmung durch die Phospholanylgruppen birgt zudem den Vorteil, dass weitere mögliche Nebenreaktionen, wie die Substitution des N₂-Liganden, beispielsweise durch Lösungsmittelmoleküle, verhindert werden können.

Bei der Darstellung eines PentaPod-Liganden mit Phospholanylgruppen können die Phospholandonoren entweder im tripodalen oder im tridentaten Teil eingeführt werden, sodass die Phospholan-PentaPod-Liganden P₂^{pln}PP₂^{Ph} (**164**) oder P₂^{Ph}PP₂^{pln} (**165**) erhalten werden (Abb. 6.5). Damit bei der Koordination an Molybdän(III) und bei der Darstellung von Mono(distickstoff)-Komplexen keine Koordinationspolymere entstehen, ist es entscheidend, im Ligandendesign eine Abstufung der Nukleophilie der Phosphindonoren einzuführen, die durch Verwendung von Aryl- sowie von Alkylphosphinen erreicht wird.^[123,196] Zwei mögliche Syntheserouten zur Darstellung der beiden PentaPod-Liganden P₂^{pln}PP₂^{Ph} (**164**) oder P₂^{Ph}PP₂^{pln} (**165**) werden in der Abbildung 6.5 präsentiert.

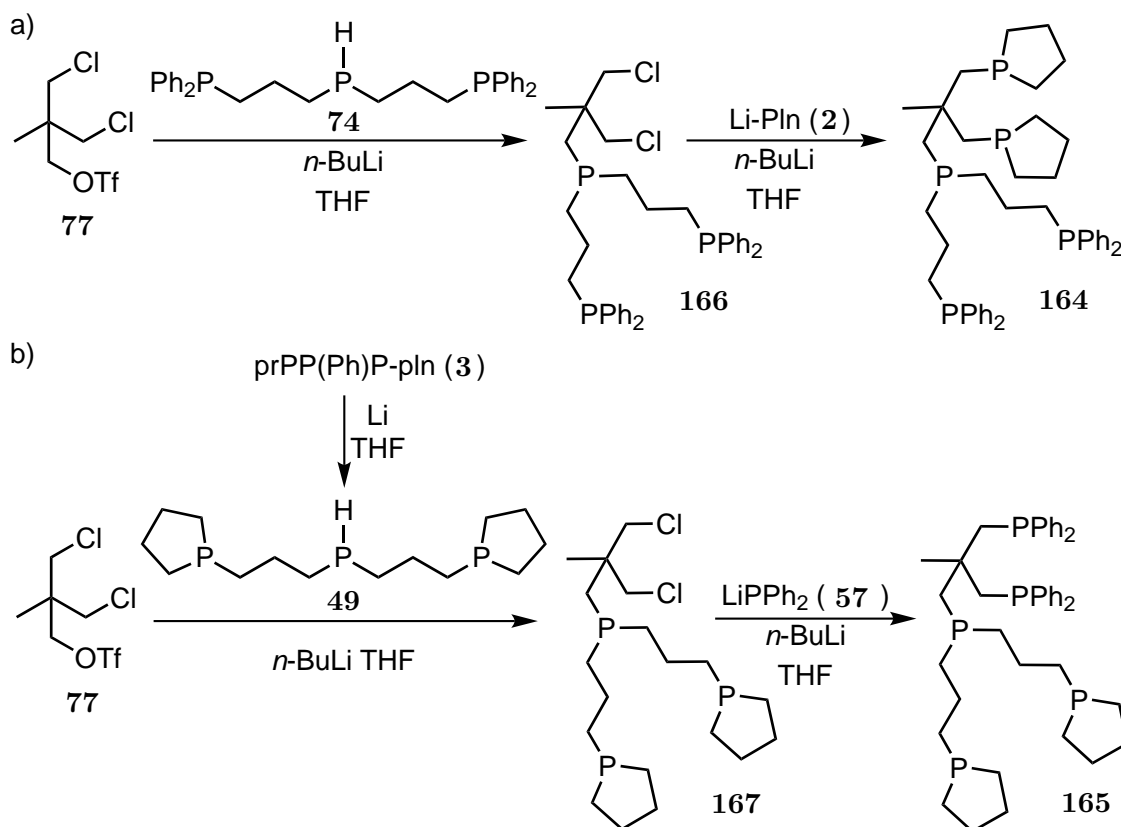


Abb. 6.5.: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung der Phospholan-PentaPod-Liganden P₂^{pln}PP₂^{Ph} (**164**) und P₂^{Ph}PP₂^{pln} (**165**).

Der Phospholan-PentaPod-Ligand P₂^{pln}PP₂^{Ph} (**164**) stellt den analogen Liganden zum PentaPod-Liganden P₂^{Me}PP₂^{Ph} (**41**) dar. Deshalb kann bis auf den letzten Reaktionsschritt die Syntheseroute des PentaPod-Liganden **41**^[123,196] für die Synthese des Phospholan-PentaPod-Liganden P₂^{pln}PP₂^{Ph} (**164**) übernommen werden. Dafür wird der Ligand Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphin (**74**, prPPHP) zuerst mit *n*-Butyllithium

versetzt und mit 3-Chlor-2-(chlormethyl)-2-methylpropyltriflat (**77**) zur PentaPod-Vorstufe **166** umgesetzt. Durch die anschließende Reaktion mit Li-Pln (**2**) unter Hinzugabe von *n*-Butyllithium gelingt womöglich die Synthese des Phospholan-PentaPod-Liganden $P_2^{\text{pln}}PP_2^{\text{Ph}}$ (**164**) (Abb. 6.5, Route a).

Um den sogenannten inversen Phospholan-PentaPod-Liganden $P_2^{\text{Ph}}PP_2^{\text{pln}}$ (**165**), bei dem die Phospholandonoren im tridentaten Teil des PentaPod-Liganden vorliegen, zu synthetisieren, dient wiederum 3-Chlor-2-(chlormethyl)-2-methylpropyltriflat (**77**) als Edukt. Dieses wird mit prPPHP-pln (**49**), welches durch die Lithiumreduktion von prPP(Ph)P-pln (**3**) erhalten wird, sowie mit *n*-Butyllithium umgesetzt, sodass die PentaPod-Vorstufe **167** entsteht. Im Anschluss erfolgt die Reaktion mit Li-Pln (**2**) wiederum unter Einsatz von *n*-Butyllithium zum inversen Phospholan-PentaPod-Liganden $P_2^{\text{Ph}}PP_2^{\text{pln}}$ (**165**) (Abb. 6.5, Route b).

Die jeweiligen Mono(distickstoff)-PentaPod-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{pln}}PP_2^{\text{Ph}})]$ (**168**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{Ph}}PP_2^{\text{pln}})]$ (**169**) mit den Phospholan-PentaPod-Liganden $P_2^{\text{pln}}PP_2^{\text{Ph}}$ (**164**) und $P_2^{\text{Ph}}PP_2^{\text{pln}}$ (**165**) sind zusammen mit dem literaturbekannten Mono(distickstoff)-PentaPod-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{Me}}PP_2^{\text{Ph}})]$ (**42**)^[123,196] in der Abbildung 6.6 dargestellt.

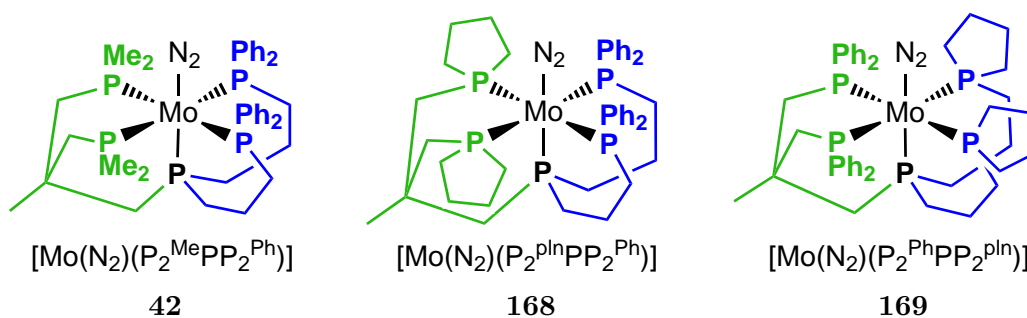


Abb. 6.6.: Vergleich des literaturbekannten Mono(distickstoff)-PentaPod-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{Me}}PP_2^{\text{Ph}})]$ (**42**)^[123,196] mit den beiden phospholanbasierten Mono(distickstoff)-Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{pln}}PP_2^{\text{Ph}})]$ (**168**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(P_2^{\text{Ph}}PP_2^{\text{pln}})]$ (**169**). Hierbei sind der tridentate (blau) und tripodale (grün) Teil der PentaPod-Liganden unterschiedlich eingefärbt.

Aufgrund des Zusammenspiels der guten Nukleophilie, die Alkylphosphine aufweisen, und der sterischen Abschirmung scheinen Phospholanliganden für die synthetische Stickstofffixierung besonders geeignet zu sein. In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung der ersten Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe mit Phospholanliganden vorgestellt. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass Phospholanliganden im Zusammenhang mit Arylphosphinen für die Aktivierung des N_2 -Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden können. Für die katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak müssen jedoch noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Speziell die Synthese und Koordination eines pentadentaten tetrapodalen Liganden (PentaPod-Konzept) mit Phospholandonoren verheißt ein vielversprechender Weg zur Darstellung eines Katalysators für die N_2 -zu- NH_3 -Reduktion zu sein.

7. Experimenteller Teil

Die Synthesen der Ligandvorstufen, Liganden und Molybdänkomplexe wurden unter N₂-Atmosphäre (getrocknet über Phosphorpentoxid mit Indikator) mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die Aufarbeitung und Aufreinigung der entstandenen Produkte, mit Ausnahme der Phospholanvorstufe Ethylphospholanat (**22**), der Ligandvorstufen MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂ (**29**) sowie MeC(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**30**) und der borangeschützten Produkte, fand ebenfalls unter N₂-Atmosphäre statt.

Das Entfernen von Lösungsmitteln erfolgte entweder durch Destillation am Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 50 °C und dem für das entsprechende Lösungsmittel benötigten Druck oder durch Abkondensieren in eine Kühlfalle an der Schlenklinie unter (Hoch)vakuum. Lösungsmittelreste wurden auch im (Hoch)vakuum entfernt. Die Destillation des H-Pln (**24**) erfolgte an der Schlenklinie unter vermindertem Druck mit einer zusätzlich angeschlossenen Pumpe der Firma Saskia Hochvakuum GmbH, Typ MPC 050 Z.

Empfindliche Edukte und Produkte wurden in einer Glovebox der Firma M. Braun (Labmaster 130) unter N₂-Atmosphäre gelagert und für weitere Synthesen vorbereitet. Für alle Synthesen und Aufreinigungen, die unter Inertgasatmosphäre stattfanden, wurden wasser- und sauerstofffreie Lösungsmittel verwendet. Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung unter Ar-Atmosphäre über den folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

- Benzol, Dichlormethan, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Toluol über Calciumhydrid
- Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) über Lithiumaluminiumhydrid
- Methanol über Magnesiummethanolat
- Ethanol über Natriumethanolat

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Die Synthesen der Komplexvorstufen [MoCl₃(thf)₃] (**82**)^[398], [MoBr₃(thf)₃] (**83**)^[384] und [MoI₃(thf)₃] (**84**)^[382,399] erfolgten nach den entsprechenden Literaturvorschriften. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit werden außerdem einige literaturbekannte Synthesen, die an entsprechender Stelle gekennzeichnet sind, im experimentellen Teil beschrieben.

7.1. Methoden und Geräte

7.1.1. Dünnschichtchromatographie

Als stationäre Phase für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G UV254 Kieselgel-Polyester-Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel benutzt. Die Substanzen wurden entweder durch ihre UV-Absorption bei 254 nm (UV-Lampe der Firma Camag Chemie-Erzeugnisse & Adsorptionstechnik AG) oder durch das Anfärben mit Iod in einer Iodkammer sichtbar gemacht.

7.1.2. Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung von Rohprodukten wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.04 - 0.063 mm) der Firma Merck oder der Firma Macherey-Nagel als stationäre Phase verwendet.

7.1.3. NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer (^1H -Frequenz von 400.13 MHz, ^{13}C -Frequenz von 100.62 MHz, ^{31}P -Frequenz von 161.98 MHz, ^7Li -Frequenz von 155.51 MHz und ^{19}F -Frequenz von 376.5 MHz) aufgenommen. Die Referenzierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte gegen das verwendete deuterierte Lösungsmittel:

deuteriertes Lösungsmittel	Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum ^[400]	Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum ^[400]
CDCl_3	7.26 ppm	77.16 ppm
CD_2Cl_2	5.32 ppm	53.84 ppm
$\text{THF-}d_8$	3.58 ppm	67.57 ppm
MeOD	3.31 ppm	49.00 ppm

Die Referenzierung der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte hingegen gegen 85%ige Phosphorsäure ($\delta(^{31}\text{P}) = 0$ ppm), die Referenzierung der ^7Li -NMR-Spektren gegen LiCl in D_2O ($\delta(^7\text{Li}) = 0$ ppm) und die Referenzierung der ^{19}F -NMR-Spektren gegen CFCl_3 in CDCl_3 ($\delta(^{19}\text{F}) = 0$ ppm). Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, ^1H entkoppelt (^1H CPD) gemessen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten teilweise Kopplungen mit benachbarten ^{31}P -Kernen auf. Die entsprechenden Kopplungskonstanten sind jeweils angegeben.

Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden für die Multiplizitäten beziehungsweise für die Signale folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplett), dd (Dublett von Dubletts), dt (Dublett von Triplets), dq (Dublett von Quartetts), dm (Dublett von Multipletts), td (Triplet von Dubletts), tt (Triplet von Triplets), ddd (Dublett von Dubletts von Dubletts), dtd (Dublett von Triplets von Dubletts), dddd (Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts), br (breit).

Für die Zuordnung der Signale wurden zudem ^{13}C -DEPT-135-Spektren und zweidimensionale Korrelationsspektren (^1H , ^1H -COSY; ^1H , ^{13}C -HMBC; ^1H , ^{13}C -HSQC; ^1H , ^{31}P -HMBC und ^{31}P , ^{31}P -COSY) aufgenommen.

7.1.4. Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer ALPHA mit einem Platinium-Diamant ATR-Probenmodul der Firma Bruker aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} .

Die MIR-FIR-Spektren wurden auf einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker mit einer Breitband-Spektralbereichserweiterung VERTEX FM für das mittlere und ferne IR mit einem Spektralbereich von 6000 cm^{-1} bis 80 cm^{-1} aufgenommen. Die Auflösung betrug 3 cm^{-1} .

Die Flüssig-IR-Spektren wurden an einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} .

Die Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker RAM II FT-Raman-Spektrometer mit einem Flüssigstickstoff gekühltem, hochempfindlichen Germanium-Detektor (1064 nm Laser) und einer 3 cm^{-1} Auflösung gemessen.

Die Signalintensitäten beziehungsweise -formen werden als sehr stark (ss), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br) und Schulter (sh) angegeben.

7.1.5. Elementaranalyse

Der prozentuale Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff einer Probe wurde mit dem CHNS-O-Elementaranalysator EURO EA 3000 Series der Firma Euro Vector oder mit dem Gerät vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Sauerstoffempfindliche Proben wurden in der Glovebox vorbereitet, indem diese in Zinntöpfchen abgewogen und anschließend verschlossen wurden.

Die Bestimmung des Chlorid-, Bromid- und Iodidanteils einer Probe wurde nach der Methode von SCHÖNINGER^[401] durchgeführt. Nach der Veraschung der Probe erfolgte eine Titration gegen Silbernitrat. Dafür wurde der 736 GP Titrino von Metrohm in Kombination mit einer Silber-Ring-Elektrode (Firma Metrohm) verwendet.

7.1.6. Massenspektrometrie

Die ESI-TOF-Massenspektren wurden auf einem JEOL AccuTOF GCv 4G Spektrometer aufgenommen.

7.1.7. Einkristallstrukturanalyse

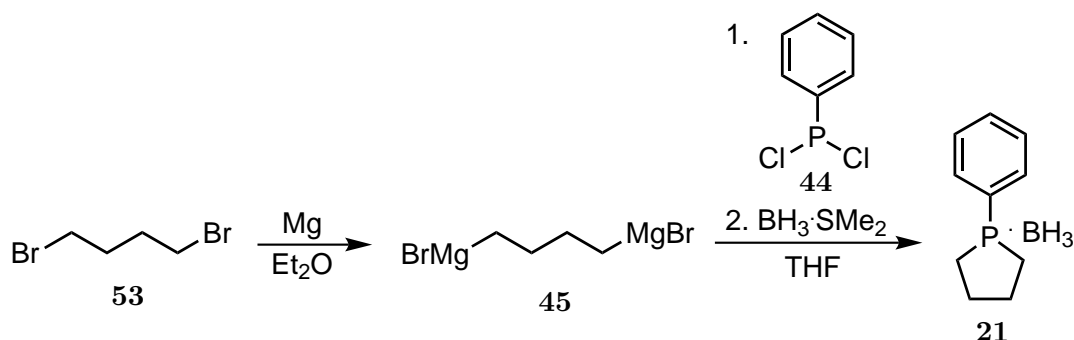
Die Datenerfassung wurde mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS-2) der Firma STOE & CIE bei 200 K unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit SHELXT.^[402] Für die Strukturverfeinerung gegen F² wurde SHELXL-2014 verwendet.^[403] Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Verwendung von X-RED und XSHAPE des Programmpakets X-Area).^[404] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während alle C-H-Wasserstoffatome in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (Faktor 1.5 für Methylwasserstoffatome bei **38**) isotrop unter Verwendung eines Reitermodells verfeinert wurden. Weitere Details zu den einzelnen Kristallstrukturen sind im Anhang (A.1.1, A.1.2 und A.1.3) angegeben.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen **4**, **20** und **38** im Ergebnisteil wurden mit dem Programm CYLview angefertigt.

7.2. Ligandsynthesen

Im Folgenden werden sämtliche Synthesen zur Darstellung der Phospholanbausteine und der Liganden $\text{prPP(Ph)P-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (**27**), $\text{prPPHP-pln} \cdot 3 \text{BH}_3$ (**28**), prPP(Ph)P-pln (**3**), trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) beschrieben.

7.2.1. 1-Phenylphospholan $\cdot \text{BH}_3$ (**21**)^[213,312]



Herstellung des Grignard-Reagenzes **45**: Magnesium (12.0 g, 500 mmol) wurde zunächst für 1 h in einer Iodkammer stehen gelassen. Das angeätzte Magnesium wurde anschließend in 80 mL Diethylether vorgelegt und mit einigen Tropfen 1,4-Dibrombutan (**53**, 42.0 g, 195 mmol) versetzt. Nachdem eine leichte Trübung eingetreten war, wurde innerhalb von 40 min bei 0 °C das restliche 1,4-Dibrombutan (**53**) hinzuge tropft und im Anschluss wurden weitere 70 mL Diethylether hinzugegeben. Das Gemisch wurde 21 h bei Raumtemp. gerührt.

Nachdem erneut 35 mL Diethylether zum Grignard-Reagenz hinzugegeben worden waren, wurde das *P,P*-Dichlorphenylphosphin (**44**, 31.8 g, 178 mmol), welches zuvor in 50 mL THF gelöst wurde, innerhalb von 30 min bei 0 °C hinzuge tropft. Anschließend wurden noch einmal 110 mL THF hinzugegeben und der Reaktionsansatz wurde für 19 h bei Raumtemp. gerührt. Bei 0 °C wurde BH₃·SMe₂ (12.8 g, 240 mmol) hinzugegeben und für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Tropfenweise erfolgte die vorsichtige Hinzugabe einer Lösung aus 120 mL destilliertem Wasser und 215 mL einer 3M HCl-Lösung bei 0 °C innerhalb von 2.5 h. Es wurde 60 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem die org. Phase abgetrennt worden war, wurde die wässr. Phase einmal mit 200 mL und zweimal mit jeweils 150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden zweimal mit jeweils 150 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Destillationsbrücke i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat, 10:1 → 6:1) wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 11.0 g (61.9 mmol, 35 % (Lit.^[312]: 40 %))

R_f : 0.30 (Cyclohexan:Ethylacetat, 10:1)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = 29.7 - 28.7$ (q, $^1J_{PB} = 53.9$ Hz, 1 P, P-BH₃) ppm.

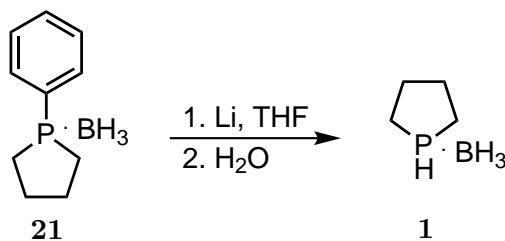
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.74 - 7.68$ (m, 2 H, CH_o), 7.51 - 7.42 (m, 3 H, $\text{CH}_{m,p}$), 2.14 - 1.99 (m, 8 H, CH_2), 1.22 - 0.44 (qd, 3 H, BH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 131.6$ (d, $^2J_{CP} = 9.0$ Hz, 2 C, C_o), 131.5 (d, $^1J_{CP} = 46.5$ Hz, 1 C, C_i), 131.2 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, 1 C, C_p), 129.0 (d, $^3J_{CP} = 9.6$ Hz, 2 C, C_m), 27.7 (d, $J_{CP} = 1.0$ Hz, 2 C, CH_2), 27.1 (d, $J_{CP} = 36.9$ Hz, 2 C, CH_2) ppm.

Elementaranalyse:^[311]

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BP}$	C (%)	H (%)
berechnet	67.5	9.1
gemessen	67.2	9.5

7.2.2. H-PIn · BH₃ (**1**)^[232,237,311]



Das 1-Phenylphospholan · BH₃ (**21**, 7.51 g, 42.2 mmol) wurde in 60 mL THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde mit *n*-Hexan gewaschenes Lithium (2.85 g, 411 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend 42 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem die dunkelrote Lösung mit einer Canula vom restlichen Lithium abgetrennt worden war, wurden bei 0 °C 40 mL desox. Wasser hinzugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase einmal mit 20 mL THF und zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Extrakte wurde über MgSO₄ getrocknet. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein Teil des erhaltenen farblosen Öls wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat im Verhältnis 10:1) aufgereinigt.

Ausbeute: Die Ausbeute konnte in diesem Fall nicht bestimmt werden, da mit dieser Charge noch weitere Aufreinigungsversuche, wie die Fällung als Li-PIn · BH₃, untersucht

wurden. Diese waren jedoch nicht erfolgreich. Die Ausbeute in der vorangegangenen Masterarbeit betrug 24 %.^[311]

R_f : 0.20 (Cyclohexan:Ethylacetat, 10:1)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = -3.93 - (-4.81)$ (m, 1 P, P · BH_3) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 5.21 - 4.21$ (dm, $^2J_{HP} = 353$ Hz, 1 H, PH), 2.18 - 2.07 (m, 2 H, CH_2), 1.97 - 1.77 (m, 4 H, CH_2), 1.71 - 1.62 (m, 2 H, CH_2), 0.97 - 0.19 (q, 3 H, BH_3) ppm.

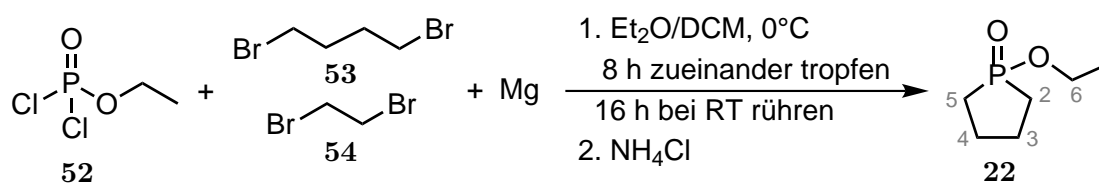
$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 27.9$ (s, 2 C, CH_2), 20.7 (d, $^2J_{CP} = 36.9$ Hz, 2 C, CH_2) ppm.

Elementaranalyse:^[311]

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BP}$	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	47.1	11.9	0.0
gemessen	46.7	7.4	1.6

IR (ATR):^[311] $\tilde{\nu} = 3499$ (w), 3462 (w), 2953 (m), 2930 (m), 2866 (m), 2370 (s), 2335 (m), 2256 (w), 2239 (w), 1447 (m), 1416 (s), 1373 (s), 1335 (m), 1307 (m), 1277 (m), 1259 (m), 1136 (m), 1110 (m), (m), 1055 (vs), 1022 (s), 933 (s), 894 (m), 856 (s), 766 (w), 736 (m), 699 (s), 661 (m), 601 (m) cm^{-1} .

7.2.3. Ethylphospholanat (22)^[318]



Herstellung des Digignard-Reagenzes: Magnesium (10.9 g, 448 mmol) wurde mit zwei Iodkugeln in 40 mL Diethylether vorgelegt. Bei 0 °C wurde eine Lösung aus 1,4-Dibrombutan (**53**, 24.2 g, 112 mmol) und 1,2-Dibromethan (**54**, 21.1 g, 112 mmol) in 80 mL Diethylether innerhalb von 2 h hinzugegeben. Es wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt, für 14 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 1 h stehen gelassen. Diethylether (20 mL) wurde hinzugegeben und die obere etherische Phase verworfen. Die

untere etherische Phase wurde vom Magnesium abgetrennt und mit insgesamt 170 mL Dichlormethan portionsweise in einen Tropftrichter gegeben.

Ein Lösung aus Ethyldichlorphosphat (**52**, 18.2 g, 112 mmol) in Dichlormethan (150 mL) wurde portionsweise mit weiteren 140 mL Dichlormethan in einen zweiten Tropftrichter überführt. Die Lösungen des Digignard-Reagenzes und des Ethyldichlorphosphats (**52**) wurden bei 0 °C innerhalb von 8 h simultan unter Rühren zueinander getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 15 h bei Raumtemp. gerührt.

Die Reaktion wurde durch die Hinzugabe von 300 mL einer 10 %igen NH₄Cl-Lösung gequenchet. Im Anschluss wurden 100 mL einer ges. NaCl-Lösung hinzugegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit jeweils 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über Na₂SO₄ und MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 11.3 g (76.1 mmol, 68 % (Lit.^[318]: 50 %))

Anmerkung: Das Produkt enthält noch geringe Mengen an Verunreinigungen.

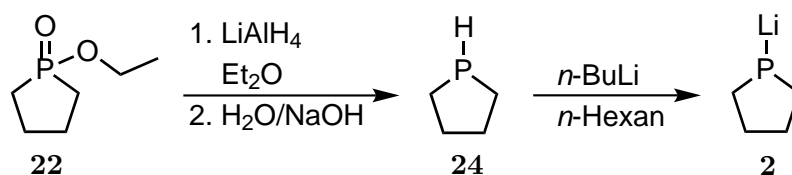
³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, H₃PO₄): δ = 80.8 (s, 1 P, POOEt) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.05 (dq, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{HP} = 7.8 Hz, 2 H, H-6), 1.96 - 1.64 (2 m, 8 H, H-2, H-3, H-4, H-5), 1.32 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, H-7) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 60.8 (d, ²J_{PC} = 6.6 Hz, 1 C, C-6), 24.7 (d, ¹J_{PC} = 90.0 Hz, 2 C, C-2, C-5), 23.3 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, 2 C, C-3, C-4), 16.7 (d, ³J_{PC} = 6.0 Hz, 1 C, C-7) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3428 (br m), 3277 (sh), 3225 (sh), 2980 (sh), 2956 (sh), 2932 (m), 2905 (sh), 2871 (m), 1660 (sh), 1644 (br m), 1585 (br vw), 1550 (br vw), 1515 (vw), 1480 (sh), 1462 (sh), 1451 (br m), 1409 (m), 1392 (m), 1366 (w), 1308 (vw), 1270 (s), 1206 (br s), 1188 (br s), 1164 (sh), 1109 (m), 1099 (sh), 1032 (s), 1023 (sh), 951 (br s), 880 (m), 864 (m), 814 (sh), 777 (br m), 750 (sh), 731 (m), 681 (w), 632 (vw), 619 (vw), 557 (sh), 533 (m), 512 (w) cm⁻¹.

7.2.4. Li-PIn (2)



Ethylphospholanat (**22**, 22.9 g, 155 mmol) wurde in 30 mL Diethylether vorgelegt. Eine Suspension von LiAlH₄ (5.00 g, 132 mmol) in 30 mL Diethylether und eine 1 M etherische LiAlH₄-Lösung (220 mL, 220 mmol) wurden nacheinander bei 0 °C innerhalb von 2.5 h zum Ethylphospholanat hinzugeotropft. Es wurde für 14 h bei Raumtemp. gerührt.

Binnen 4 h wurden bei 0 °C tropfenweise sowie aufeinanderfolgend 13.5 mL desox. Wasser, 13.5 mL 15 %ige NaOH-Lösung und 40 mL desox. Wasser hinzugegeben. Es wurde für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde über eine *d*₃-Fritte abfiltriert und mit 80 mL Diethylether gewaschen. Während des Abfiltrierens wurde das Filtrat auf -78 °C gekühlt. Der Diethylether wurde weitestgehend bei 50 °C - 55 °C Ölbadtemp. über eine Destillationsbrücke abdestilliert. Der restliche Diethylether und das entstandene Ethanol wurden bei 34 °C beziehungsweise 78 °C über eine Destillationsapparatur abdestilliert. Im Anschluss wurde das Phospholan (**24**, H-PIn) bei 6.8 mbar und 0 °C - 70 °C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 56 mL, 140 mmol) destilliert. Es wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit 60 mL *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 4.05 g (43.1 mmol, 28 % bezogen auf das Ethylphospholanat (**22**), 19 % bezogen auf das Ethyldichlorphosphat (**52**))

Anmerkung: Das Produkt enthält noch Lösungsmittelreste (*n*-Hexan), die nicht durch das Trocknen i. Vak. entfernt werden konnten.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈, 300 K, H₃PO₄): δ = -92.1 (s, 1 P, P (Li-PIn)), -72.8 (t, ¹J_{PD} = 28.1 Hz, 1 P, P (D-PIn)), -71.0 (s, 1 P, P (H-PIn)), -28.3 (s, P (Li-PIn_{Aggregat})) ppm.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, MeOD, 300 K, H₃PO₄): δ = -72.8 (t, ¹J_{PD} = 28.1 Hz, 1 P, P (D-PIn)) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 2.00 - 1.98 (m, 4 H, CH₂ (Li-PIn)), 1.68 - 1.67 (m, 4 H, CH₂ (Li-PIn)) ppm.

Weitere Signale bei δ = 2.96 - 2.41 (dm, ¹J_{HP} = 179.9 Hz, 1 H, PH (H-PIn)), 1.94 - 1.88 (br m, CH₂ (H-PIn/D-PIn)), 1.83 - 1.67 (m (H-PIn/D-PIn)), 1.63 - 1.56 (br m, CH₂ (Li-PIn_{Aggregat}?)), 1.49 (Li-PIn_{Aggregat}?), 1.48 - 1.33 (br m, CH₂ (H-PIn/D-PIn)), 1.16

(Li-Pln_{Aggregat}?) ppm.

Anmerkung: Es ist möglich, dass die Signale des Li-Pln_{Aggregat} von den Signalen des Li-Pln, H-Pln und D-Pln überlagert werden.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD, 300 K): $\delta = 1.96 - 1.88$ (m, 2 H, CH₂ (D-Pln)), 1.83 - 1.69 (m, 4 H, CH₂ (D-Pln)), 1.49 - 1.36 (m, 2 H, CH₂ (D-Pln)) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = 33.2$ (s, 2 C, CH₂ (Li-Pln)), 31.2 (d, $J_{CP} = 5.5$ Hz, CH₂ (H-Pln/D-Pln)), 30.1 (s, C (Li-Pln_{Aggregat})), 22.3 (d, $J_{PC} = 23.9$ Hz, 2 C, CH₂ (Li-Pln)), 20.5 (br d, $J_{CP} = 9.4$ Hz, CH₂ (H-Pln/D-Pln)), 14.2 (s, C (Li-Pln_{Aggregat})) ppm.

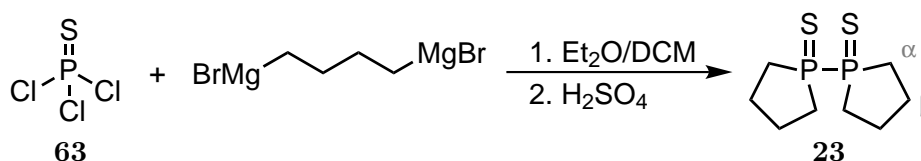
¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, MeOD, 300 K): $\delta = 31.2$ (d, $J_{CP} = 5.5$ Hz, CH₂ (D-Pln)), 20.3 (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, CH₂ (D-Pln)) ppm.

⁷Li-NMR (156 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = 3.7 - 1.9$ (m, Li (Li-Pln_{Aggregat})), 1.6 (s, 1 Li, Li (Li-Pln)) ppm.

Elementaranalyse:

C ₄ H ₈ LiP	C (%)	H (%)
berechnet	51.1	8.6
gemessen	50.2	8.2

7.2.5. Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**)^[333,334]



Herstellung des Digrignard-Reagenzes: In der Iodkammer angeätztes Magnesium (9.00 g, 370 mmol) wurde in 60 mL Diethylether vorgelegt. Dazu wurden einige Tropfen 1,4-Dibrombutan (**53**, 30.5 g, 141 mmol) hinzugegeben bis eine Trübung einsetzte. Anschließend wurde innerhalb von 1 h das restliche 1,4-Dibrombutan (**53**) hinzugegeben. Es wurde 45 min zum Rückfluss erhitzt und danach für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dichlormethan (60 mL) wurde hinzugegeben und das Digrignard-Reagenz vom Magnesium abgetrennt. Anschließend wurde noch einmal Dichlormethan (60 mL) hinzugegeben.

Thiophosphorylchlorid (**63**, 15.9 g, 94 mmol) wurde in 60 mL Diethylether und 40 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösungen des Thiophosphorylchlorids (**63**) sowie des Digrignard-Reagenzes wurden jeweils in einen Tropftrichter überführt und simultan bei -5 °C

bis 0 °C unter Rühren innerhalb von 3 h in 100 mL vorgelegten Diethylether getropft. Es wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde noch einmal 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Danach folgte die Hinzugabe einer 10 %igen Schwefelsäure bei 0 °C. Die org. Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Nachdem eine ges. NaCl-Lösung hinzugegeben worden war, wurde die org. Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Es folgte das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und das Trocknen des Produktes i. Vak. Es war eine Mischung eines farblosen Feststoffes und eines gelben Öls entstanden (m(Rohprodukt) = 16.7 g). Das Rohprodukt wurde aus einem Toluol-Ethanol-Gemisch im Verhältnis 3:1 umkristallisiert. Die Lösung wurde für 16 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Die entstandenen Kristalle wurden mit einer d₄-Fritte vom restlichen Öl abgetrennt und i. Vak. getrocknet.

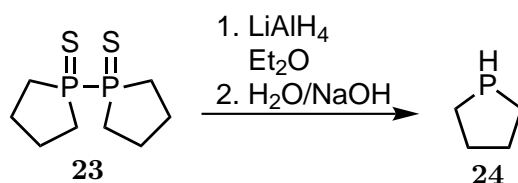
Ausbeute: 450 mg (1.89 mmol, 4 %)

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, H₃PO₄): δ = 61.7 (s, 2 P, PS) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 2.89 - 2.78 (m, 4 H, CH₂), 2.20 - 1.98 (m, 12 H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 32.6 (t, ¹J_{CP} = 27.9 Hz, 4 C, C_α), 27.7 (t, ²J_{CP} = 3.8 Hz, 4 C, C_β) ppm (Zuordnung erfolgte nach AIME *et al.*^[334]).

7.2.6. H-PIn (24)



Das Rohprodukt von Bis(cyclotetramethylen)biphosphindisulfid (**23**, 15.5 g) wurde in 50 mL Diethylether vorgelegt. Portionsweise wurden bei -5 °C 125 mL einer 1 M LiAlH₄-Lösung in Diethylether hinzugegetropft. Es wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C tropfenweise 5 mL desox. Wasser hinzugegeben. Nachdem 10.5 mL desox. 10 %ige Natronlauge vorsichtig bei 0 °C hinzugegetropft worden waren, wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 80 mL Diethylether gewaschen. Der Diethylether wurde abdestilliert. Das Produkt wurde bei 0 °C bis 60 °C i. Vak. (7 mbar) abdestilliert.

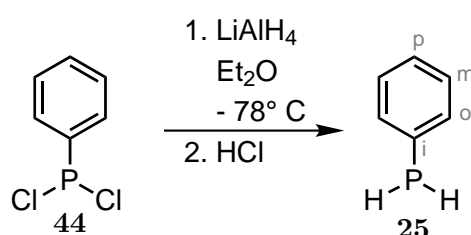
Anmerkung: Eine Ausbeute konnte aufgrund der Flüchtigkeit des Produktes nicht bestimmt werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = -70.9$ (s, 1 P, P (H-Pln)) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 2.96 - 2.41$ (dm, $^1J_{HP} = 179.9$ Hz, 1 H, PH), 1.95 - 1.85 (m, 2 H, CH_2), 1.81 - 1.67 (m, 4 H, CH_2), 1.48 - 1.33 (m, 2 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 31.2$ (d, $J_{CP} = 5.4$ Hz, 2 C, CH_2), 20.5 (d, $J_{CP} = 9.3$ Hz, 2 C, CH_2) ppm.

7.2.7. Phenylphosphin (**25**)^[356,357]



LiAlH_4 (8.00 g, 210 mmol) wurde in 100 mL Diethylether für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Zu dieser Suspension wurde bei -78°C eine Lösung von *P,P*-Dichlorphenylphosphin (**44**, 53.8 g, 300 mmol) in 100 mL Diethylether binnen 2 h getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemp. gerührt.

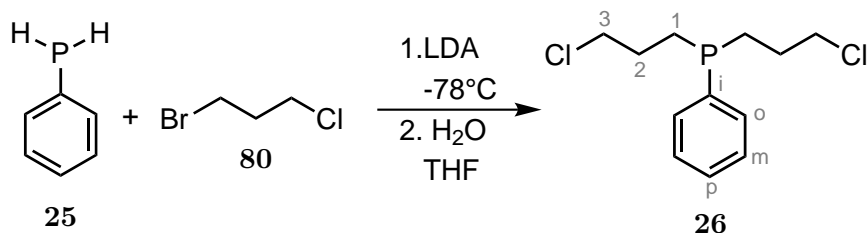
Tropfenweise wurden 600 mL halbkonz. HCl bei 0°C hinzugegeben. Anschließend wurde für 1 d bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether extrahiert. Nachdem der Diethylether bei Normaldruck abdestilliert worden war, wurde das Phenylphosphin (**25**) bei 0.1 mbar und $25^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ abdestilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 25.8 g (enthält 83.2 % Phenylphosphin und 16.8 % Diethylether; dies entspricht 21.5 g (195 mmol, 65 %) Phenylphosphin (Lit.^[357]: 74 %))

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = 123.0$ (s, 1 P, PH_2) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.50 - 7.49$ (m, 2 H, CH_o), 7.29 - 7.27 (m, 3 H, $\text{CH}_{m,p}$), 3.99 (m, 2 H, PH_2), 3.43 (m, 4 H, CH_2 (Et_2O)), 1.15 (t, 6 H, CH_3 (Et_2O)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 135.2$ (d, $^2J_{PC} = 15.2$ Hz, 2 C, C_o), 129.2 (d, $^1J_{PC} = 7.4$ Hz, 1 C, C_i), 129.0 (d, $^3J_{PC} = 5.9$ Hz, 2 C, C_m), 128.6 (s, 1 C, C_p), 66.3 (s, 2 C, CH_2 (Et_2O)), 15.7 (s, 2 C, CH_3 (Et_2O)) ppm.

7.2.8. Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**)^[316]

Zunächst wurde eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung (LDA) hergestellt. Dafür wurde zu einer Lösung von Diisopropylamin (6.0 mL, 42.8 mmol) in 30 mL THF bei 0 °C *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 21.0 mL, 52.5 mmol) hinzugegeben. Es wurde für 20 min bei 0 °C gerührt und es entstand eine gelbe Lösung.

Phenylphosphin (**25**, 2.78 g, 20.9 mmol) wurde zusammen mit 1-Brom-3-chlorpropan (**80**, 6.70 g, 42.6 mmol) in 70 mL THF vorgelegt. Dazu wurde bei -78 °C innerhalb von 20 min die frisch hergestellte LDA-Lösung getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Öl wurde in 30 mL Toluol gelöst, mit 30 mL desox. Wasser versetzt und für 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 15 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden über MgSO₄ für 18 h getrocknet und anschließend über neutrales Alox filtriert. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erfolgte das Trocknen des Produktes bei 45 °C i. Vak. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

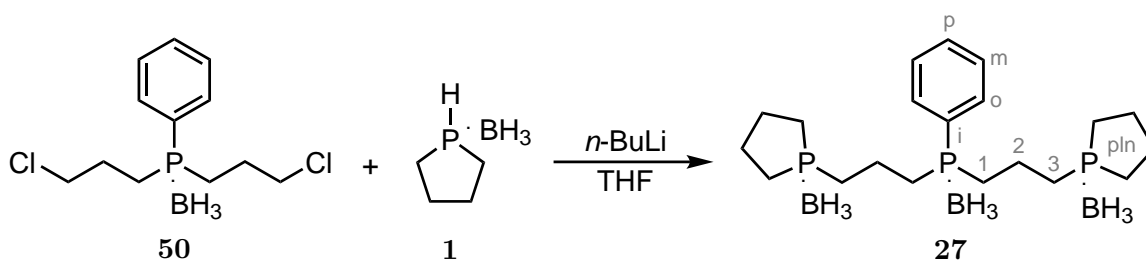
Ausbeute: 4.76 g (18.1 mmol, 87 % (Lit.^[316]: 100 %))

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, H₃PO₄): δ = 26.0 (s, 1 P, PPh) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.55 - 7.50 (m, 2 H, CH_o), 7.41 - 7.36 (m, 3 H, CH_{m,p}), 3.62 - 3.52 (m, 4 H, H-3), 1.88 - 1.74 (m, 8 H, H-1, H-2) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 138.1 (d, ¹J_{CP} = 15.0 Hz, 1 C, C_i), 132.9 (d, ²J_{CP} = 19.0 Hz, 2 C, C_o), 129.6 (s, 1 C, C_p), 129.0 (d, ³J_{CP} = 7.0 Hz, 2 C, C_m), 46.5 (d, ³J_{CP} = 14.0 Hz, 2 C, C-3), 29.7 (d, ¹J_{CP} = 16.0 Hz, 2 C, C-1), 25.9 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, 2 C, C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084 (sh), 3071 (w), 3051 (w), 3027 (vw), 3015 (vw), 2999 (vw), 2992 (vw), 2953 (m), 2932 (m), 2899 (br m), 2865 (w), 2813 (vw), 1958 (vw), 1877 (vw), 1810 (vw), 1632 (w), 1585 (w), 1571 (vw), 1484 (w), 1454 (w), 1433 (s), 1415 (sh), 1384 (vw), 1347 (sh), 1337 (w), 1307 (m), 1263 (br s), 1233 (sh), 1175 (w), 1159 (vw), 1118 (sh), 1096 (m), 1069 (m), 1050 (br m), 1026 (m), 1014 (m), 1000 (m), 928 (w), 910 (w), 861 (w), 800 (br m), 769 (sh), 741 (s), 722 (sh), 696 (s), 666 (w), 648 (br s), 616 (w), 487 (m), 446 (w), 440 (w) cm⁻¹.

7.2.9. prPP(Ph)P-pln · BH₃ (27)^[314]

Zu einer Lösung von H-Pln · BH₃ (**1**, 800 mg, 7.85 mmol) in 13 mL THF wurde bei 0 °C eine *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 3.46 mL, 8.64 mmol) hinzugegeben und 30 min gerührt. Anschließend erfolgte innerhalb von 1 h die tropfenweise Hinzugabe einer Lösung von Bis(3-chloropropyl)phenylphosphin · BH₃ (**50**) in 13 mL THF bei 0 °C. Es wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt.

Anschließend wurden vorsichtig 13 mL desox. Wasser hinzugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 13 mL Diethylether extrahiert. Nachdem die vereinigten org. Extrakte über MgSO₄ getrocknet worden waren, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene farblose Öl/Feststoff-Gemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat:Toluol im Verhältnis 3:1:1) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 200 mg (490 μmol, 12 %)

R_f: 0.26 (Cyclohexan:Ethylacetat:Toluol, 3:1:1)

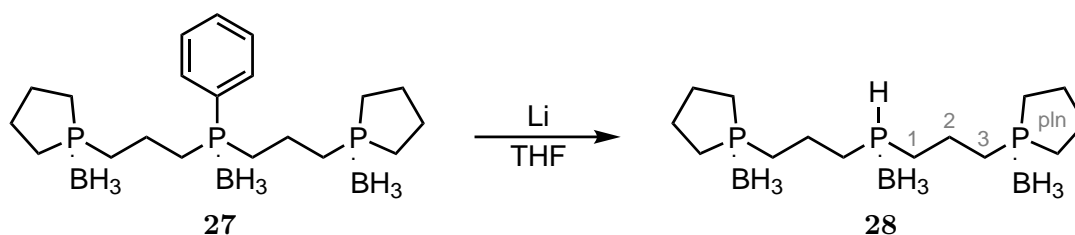
³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, H₃PO₄): δ = 31.7 - 30.8 (m, 2 P, P_{pln} · BH₃), 16.1 - 15.7 (m, 1 P, PPh · BH₃) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 - 7.69 (m, 2 H, CH_o), 7.57 - 7.47 (m, 3 H, CH_{m,p}), 2.10 - 1.93 (m, 4 H, CH₂), 1.93 - 1.58 (m, 24 H, CH₂), 0.84 - 0.16 (m, 9 H, BH₃) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 132.2 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, 2 C, CH_{phenyl}), 132.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.4 Hz, 1 C, C_p), 129.3 (d, J_{CP} = 9.7 Hz, 2 C, CH_{phenyl}), 127.4 (d, ¹J_{CP} = 51.7 Hz, 1 C, C_i), 27.2 - 27.0 (dd, 2 C, J_{CP} = 2.8 Hz, J_{CP} = 11.0 Hz, C-1), 27.0 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH₂), 26.9 - 26.7 (dd, J_{CP} = 4.0 Hz, J_{CP} = 11.2 Hz, CH₂), 24.7 - 24.2 (dd, J_{CP} = 17.3 Hz, J_{CP} = 35.6 Hz, CH₂), 17.9 (s, CH₂) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{20}H_{42}B_3P_3$	C (%)	H (%)
berechnet	58.9	10.4
gemessen	59.0	10.1

7.2.10. prPPHP-pln · BH₃ (28)^[314]

Zu einer Lösung des prPP(Ph)P-pln · BH₃ (**27**, 150 mg, 370 μmol) in 20 mL THF wurde mit *n*-Hexan gewaschenes, plattgedrücktes Lithium (100 mg, 14.4 mmol) portionsweise hinzugegeben. Es folgte die Hinzugabe von weiteren 10 mL THF und die Behandlung des Reaktionsgemisches mit Ultraschall für 1 h. Nachdem für 15 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde erneut mit *n*-Hexan gewaschenes, plattgedrücktes Lithium (50 mg, 7.20 mmol) portionsweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 5 min mit Ultraschall behandelt, wobei sich die Lösung rot verfärbte. Es wurde für 3 h bei Raumtemp. gerührt. Mithilfe einer Canula wurde die Lösung vom unverbrauchten Lithium abgetrennt. Diese Lösung wurde bei 0 °C mit 15 mL desox. Wasser versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 10 mL THF extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Extrakte zweimal mit 15 mL und einmal mit 10 mL einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und nachfolgend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl-Feststoff-Gemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan:Ethylacetat:Toluol im Verhältnis 3:1:1) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 55.0 mg (166 μmol, 45 %)

R_f: 0.13 (Cyclohexan:Ethylacetat:Toluol, 3:1:1)

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, H₃PO₄): δ = 31.2 - 30.5 (m, 2 P, P_{pln} · BH₃), -10.1 - (-10.4) (m, 1 P, PH · BH₃) ppm.

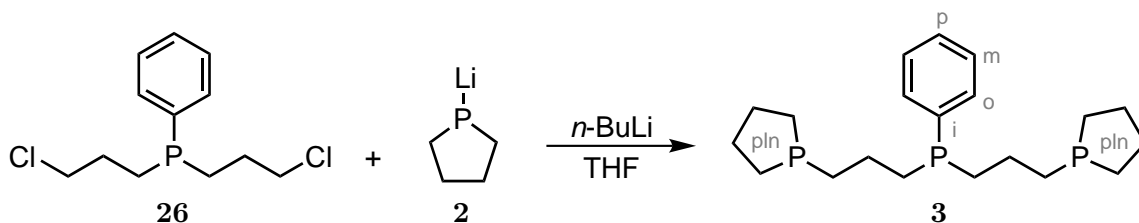
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.07 - 4.28 (dm, ¹J_{HP} = 360 Hz, 1 H, PH), 2.00 - 1.79 (m, 20 H, CH₂), 1.78 - 1.70 (m, 8 H, CH₂), 0.89 - 0.17 (m, 9 H, BH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 27.0$ (d, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, CH_2), 26.9 - 26.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 28.3$ Hz, CH_2), 24.7 - 24.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, $J_{\text{CP}} = 35.5$ Hz, CH_2), 21.8 - 21.4 (dd, 2 C, $^1J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, $J_{\text{CP}} = 34.4$ Hz, C-1), 19.3 (s, CH_2) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{B}_3\text{P}_3$	C (%)	H (%)
berechnet	50.7	11.5
gemessen	51.5	13.2

7.2.11. prPP(Ph)P-pln (3)



Lithiumphospholanid (**2**, 506 mg, 5.38 mmol) wurde in 20 mL THF vorgelegt und mit einer $n\text{-BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{-Hexan}$, 2.2 mL, 5.5 mmol) versetzt. In einer Zeit von 40 min wurde das Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin (**26**, 2.0 mL, 2.45 mmol), gelöst in 15 mL THF, bei -5°C - 0°C hinzugegropft. Es wurde 66 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL $n\text{-Pentan}$ aufgenommen, über Celite[®] filtriert und zweimal mit 20 mL $n\text{-Pentan}$ nachgespült. Anschließend wurden 10 mL desox. Wasser hinzugefügt. Die wässr. Phase wurde entfernt und die org. Phase wurde noch zweimal mit 10 mL desox. Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das farblose, ölige Produkt i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 820 mg (2.24 mmol, 91 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = -25.5$ (s, 1 P, $P\text{Ph}$), -27.0 (s, 2 P, P_{pln}) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.52$ - 7.46 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.37 - 7.29 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 1.84 - 1.71 (m, 8 H, CH_2), 1.70 - 1.57 (m, 8 H, CH_2), 1.53 - 1.32 (m, 12 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 138.5$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, 1 C, C_i), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, 2 C, C_o), 128.9 (s, 1 C, C_p), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz,

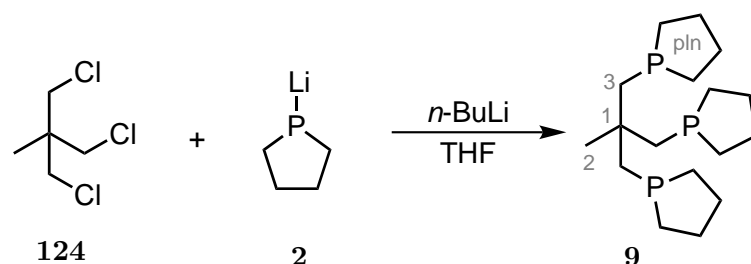
2 C, C_m), 30.9 - 30.6 (dd, $J_{CP} = 11.0$ Hz, $J_{CP} = 16.3$ Hz, 2 C, pr -CH₂), 30.1 - 29.8 (pseudo- $_{,t}$ (dd), $J_{CP} = 11.6$ Hz, 2 C, pr -CH₂), 27.9 (dd, $J_{CP} = 1.3$ Hz, $J_{CP} = 3.9$ Hz, 4 C, CH₂-pln), 26.1 - 25.9 (dd, $J_{CP} = 9.1$ Hz, $J_{CP} = 11.3$ Hz, 4 C, CH₂-pln), 23.6 - 23.3 (dd, $J_{CP} = 14.6$ Hz, $J_{CP} = 16.5$ Hz, 2 C, pr -CH₂) ppm.

Elementaranalyse:^[335]

$C_{20}H_{33}P_3$	C (%)	H (%)
berechnet	65.6	9.1
gemessen	65.6	9.4

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070$ (w), 3049 (w), 2925 (s), 2884 (s), 2855 (s), 2349 (vw), 2324 (vw), 1867 (vw), 1806 (vw), 1589 (vw), 1570 (vw), 1484 (w), 1463 (sh), 1448 (m), 1433 (m), 1414 (br m), 1378 (w), 1338 (w), 1318 (w), 1301 (w), 1257 (w), 1239 (w), 1207 (vw), 1174 (vw), 1156 (w), 1107 (m), 1099 (sh), 1057 (w), 1053 (w), 1028 (m), 1000 (sh), 980 (w), 971 (w), 942 (br w), 865 (w), 837 (m), 803 (br m), 740 (s), 695 (s), 673 (m), 658 (m), 511 (sh), 486 (m), 469 (w), 447 (vw), 430 (vw), 403 (w) cm^{-1} .

7.2.12. trpd-3pln (**9**)



Lithiumphospholanid (**2**, 150 mg, 1.60 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst. Eine n -BuLi-Lösung (2.5 M in n -Hexan, 0.1 mL, 0.25 mmol) wurde bei 0 °C hinzugegeben und 5 min gerührt. Danach wurde 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (**124**, 93.3 mg, 532 μ mol) bei 0 °C hinzugegeben. Diese Reaktionslösung wurde 4 d bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rest wurde in 10 mL n -Pentan aufgenommen, über Celite[®] filtriert und dreimal mit 10 mL n -Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der entstandene ölige Rückstand wurde in 5 mL Diethylether aufgenommen, mit 5 mL desox. Wasser versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Die wässr. Phase wurde abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 5 mL Dichlormethan aufgenommen, über basisches Alox filtriert und dreimal mit 10 mL Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 213 mg Anmerkung: Das Produkt konnte nicht in reiner Form erhalten werden, weshalb die Anzahl der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu hoch ist.

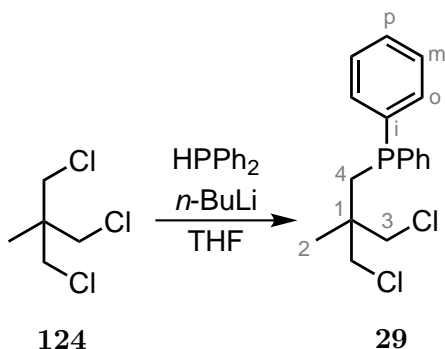
$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = -36.5$ (s, 3 P, P_{pln}) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 1.83 - 1.59$ (2 m, 22 H, $\text{CH}_2\text{-pln}$), 1.64 (br d, 6 H, $H\text{-3}$), 1.54 - 1.46 (m, 7 H, $\text{CH}_2\text{-pln}$), 1.07 (s, 3 H, $H\text{-2}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 44.0 - 43.6$ (dt, $^1J_{\text{PC}} = 20.9$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, 3 C, $C\text{-3}$), 37.2 - 36.8 (q, $^2J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, 1 C, $C\text{-1}$), 27.7 - 27.4 (q, $^3J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, 1 C, $C\text{-2}$), 27.0 - 26.9 (m, 12 C, $C\text{-pln}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2949$ (sh), 2928 (s), 2875 (sh), 2857 (s), 1666 (w), 1640 (w), 1616 (w), 1603 (w), 1460 (s), 1445 (s), 1422 (s), 1405 (s), 1365 (s), 1315 (w), 1300 (m), 1259 (br s), 1203 (m), 1189 (sh), 1166 (s), 1110 (s), 1075 (s), 1049 (s), 1027 (s), 1008 (sh), 974 (w), 952 (w), 917 (w), 875 (sh), 861 (sh), 847 (s), 808 (br s), 792 (br s), 773 (sh), 727 (br m), 720 (br m), 680 (sh), 665 (m), 649 (s), 545 (sh), 512 (br s), 474 (br s) cm^{-1} .

7.2.13. $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**29**)^[292,377,378]



1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (**124**, 2.00 g, 11.4 mmol) wurde in 40 mL THF vorgelegt. Diphenylphosphin (**170**, 2.14 g, 11.5 mmol) wurde in 50 mL THF gelöst und innerhalb von 5 min bei 0°C mit einer $n\text{-BuLi}$ -Lösung (2.5 M in $n\text{-Hexan}$, 4.6 mL, 11.5 mmol) versetzt. Es wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt. Binnen 30 min wurde diese Lösung bei 0°C zur 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan-Lösung (**124**) getropft. Es wurde 64 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden vorsichtig 20 mL desox. Wasser hinzugegeben. Nachdem 30 min bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde die wässr. Phase abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, $n\text{-Hexan}$:Toluol im Verhältnis 4:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.60 g (7.98 mmol, 70 %)

R_f: 0.29 ($n\text{-Hexan}$:Toluol, 4:1)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = -25.8$ (s, 1 P, PPh_2) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.49 - 7.44$ (m, 4 H, H_{phenyl}), 7.38 - 7.32 (m, 6 H, H_{phenyl}), 3.63 (dd, $J = 39.2$ Hz, $J = 11.1$ Hz, 4 H, $H-3$ (diastereotope H)), 2.33 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.4$ Hz, 2 H, $H-4$), 1.07 (s, 3 H, $H-2$) ppm.

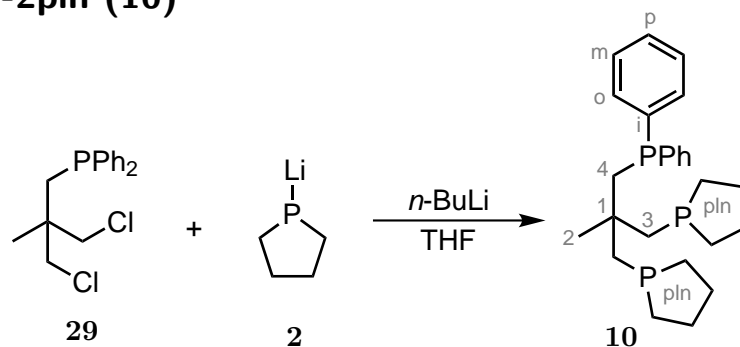
$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 138.6$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, 1 C, C_i), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.9$ Hz, 2 C, C_o), 129.0 (s, 1 C, C_p), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, 2 C, C_m), 51.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 2 C, $C-3$), 40.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, 1 C, $C-1$), 36.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 18.0$ Hz, 1 C, $C-4$), 22.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, 1 C, $C-2$) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{P}$	C (%)	H (%)	Cl^- (%)
berechnet	62.8	5.9	21.8
gemessen	62.6	5.9	21.6

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (w), 3056 (w), 3030 (sh), 3020 (w), 3013 (w), 2998 (w), 2994 (sh), 2972 (m), 2948 (m), 2927 (w), 2894 (w), 1952 (vw), 1899 (sh), 1880 (vw), 1828 (sh), 1807 (vw), 1756 (vw), 1659 (vw), 1584 (w), 1570 (w), 1545 (vw), 1479 (m), 1453 (m), 1428 (s), 1424 (s), 1405 (m), 1379 (m), 1330 (w), 1311 (m), 1300 (m), 1283 (m), 1269 (m), 1208 (w), 1189 (w), 1185 (w), 1170 (sh), 1159 (sh), 1152 (w), 1105 (m), 1087 (br m), 1068 (m), 1025 (m), 998 (m), 987 (w), 967 (w), 951 (w), 905 (w), 887 (m), 853 (m), 817 (s), 797 (s), 759 (m), 748 (s), 735 (vs), 725 (s), 693 (vs), 680 (sh), 525 (s), 499 (vs), 470 (vs), 417 (m) cm^{-1} .

7.2.14. trpd-2pln (10)



Lithiumphospholanid (**2**, 142 mg, 1.51 mmol) wurde in 10 mL THF vorgelegt. Dazu wurde eine n -BuLi-Lösung (2.5 M in n -Hexan, 0.6 mL, 1.5 mmol) bei 0°C gegeben. Die Ligandvorstufe $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**29**, 205 mg, 630 μmol) wurde in 5 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Binnen 30 min wurde diese Lösung zur Lithiumphospholanid/ n -BuLi-Lösung bei 0°C getropft. Es wurde für 20 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen, über Celite[®] filtriert und viermal mit jeweils 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Es wurden 10 mL desox. Wasser hinzugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit 5 mL Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten org. Extrakte wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 5 mL Dichlormethan aufgenommen, über basisches Alox filtriert und dreimal mit 10 mL Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt wurde i. Vak. getrocknet. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 270 mg (630 μ mol, 100 %)

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, H₃PO₄): $\delta = -24.3$ (t, ⁴*J*_{PP} = 3.6 Hz, 1 P, PPh), -36.6 (d, ⁴*J*_{PP} = 3.6 Hz, 2 P, P_{pln}) ppm.

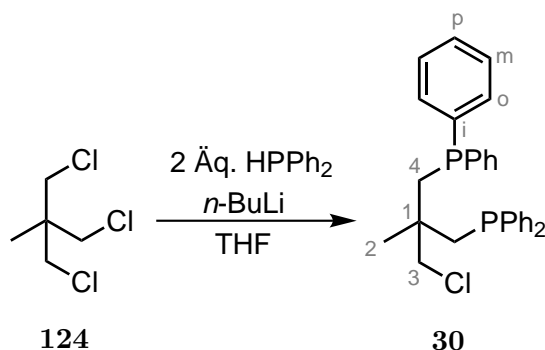
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = 7.51 - 7.46$ (m, 4 H, H_{phenyl}), $7.34 - 7.28$ (m, 6 H, H_{phenyl}), 2.50 (d, ²*J*_{HP} = 3.7 Hz, 2 H, H-4), $1.78 - 1.68$ (m, 5 H, CH₂-pln), $1.67 - 1.57$ (m, 7 H, CH₂-pln), 1.63 (d, ²*J*_{HP} = 1.4 Hz, 2 H, H-3), 1.62 (d, ²*J*_{HP} = 1.4 Hz, 2 H, H-3), $1.45 - 1.37$ (m, 4 H, CH₂-pln), 1.04 (s, 3 H, H-2) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = 140.7$ (d, ¹*J*_{CP} = 13.0 Hz, 2 C, C_i), 133.5 (d, *J*_{CP} = 19.6 Hz, 4 C, C_{phenyl}), 128.7 (s, 2 C, C_p), 128.7 (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, 4 C, C_{phenyl}), $45.8 - 45.4$ (pseudo-„dt“ (ddd), ¹*J*_{CP} = 21.3 Hz, ³*J*_{CP} = 8.2 Hz, 2 C, C-3), $42.5 - 42.2$ (dt, ¹*J*_{CP} = 15.8 Hz, ³*J*_{CP} = 8.8 Hz, 1 C, C-4), $38.8 - 38.5$ (dt, ²*J*_{CP} = 12.4 Hz, ²*J*_{CP} = 13.9 Hz, 1 C, C-1), $29.3 - 29.0$ (pseudo-„q“ (dt), ³*J*_{CP} = 9.1 Hz, 1 C, C-2), $28.5 - 28.3$ (m, 8 C, C-pln) ppm.

Elementaranalyse:

C ₂₅ H ₃₅ P ₃	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	0.0	70.1	8.2
gemessen	0.4	69.6	8.3

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3069$ (w), 3051 (w), 3029 (vw), 3013 (vw), 3000 (vw), 2946 (sh), 2926 (s), 2873 (sh), 2857 (s), 2822 (sh), 2326 (br vw), 1946 (vw), 1882 (vw), 1808 (vw), 1753 (vw), 1584 (w), 1571 (vw), 1480 (m), 1460 (m), 1446 (m), 1432 (s), 1423 (sh), 1402 (br m), 1378 (sh), 1367 (br m), 1329 (vw), 1317 (vw), 1302 (w), 1260 (br m), 1207 (sh), 1185 (br w), 1157 (w), 1139 (vw), 1109 (m), 1093 (m), 1067 (m), 1053 (sh), 1027 (m), 999 (w), 970 (w), 951 (w), 939 (vw), 911 (br vw), 867 (sh), 846 (m), 804 (br m), 739 (vs), 695 (vs), 670 (sh), 652 (m), 619 (sh), 513 (m), 482 (m), 452 (vw), 422 (w) cm⁻¹.

7.2.15. $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**30**)^[292,377,378]

Diphenylphosphin (**170**, 4.25 g, 22.8 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst und innerhalb von 5 min bei 0 °C mit einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 9.12 mL, 22.8 mmol) versetzt. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Im Laufe von 30 min wurde diese Lösung bei 0 °C zu 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan (**124**, 2.00 g, 11.4 mmol), gelöst in 10 mL THF, getropft. Es wurde 63 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden vorsichtig 15 mL desox. Wasser hinzugegeben. Nachdem 30 min bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde die wässr. Phase abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan:Toluol im Verhältnis von 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.72 g (3.62 mmol, 32 % (Lit.^[292]: 26 %))

R_f: 0.23 (Cyclohexan:Toluol, 3:1)

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 300 K, H₃PO₄): δ = -25.6 (s, 2 P, PPh₂) ppm.

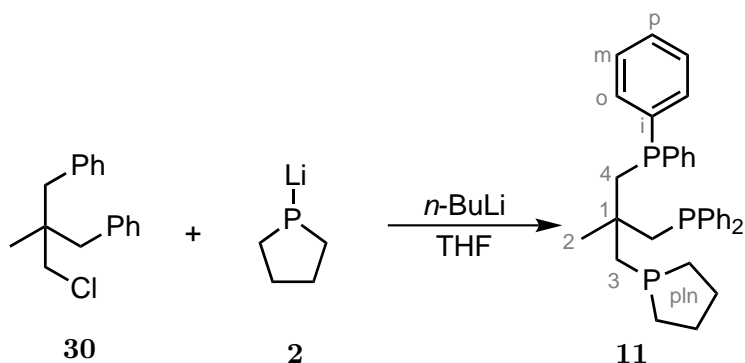
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.46 - 7.39 (m, 8 H, H_{phenyl}), 7.34 - 7.28 (m, 12 H, H_{phenyl}), 3.70 (s, 2 H, H-3), 2.43 (pseudo-,dq“ (ddd), J = 14.5 Hz, J = 3.3 Hz, 4 H, H-4 (diastereotope H)), 1.00 (s, 3 H, H-2) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 139.4 - 139.1 (m, 4 C, C_i), 133.3 - 133.0 (m, 8 C, C_{phenyl}), 128.7 - 128.6 (m, 12 C, C_{phenyl}), 55.3 (t, ³J_{CP} = 11.5 Hz, 1 C, C-3), 39.9 (t, ²J_{CP} = 14.0 Hz, 1 C, C-1), 39.7 (dd, ³J_{CP} = 8.6 Hz, ¹J_{CP} = 17.3 Hz, 2 C, C-4), 25.9 (t, ³J_{CP} = 9.2 Hz, 1 C, C-2) ppm.

Elementaranalyse:

$C_{29}H_{29}ClP_2$	C (%)	H (%)	Cl ⁻ (%)
berechnet	73.3	6.2	7.5
gemessen	73.2	6.3	7.2

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3069$ (w), 3049 (w), 3019 (w), 2997 (w), 2960 (m), 2945 (w), 2918 (w), 2893 (w), 2881 (w), 2854 (w), 2795 (vw), 1974 (vw), 1958 (vw), 1900 (sh), 1888 (vw), 1868 (vw), 1824 (vw), 1815 (vw), 1764 (vw), 1759 (vw), 1747 (vw), 1663 (vw), 1583 (w), 1569 (w), 1480 (m), 1453 (sh), 1447 (m), 1430 (s), 1405 (m), 1372 (m), 1331 (w), 1303 (br m), 1287 (m), 1267 (br m), 1240 (w), 1207 (vw), 1188 (w), 1180 (w), 1152 (w), 1130 (w), 1091 (br m), 1068 (m), 1053 (m), 1027 (m), 997 (m), 974 (w), 948 (vw), 920 (vw), 905 (vw), 880 (vw), 846 (vw), 822 (s), 783 (m), 750 (s), 738 (vs), 691 (vs), 678 (s), 621 (w), 535 (m), 513 (s), 504 (s), 468 (s), 449 (m) cm^{-1} .

7.2.16. trpd-1pln (11)

Lithiumphospholanid (**2**, 100 mg, 1.06 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.2 mL, 0.5 mmol) versetzt. Me(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) (**30**, 421 mg, 886 μmol) wurde in 5 mL THF gelöst. Diese Lösung wurde zur *n*-BuLi-/Lithiumphospholanid-Lösung bei 0 °C binnen 10 min hinzuge tropft. Es wurde 44 h bei Raumtemp. gerührt.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rest wurde in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen, über Celite[®] filtriert und dreimal mit 30 mL *n*-Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene, farblose Öl wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 425 mg (807 μmol, 91 %)

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 300 K, H₃PO₄): δ = -25.1 (d, ⁴J_{PP} = 3.1 Hz, 2 P, PPh₂), -36.5 (t, ⁴J_{PP} = 3.1 Hz, 1 P, P_{pln}) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.47 - 7.41 (m, 8 H, H_{phenyl}), 7.33 - 7.28 (m,

12 H, H_{phenyl}), 2.55 - 2.45 (m, 4 H, $H-4$), 1.69 - 1.54 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-pln}$), 1.60 (d, ${}^2J_{HP} = 4.0$ Hz, 2 H, $H-3$), 1.36 - 1.30 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-pln}$), 1.01 (s, 3 H, $H-2$) ppm.

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 140.7$ (m, 4 C, C_i), 133.7 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, 4 C, C_{phenyl}), 133.5 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, 4 C, C_{phenyl}), 128.9 - 128.8 (m, 12 C, C_{phenyl}), 46.1 - 45.7 (dt, ${}^1J_{CP} = 21.2$ Hz, ${}^3J_{CP} = 8.0$ Hz, 1 C, $C-3$), 43.2 - 42.9 (pseudo-„dt“ (ddd), ${}^1J_{CP} = 16.6$ Hz, ${}^3J_{CP} = 9.1$ Hz, 2 C, $C-4$), 39.3 - 38.9 (dt, ${}^2J_{CP} = 12.7$ Hz, ${}^2J_{CP} = 13.7$ Hz, 1 C, $C-1$), 29.7 - 29.4 (pseudo-„q“ (dt), ${}^3J_{PC} = 9.1$ Hz, 1 C, $C-2$), 28.5 (d, $J_{CP} = 11.2$ Hz, 2 C, $C\text{-pln}$), 28.4 (d, $J_{CP} = 3.5$ Hz, 2 C, $C\text{-pln}$) ppm.

Anmerkung: Die chemischen Verschiebungen in den hier angegebenen NMR-Spektren unterscheiden sich geringfügig von denen im Diskussionsteil. Dies resultiert aus der Verwendung unterschiedlicher NMR-Lösungsmittel. Aufgrund der besseren Auflösung gelang an den hier beschriebenen Spektren die Bestimmung der Kopplungskonstanten, wohingegen die Spektren im Diskussionsteil von einer reineren Charge stammen.

Elementaranalyse:

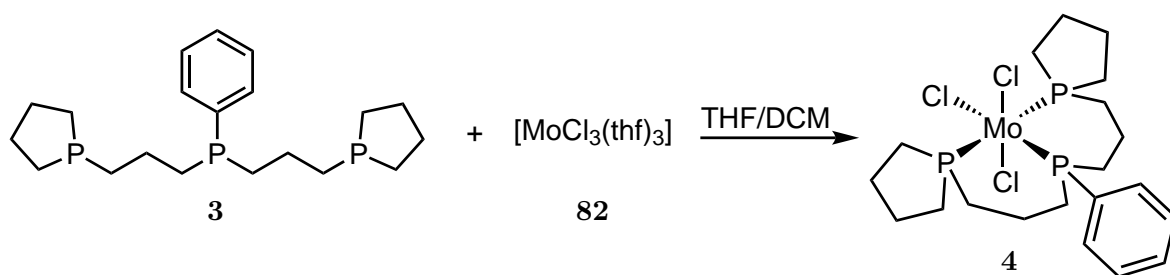
$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{P}_3$	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	0.00	75.3	7.1
gemessen	0.68	74.5	7.0

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3069$ (w), 3050 (w), 3027 (w), 3013 (w), 2999 (w), 2948 (m), 2925 (m), 2875 (sh), 2857 (m), 2819 (sh), 1951 (vw), 1884 (vw), 1806 (vw), 1585 (w), 1571 (w), 1480 (m), 1454 (br m), 1433 (s), 1400 (m), 1370 (m), 1328 (w), 1303 (w), 1259 (m), 1183 (w), 1155 (w), 1108 (m), 1091 (m), 1067 (m), 1024 (m), 998 (m), 970 (w), 949 (w), 912 (br w), 866 (sh), 846 (w), 816 (br m), 738 (s), 694 (s), 673 (sh), 653 (vw), 618 (vw), 597 (vw), 580 (vw), 560 (vw), 511 (s), 479 (m), 443 (vw), 426 (w) cm^{-1} .

7.3. Synthesen der Molybdän(III)-Komplexe

Im Folgenden Kapitel werden die Synthesen der Molybdän(III)-Komplexe mit dem tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) und den tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) sowie trpd-1pln (**11**) beschrieben.

7.3.1. [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (**4**)



Der Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**, 301 mg, 822 μmol) wurde in 4 mL Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde zum Komplex [MoCl₃(thf)₃] (**82**, 344 mg, 822 μmol), welcher in 4 mL Dichlormethan sowie 4 mL THF suspendiert wurde, gegeben. Nachdem weitere 4 mL THF hinzugegeben worden waren, wurde für 19 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde i. Vak. auf 20 mL eingengt und das Produkt durch die Hinzugabe von 5 mL *n*-Hexan gefällt. Der ausgefällte Komplex wurde abfiltriert, mit 6 mL THF, 6 mL *n*-Hexan sowie 6 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten. Durch das langsame Abdampfen der Komplexlösung in Dichlormethan wurden Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten.

Ausbeute: 192 mg (338 μmol , 41 %)

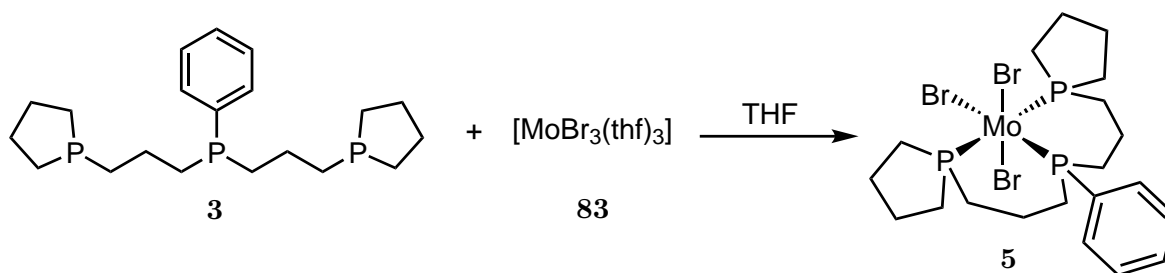
Elementaranalyse:

C ₂₀ H ₃₃ Cl ₃ MoP ₃	C (%)	H (%)	Cl ⁻ (%)
berechnet	42.2	5.9	18.7
gemessen	42.1	5.8	18.6

MIR-FIR: $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2984 (sh), 2936 (w), 2904 (vw), 2895 (vw), 2860 (w), 2326 (br vw), 1982 (br vw), 1883 (br vw), 1810 (br w), 1588 (vw), 1573 (br vw), 1488 (br vw), 1460 (sh), 1447 (m), 1435 (m), 1420 (br m), 1404 (br m), 1389 (m), 1340 (w), 1316 (sh), 1304 (w), 1256 (br w), 1234 (sh), 1196 (sh), 1183 (w), 1158 (w), 1149 (w), 1133 (sh), 1117 (br m), 1100 (sh m), 1063 (m), 1047 (w), 1027 (m), 995 (m), 959 (sh), 951

(br m), 924 (w), 915 (br w), 855 (m), 830 (m), 804 (w), 788 (br w), 762 (m), 738 (s), 695 (s), 669 (m), 637 (m), 617 (w), 600 (w), 517 (m), 491 (s), 480 (sh), 450 (br w), 414 (m), 400 (w), 371 (w), 313 (s), 296 (s), 275 (s), 263 (sh) cm^{-1} .

7.3.2. $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**)



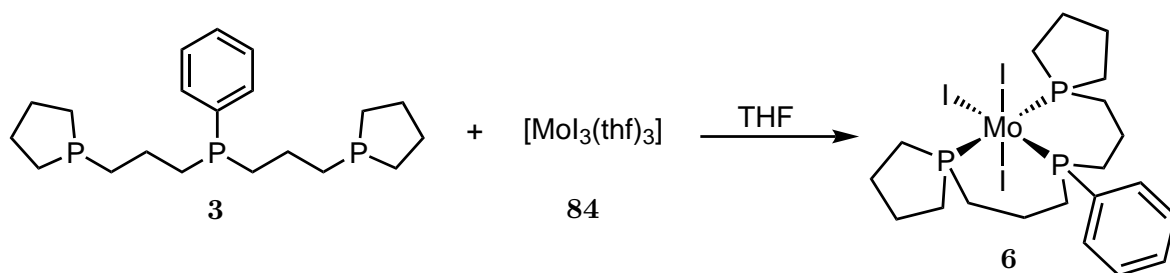
Der Ligand $\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln}$ (**3**, 401 mg, 1.09 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst. Diese Lösung wurde zum Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**, 603 mg, 1.09 mmol) gegeben. Nachdem weitere 10 mL THF hinzugegeben worden waren, wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und das Produkt durch die Hinzugabe von 20 mL Diethylether weiter gefällt. Der ausgefällte Komplex wurde abfiltriert, mit 20 mL Diethylether, 10 mL *n*-Hexan sowie weiteren 20 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 422 mg (601 μmol , 55 %)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Br}_3\text{MoP}_3$	C (%)	H (%)	Br^- (%)
berechnet	34.2	4.7	34.1
gemessen	34.2	4.8	34.6

MIR-FIR: $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 2932 (br m), 2893 (sh), 2858 (m), 2326 (vw), 1587 (vw), 1572 (vw), 1484 (w), 1456 (sh), 1446 (m), 1434 (m), 1410 (br m), 1392 (sh), 1340 (w), 1316 (sh), 1304 (w), 1255 (br w), 1239 (sh), 1181 (w), 1158 (w), 1134 (w), 1114 (m), 1102 (sh), 1062 (m), 1027 (m), 993 (m), 953 (m), 924 (w), 912 (w), 868 (sh), 852 (m), 830 (m), 806 (w), 787 (w), 763 (m), 743 (sh), 738 (m), 694 (s), 667 (m), 636 (m), 615 (vw), 512 (br m), 489 (br m), 480 (sh), 452 (vw), 415 (m), 373 (w), 355 (vw), 311 (br w), 302 (w), 279 (w), 247 (br s), 222 (br s), 206 (sh) cm^{-1} .

7.3.3. [MoI₃(prPP(Ph)P-pln)] (6)

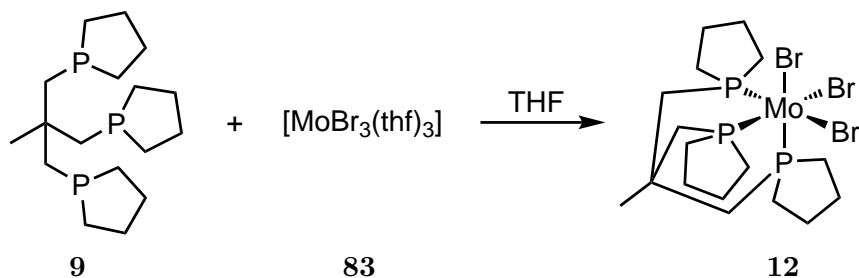
Der Ligand prPP(Ph)P-pln (**3**, 400 mg, 1.09 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst. Diese Lösung wurde zum Komplex [MoI₃(thf)₃] (**84**, 750 mg, 1.08 mmol) gegeben. Nachdem weitere 10 mL THF hinzugegeben worden waren, wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und das Produkt durch die Hinzugabe von 20 mL Diethylether weiter gefällt. Der ausgefällte Komplex wurde abfiltriert, mit 20 mL Diethylether, 10 mL *n*-Hexan und mit weiteren 20 mL Diethylether gewaschen sowie i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als orange-brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 680 mg (807 μmol, 74 %)

Elementaranalyse:

C ₂₀ H ₃₃ I ₃ MoP ₃	C (%)	H (%)	I ⁻ (%)
berechnet	28.5	4.0	45.2
gemessen	29.2	4.2	45.0

MIR-FIR: $\tilde{\nu}$ = 3076 (vw), 3052 (vw), 3012 (vw), 2936 (m), 2898 (sh), 2847 (vw), 2352 (vw), 2325 (vw), 2291 (vw), 1984 (vw), 1931 (w), 1848 (br w), 1612 (br w), 1586 (w), 1571 (w), 1485 (w), 1446 (m), 1433 (m), 1409 (br m), 1400 (sh), 1341 (vw), 1320 (sh), 1302 (w), 1255 (br w), 1234 (sh), 1179 (w), 1159 (vw), 1129 (sh), 1112 (m), 1100 (sh), 1061 (m), 1027 (m), 992 (m), 987 (m), 953 (m), 923 (w), 912 (sh), 851 (m), 829 (w), 808 (vw), 788 (w), 760 (w), 739 (m), 693 (s), 669 (sh), 631 (m), 617 (w), 608 (w), 560 (vw), 551 (vw), 510 (sh), 486 (s), 466 (sh), 444 (vw), 413 (m), 405 (sh), 373 (vw), 349 (vw), 334 (vw), 307 (vw), 290 (vw), 275 (vw), 256 (vw), 233 (sh), 212 (br s), 201 (br s), 183 (m), 171 (sh), 162 (sh), 145 (m) cm⁻¹.

7.3.4. [MoBr₃(trpd-3pln)] (12)

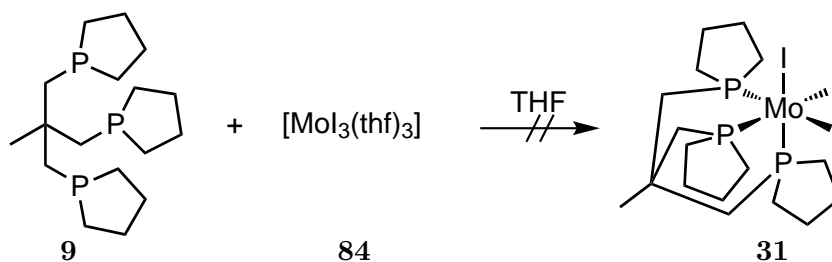
Zu [MoBr₃(thf)₃] (**83**, 300 mg, 543 μmol) wurde eine Lösung des Liganden trpd-3pln (**9**, 207 mg, 627 μmol) in 15 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf 5 mL eingengt. Durch die Hinzugabe von 20 mL Diethylether wurde der entstandene gelbe Feststoff weiter ausgefällt, danach abfiltriert und aufeinanderfolgend mit 20 mL Diethylether, 10 mL *n*-Hexan und 10 mL Diethylether gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 258 mg (387 μmol, 71 %)

Elementaranalyse:

C ₁₇ H ₃₃ Br ₃ MoP ₃	C (%)	H (%)	Br ⁻ (%)
berechnet	30.7	5.0	36.0
gemessen	31.2	5.0	35.6

MIR-FIR: $\tilde{\nu}$ = 2978 (sh), 2936 (m), 2865 (m), 1473 (sh), 1464 (sh), 1457 (m), 1446 (m), 1437 (sh), 1419 (sh), 1406 (br m), 1399 (sh), 1388 (vw), 1380 (m), 1363 (sh), 1339 (vw), 1320 (vw), 1304 (w), 1262 (br w), 1225 (vw), 1203 (sh), 1180 (w), 1111 (s), 1061 (s), 1029 (m), 950 (m), 914 (vw), 875 (sh), 857 (s), 821 (sh), 791 (vw), 764 (vw), 747 (vw), 717 (w), 675 (m), 543 (sh), 512 (m), 495 (s), 462 (sh), 280 (vw), 252 (sh), 245 (sh), 234 (vs), 228 (sh), 214 (vw), 209 (vw), 203 (w), 197 (vw), 193 (vw), 188 (vw), 182 (vw), 177 (w), 170 (w), 163 (sh), 158 (s), 152 (m), 146 (sh), 140 (w), 132 (w), 127 (vw), 122 (w), 110 (w), 105 (w), 99 (m), 95 (w), 91 (sh), 85 (br m), 80 (m) cm⁻¹.

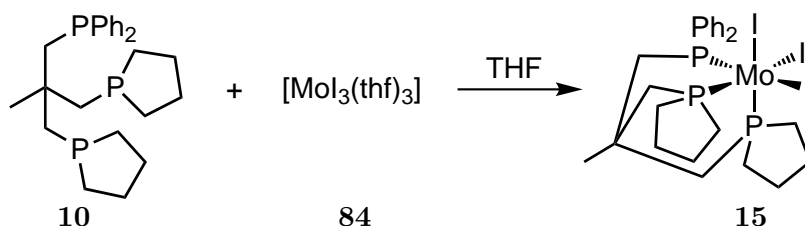
7.3.5. Versuch der Synthese von $[\text{MoI}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**31**)

Die Vorstufe $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**, 364 mg, 525 μmol) wurde vorgelegt und der Ligand trpd-3pln (**9**, 182 mg, 551 μmol), gelöst in 30 mL THF, hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde auf 5 mL eingengt. Durch die Hinzugabe von 20 mL Diethylether wurde der entstandene rote Feststoff weiter ausgefällt, abfiltriert und anschließend zunächst mit 20 mL Diethylether, danach mit 20 mL *n*-Hexan und abschließend mit 10 mL Diethylether gewaschen. Der rote Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-3pln})]$ (**31**) wurde nicht in reiner Form erhalten.

Ausbeute: 380 mg (471 μmol , 90 %)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{I}_3\text{MoP}_3$	N (%)	C (%)	H (%)	I^- (%)
berechnet	0.0	25.3	4.1	47.2
gemessen	0.3	27.4	4.5	43.7

7.3.6. $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**)

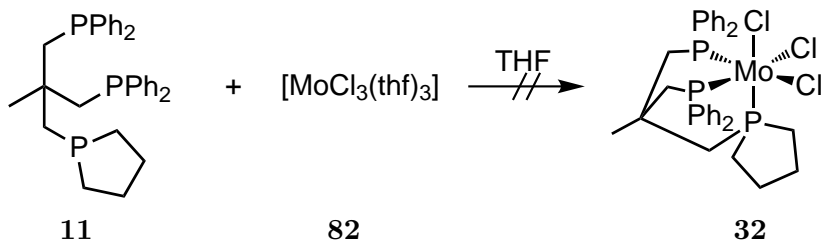
Zu einer Suspension des Molybdän(III)-Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**, 200 mg, 289 μmol) in 15 mL THF wurde der Ligand trpd-2pln (**10**, 128 mg, 299 μmol), gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Es wurde 42 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und mit 20 mL Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 15 mL Diethylether gewaschen. Der braunrote Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 159 mg (299 μmol , 61 %)

Elementaranalyse:

$C_{25}H_{35}I_3MoP_3$	N (%)	C (%)	H (%)	I^- (%)
berechnet	0.0	33.2	3.9	42.1
gemessen	0.2	33.0	4.0	40.6

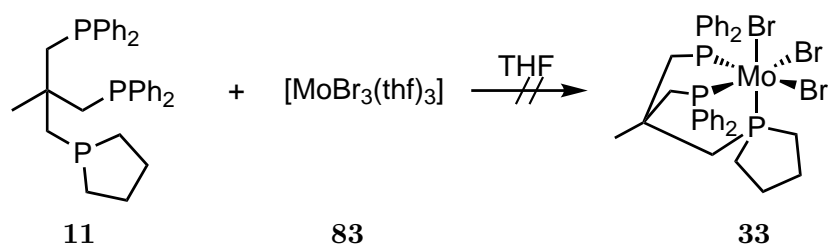
MIR-FIR: $\tilde{\nu} = 3077$ (sh), 3052 (w), 2970 (sh), 2936 (m), 2865 (m), 2658 (vw), 2115 (vw), 2080 (vw), 2051 (vw), 1981 (vw), 1939 (w), 1875 (w), 1825 (sh), 1809 (br w), 1636 (sh), 1616 (sh), 1587 (w), 1573 (w), 1480 (w), 1457 (w), 1435 (s), 1406 (m), 1378 (m), 1337 (w), 1317 (sh), 1303 (w), 1279 (vw), 1253 (w), 1182 (w), 1150 (w), 1139 (sh), 1113 (s), 1094 (sh), 1067 (s), 1028 (m), 999 (w), 974 (sh), 952 (br m), 912 (w), 877 (sh), 856 (s), 836 (sh), 824 (sh), 794 (sh), 740 (br s), 720 (vw), 694 (br s), 664 (sh), 617 (vw), 605 (vw), 574 (w), 553 (m), 513 (s), 498 (s), 428 (br m), 398 (sh), 313 (vw), 303 (vw), 273 (vw), 260 (vw), 248 (sh), 204 (s), 182 (sh), 160 (m), 156 (m), 145 (m), 136 (m), 127 (m), 111 (m), 98 (m), 93 (vw), 87 (m), 83 (sh) cm^{-1} .

7.3.7. Versuch der Synthese von $[MoCl_3(trpd-1pln)]$ (32**)**

Die Molybdän(III)-Vorstufe $[MoCl_3(thf)_3]$ (**82**, 100 mg, 239 μ mol) wurde vorgelegt und der Ligand trpd-1pln (**11**, 138 mg, 263 μ mol), gelöst in 15 mL THF, hinzugegeben. Es wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde auf 5 mL eingengt und mit 15 mL Diethylether versetzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL Diethylether, 10 mL *n*-Hexan sowie wiederum mit 10 mL Diethylether gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Der gewünschte Komplex $[MoCl_3(trpd-1pln)]$ (**32**) wurde nicht erhalten.

Elementaranalyse::

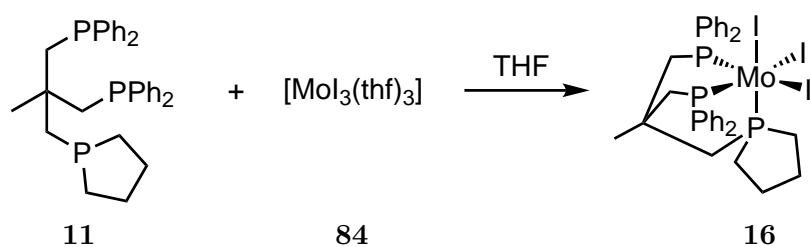
$C_{33}H_{37}Cl_3MoP_3$	C (%)	H (%)	Cl^- (%)
berechnet	54.5	5.1	14.6
gemessen	39.9	4.6	22.8

7.3.8. Versuch der Synthese von $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**33**)

Der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**83**, 105 mg, 190 μmol) wurde in 5 mL THF vorgelegt und der Ligand trpd-1pln (**11**, 103 mg, 196 μmol), gelöst in 15 mL THF, hinzugegeben. Es wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 2 mL eingengt und mit 15 mL Diethylether versetzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und nacheinander mit 10 mL Diethylether, 10 mL *n*-Hexan und wiederum mit 10 mL Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Die Elementar- und die Bromidanalyse zeigen, dass der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**33**) nicht entstanden ist.

Elementaranalyse::

$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{Br}_3\text{MoP}_3$	N (%)	C (%)	H (%)	Br^- (%)
berechnet	0.0	46.0	4.3	27.8
gemessen	0.3	44.5	4.6	22.8

7.3.9. $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**)

Der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**84**, 135 mg, 195 μmol) wurde in 5 mL THF vorgelegt und der Ligand trpd-1pln (**11**, 105 mg, 199 μmol), gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Es wurde für 62 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde auf 6 mL eingengt und mit 15 mL Diethylether versetzt. Der entstandene rotbraune Feststoff wurde abfiltriert und mit 15 mL Diethylether und 15 mL *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 117 mg (117 μmol , 60 %)

Elementaranalyse:

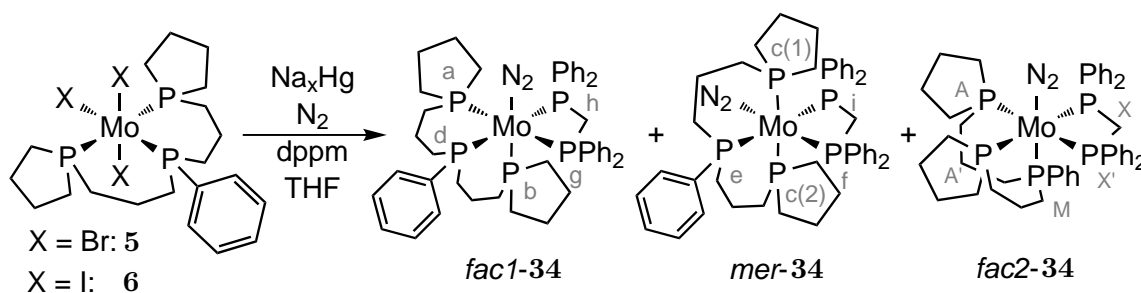
$C_{33}H_{37}I_3MoP_3$	C (%)	H (%)	I ⁻ (%)
berechnet	39.5	3.7	38.0
gemessen	40.3	4.1	36.2

MIR-FIR: $\tilde{\nu} = 3078$ (vw), 3055 (vw), 3029 (vw), 2974 (sh), 2955 (w), 2932 (w), 2918 (w), 2857 (br w), 1586 (w), 1574 (w), 1483 (m), 1458 (vw), 1448 (w), 1433 (s), 1416 (w), 1413 (sh), 1402 (w), 1375 (w), 1364 (vw), 1336 (w), 1318 (w), 1305 (w), 1277 (w), 1267 (sh), 1256 (sh), 1234 (sh), 1223 (w), 1212 (vw), 1189 (w), 1158 (w), 1139 (w), 1115 (m), 1089 (br m), 1080 (vw), 1066 (m), 1048 (w), 1027 (w), 999 (w), 985 (vw), 953 (vw), 934 (vw), 914 (br w), 905 (br w), 876 (w), 854 (m), 835 (m), 815 (w), 777 (vw), 769 (vw), 752 (m), 743 (s), 723 (m), 699 (s), 691 (s), 674 (m), 627 (vw), 620 (w), 610 (w), 601 (vw), 596 (vw), 592 (vw), 586 (vw), 579 (vw), 574 (vw), 567 (vw), 546 (vw), 540 (vw), 537 (vw), 521 (sh), 515 (s), 502 (s), 489 (m), 477 (m), 461 (br w), 442 (vw), 411 (m), 406 (br m), 375 (vw), 364 (vw), 352 (vw), 336 (w), 328 (vw), 323 (vw), 314 (vw), 312 (vw), 305 (vw), 301 (vw), 290 (vw), 286 (vw), 282 (vw), 272 (br vw), 261 (vw), 253 (vw), 250 (sh), 245 (vw), 239 (vw), 234 (vw), 230 (vw), 225 (sh), 220 (m), 212 (sh), 208 (s), 203 (s), 192 (br s), 183 (sh), 178 (w), 173 (vw), 169 (m), 166 (m), 161 (m), 157 (m), 155 (sh), 147 (sh), 145 (m), 142 (m), 136 (m), 131 (m), 126 (w), 116 (br s), 110 (s), 106 (m), 102 (m), 97 (sh), 95 (s), 89 (s), 85 (m) cm^{-1} .

7.4. Synthese der Molybdän(0)-Distickstoff-Komplexe

Im Folgenden werden die Synthesen zur Darstellung von Distickstoff-Komplexen, die entweder den tridentaten Liganden prPP(Ph)P-pln (**3**) oder einen der tripodalen Liganden trpd-3pln (**9**), trpd-2pln (**10**) oder trpd-1pln (**11**) enthalten, beschrieben.

7.4.1. [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)] (**34**)



Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (201 mg, 8.74 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zu dem entstandenen Natriumamalgam wurden 10 mL THF und im Anschluss eine Suspension von [MoI₃(prPP(Ph)P-pln)] (**6**, 330 mg, 390 μmol) und dppm (**13**, 150 mg, 390 μmol) in 10 mL THF hinzugefügt. Nachdem weitere 10 mL THF hinzugegeben worden waren, wurde das Reaktionsgemisch 23 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und anschließend über eine d₄-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde mittels N₂-Strom entfernt. Das entstandene rote, zähe Öl wurde in 10 mL Diethylether gelöst und über neutrales Alox filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut mittels N₂-Strom entfernt. Das Produkt wurde als zähflüssiges, rotes Öl erhalten.

Anmerkung: Für diese Synthese kann als Präkursor ebenso der Molybdän(III)-Komplex [MoBr₃(prPP(Ph)P-pln)] (**5**) verwendet werden.

Es wurde ein Isomerengemisch erhalten. Die Komplexe *fac1-34*, *mer-34* und *fac2-34* traten im Verhältnis 10 : 6 : 1 auf.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 300 K, H₃PO₄): *fac1*-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)]: δ = 32.4 - 31.4 (dddd, ²J_{P_aP_g} = 95.7 Hz, ²J_{P_aP_h} = 29.3 Hz, ²J_{P_aP_b} = 22.8 Hz, ²J_{P_aP_d} = 16.3 Hz, 1 P, P_a), 27.5 - 26.9 (dddd, ²J_{P_bP_d} = 27.7 Hz, ²J_{P_bP_a} = 22.8 Hz, ²J_{P_bP_h} = 20.4 Hz, ²J_{P_bP_g} = 17.4 Hz, 1 P, P_b), 20.0 - 19.0 (pseudo-, „dtd“ (dddd), ²J_{P_dP_h} = 91.3 Hz, ²J_{P_dP_g} = 27.8 Hz, ²J_{P_dP_b} = 27.7 Hz, ²J_{P_dP_a} = 16.3 Hz, 1 P, P_d), 13.2 - 12.2 (dddd, ²J_{P_gP_a} = 95.7 Hz, ²J_{P_gP_d} = 27.8 Hz, ²J_{P_gP_b} = 17.4 Hz, ²J_{P_gP_h} = 15.2 Hz, 1 P, P_g), 10.8 - 9.80 (dddd, ²J_{P_hP_d} = 91.3 Hz, ²J_{P_hP_a} = 29.3 Hz, ²J_{P_hP_b} = 20.4 Hz, ²J_{P_hP_g} = 15.2 Hz, 1 P, P_h) ppm.

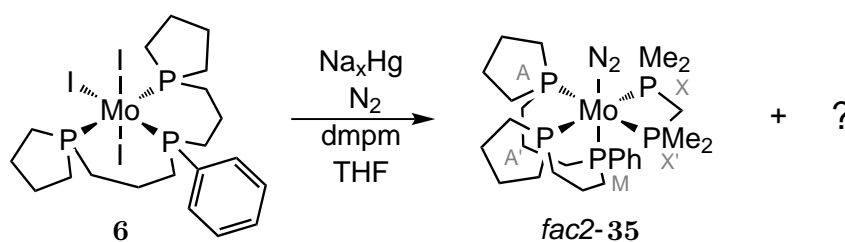
mer-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)]: $\delta = 22.2 - 21.8$ (dddd, $^2J_{P_{c(1)/c(2)}P_e} = 38.8$ Hz, $^2J_{P_{c(1)/c(2)}P_i} = 17.6$ Hz, $^2J_{P_{c(1)/c(2)}P_f} = 14.8$ Hz, $^2J_{P_{c(1)}P_{c(2)}} = 1.1$ Hz, 2 P, $P_{c(1)/c(2)}$), 18.5 - 17.3 (dddd, $^2J_{P_eP_i} = 94.5$ Hz, $^2J_{P_eP_{c(1)/c(2)}} = 38.8$ Hz, $^2J_{P_eP_f} = 22.9$ Hz, 1 P, P_e), 13.5 - 13.1 (dtd, $^2J_{P_fP_e} = 22.9$ Hz, $^2J_{P_fP_{c(1)/c(2)}} = 14.8$ Hz, $^2J_{P_fP_i} = 11.9$ Hz, 1 P, P_f), 5.0 - 4.1 (dtd, $^2J_{P_iP_e} = 94.5$ Hz, $^2J_{P_iP_{c(1)/c(2)}} = 17.6$ Hz, $^2J_{P_iP_f} = 11.9$ Hz, 1 P, P_i) ppm.

fac2-[Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dppm)]: $\delta = 36.0 - 34.9$ (m, 2 P, $P_{AA'}$), 19.6 (m, 1 P, P_M) (Dieses Signal wird von einem Signal des Komplexes *fac1*-**34** überlagert.), 10.3 (m, 2 P, $P_{XX'}$) (Dieses Signal wird von einem Signal des Komplexes *fac1*-**34** überlagert.) ppm.

Anmerkung: Das Produkt enthält u. a. noch das Nebenprodukt [Mo(dppm)₃] (**91**) ($\delta = 15.5$ (s, 6 P, PPh_2) ppm) und eine erhebliche Menge an unkoordinierten Coliganden dppm (**13**) ($\delta = -22.9$ (s, 2 P, PPh_2) ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3138$ (w), 3065 (sh), 3049 (br m), 3027 (sh), 3013 (w), 2997 (w), 2957 (sh), 2924 (br s), 2902 (sh), 2853 (s), 2800 (w), 1997 (m), 1986 (w), 1955 (sh), 1929 (br s), 1881 (br sh), 1841(w), 1818 (vw), 1806 (vw), 1775 (w), 1660 (br w), 1618 (vw), 1582 (m), 1570 (m), 1547 (w), 1510 (vw), 1479 (m), 1449 (m), 1431 (vs), 1417 (sh), 1378 (br m), 1350 (w), 1324 (br w), 1303 (m), 1270 (sh), 1260 (m), 1233 (br sh), 1202 (w), 1180 (m), 1152 (m), 1105 (s), 1086 (br s), 1070 (s), 1048 (sh), 1024 (s), 999 (m), 986 (w), 971 (sh), 947 (br m), 911 (br m), 861 (m), 845 (br m), 823 (w), 806 (w), 789 (m), 740 (s), 690 (vs), 659 (sh), 614 (s), 552 (vw), 523 (s), 499 (vs), 475 (vs), 419 (s), 393 (s) cm⁻¹.

7.4.2. [Mo(N₂)(prPP(Ph)P-pln)(dmpm)] (**35**)



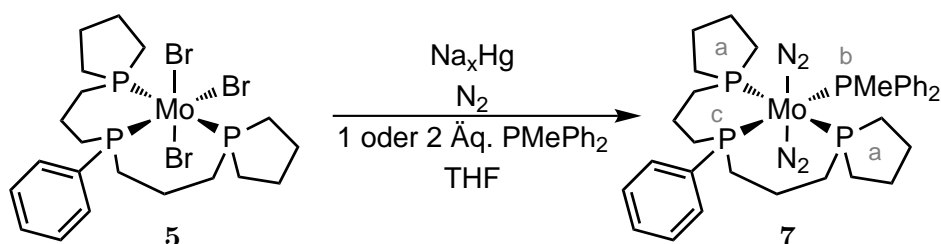
Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zum Komplex [MoI₃(prPP(Ph)P-pln)] (**6**, 224 mg, 266 μ mol) wurden 20 mL THF und der Coligand dmpm (**14**, 40 mg, 295 μ mol) gegeben. Diese Suspension wurde zum Natriumamalgam gegeben und es wurde für 22 h unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und über eine d₄-Fritte filtriert. Nachdem die Lösung i. Vak. auf 10 mL eingengt worden war, wurde diese über neutrales Alox filtriert. Die Lösung wurde im Anschluss i. Vak. auf 2 mL eingengt und zum Fällen des Produktes mit 20 mL Methanol versetzt. Da das Produkt nicht ausgefällt werden konnte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Anmerkung: Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**) konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Bei anderen Syntheseversuchen zeigte sich, dass das Produkt instabil ist. Längeres Trocknen i. Vak. oder die Lagerung des Produktes in THF und Methanol über Nacht bei -40°C zur Fällung des Komplexes führten zu einer Zersetzung des Produktes.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung (siehe Kapitel 4.3.2) zeigt, dass neben dem Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{dmpm})]$ (**35**), welcher nur in sehr geringer Menge entstanden ist, eine Vielzahl von weiteren nicht identifizierbaren Spezies entstanden ist.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 300 K, H_3PO_4): Komplex **35**: $\delta = 39.6 - 38.5$ (m, 2 P, $P_{AA'}$), 20.6 - 20.0 (tt, $^2J_{PP} = 27.8$ Hz, $^2J_{PP} = 22.8$ Hz, 1 P, P_M), -22.0 - (-23.0) (m, 2 P, $P_{XX'}$) ppm.

7.4.3. *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**)



Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (220 mg, 9.57 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zu dem Natriumamalgam wurden 5 mL THF und anschließend der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**, 290 mg, 413 μmol) zusammen mit dem Coliganden PMePh_2 (**79**, 83 mg, 413 μmol), suspendiert in 5 mL THF, hinzugegeben. Nachdem weitere 15 mL THF zum Reaktionsgemisch hinzugefügt worden waren, wurde 16 h unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde vom Natriumamalgam abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rest wurde in 10 mL Diethylether aufgenommen und über neutrales Alox filtriert. Nachdem die Lösung auf 5 mL eingengt worden war, wurden zum Fälln des Produktes 5 mL Methanol dazugegeben. Die Suspension wurde wiederum i. Vak. auf 5 mL eingengt und anschließend mit weiteren 5 mL Methanol versetzt. Das ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und danach i. Vak. getrocknet. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Anmerkung: Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten PMePh_2 (**79**) ist ebenfalls der *trans*-Bis(dinitrogen)-Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) entstanden.

Ausbeute: 110 mg (153 μmol , 37 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, THF- d_8 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = 25.1 - 24.8$ (dd, $^2J_{P_aP_c} = 29.0$ Hz, $^2J_{P_aP_b} = 18.0$ Hz, 2 P, P_a), $23.2 - 22.3$ (dt, $^2J_{P_bP_c} = 100.8$ Hz, $^2J_{P_bP_a} = 18.0$ Hz, 1 P, P_b), $18.5 - 17.5$ (dt, $^2J_{P_cP_b} = 100.8$ Hz, $^2J_{P_cP_a} = 29.0$ Hz, 1 P, P_c) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 7.81 - 7.77$ (m, $H_{\text{phenyl}}(\text{PhPR}_2)$), $7.58 - 7.54$ (m, $H_{\text{phenyl}}(\text{PMePh}_2)$), $7.45 - 7.41$ (m, H_{phenyl}), $7.40 - 7.32$ (m, H_{phenyl}), $7.29 - 7.25$ (m, $H_{\text{phenyl}}(\text{PMePh}_2)$), $7.21 - 7.16$ (m, H_{phenyl}), $2.11 - 1.15$ (5 m, *pr*- CH_2 und CH_2 -pln), 2.06 (d, $^2J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, $\text{CH}_3(\text{PMePh}_2)$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (101 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 146.7$ (dt, $^1J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, 2 C, $C_i(\text{PMePh}_2)$), 139.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 18.3$ Hz, 1 C, $C_i(\text{PhPR}_2)$), 132.8 (s, $C_{\text{phenyl}}(\text{PhPR}_2)$), 131.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, $C_{\text{phenyl}}(\text{PMePh}_2)$), 129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, C_{phenyl}), $128.9 - 128.8$ (m, C_{phenyl}), 128.5 (s, C_{phenyl}), 128.5 (s, C_{phenyl}), 128.4 (s, C_{phenyl}), 128.3 (d, $J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, C_{phenyl}), $31.4 - 31.2$ (m, CH_2), 31.0 (m, CH_2), $30.3 - 30.1$ (m, CH_2), 27.4 (s, CH_2), 27.1 (s, CH_2), 26.0 (t, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, CH_2), 20.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_2), 15.8 (d, $J_{\text{CP}} = 17.8$ Hz, $\text{CH}_3(\text{PMePh}_2)$) ppm.

Anmerkung: Durch das Vorliegen von unkoordinierten Coliganden PMePh_2 konnte die Anzahl der Wasserstoff- sowie der Kohlenstoffatome nur teilweise bestimmt werden.

Elementaranalyse::

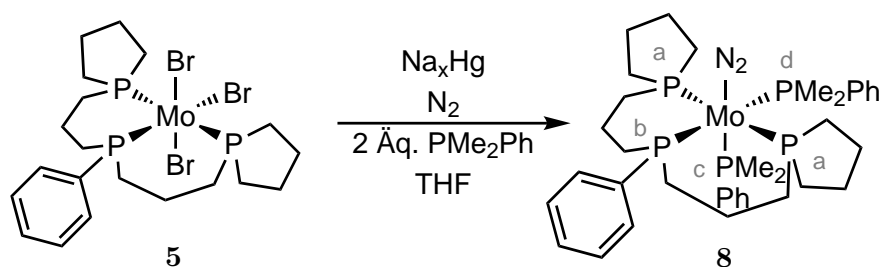
$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{MoN}_4\text{P}_4$	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	7.8	55.2	6.5
gemessen	2.0	55.0	6.8

Die Differenz vom berechneten und gemessenen Stickstoffwert wird auf den Verlust von N_2 während der Messung durch eine thermische Instabilität des Bis(distickstoff)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMePh}_2)]$ (**7**) zurückgeführt.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3073$ (w), 3051 (w), 3019 (vw), 2998 (vw), 2961 (sh), 2918 (br m), 2903 (sh), 2853 (m), 2005 (w), 1924 (s), 1810 (sh), 1761 (vw), 1584 (w), 1570 (w), 1479 (w), 1463 (sh), 1447 (w), 1430 (m), 1418 (br m), 1377 (sh), 1326 (br sh), 1304 (w), 1278 (sh), 1260 (br m), 1175 (w), 1155 (w), 1144 (w), 1104 (m), 1089 (m), 1069 (w), 1055 (w), 1027 (m), 1017 (sh), 987 (w), 977 (sh), 949 (w), 922 (sh), 911 (w), 876 (br m), 863 (br m), 845 (m), 821 (sh), 803 (sh), 789 (m), 739 (m), 694 (s), 675 (s), 660 (m), 615 (br m), 550 (m), 503 (s), 492 (sh), 472 (s), 447 (m), 424 (sh) cm^{-1} .

FT-Raman: $\tilde{\nu} = 3056$ (m), 2977 (sh), 2963 (sh), 2942 (sh), 2934 (sh), 2926 (sh), 2915 (m), 2901 (m), 2885 (sh), 2877 (sh), 2852 (sh), 2000 (s), 1930 (vw), 1587 (m), 1572 (w), 1451 (w), 1418 (br w), 1308 (br vw), 1257 (br vw), 1196 (sh), 1187 (w), 1159 (w), 1104 (br w), 1030 (m), 1000 (s), 964 (br vw), 917 (m), 870 (br w), 751 (br vw), 702 (vw), 683 (m), 670 (w), 645 (vw), 637 (vw), 619 (w), 494 (br w), 432 (vw), 415 (w) cm^{-1} .

7.4.4. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**)



Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zu dem Natriumamalgam wurden zunächst 5 mL THF und dann über eine Glasbrücke der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**5**, 300 mg, 427 μmol) gegeben. Nachdem mit 25 mL THF nachgespült worden war, erfolgte die Hinzugabe des Coliganden PMe_2Ph (**78**, 119 mg, 861 μmol). Es wurde für 16 h unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und danach über eine d_4 -Fritte filtriert. Nachdem die Lösung i. Vak. auf 10 mL eingeeengt worden war, wurde diese über neutrales Alox filtriert. Im Anschluss wurde die Lösung i. Vak. auf 5 mL reduziert und dann mit 10 mL Methanol versetzt. Der ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 120 mg (157 μmol , 37%).

Anmerkung: Falls nur ein Äquivalent des Coliganden PMe_2Ph (**78**) verwendet wurde, entstand zwar ebenfalls der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**8**), aber nicht in reiner Form.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, THF-d_8 , 300 K, H_3PO_4): $\delta = 25.2 - 24.8$ (ddd, $^2J_{P_aP_b} = 30.1$ Hz, $^2J_{P_aP_d} = 19.3$ Hz, $^2J_{P_aP_c} = 18.4$ Hz, 2 P, P_a), 15.8 - 14.8 (dtd, $^2J_{P_bP_d} = 85.9$ Hz, $^2J_{P_bP_a} = 30.1$ Hz, $^2J_{P_bP_c} = 13.6$ Hz, 1 P, P_b), 9.6 - 9.2 (dtd, $^2J_{P_cP_d} = 19.3$ Hz, $^2J_{P_cP_a} = 18.4$ Hz, $^2J_{P_cP_b} = 13.6$ Hz, 1 P, P_c), 4.1 - 3.2 (pseudo-„dq“ (dtd), $^2J_{P_dP_b} = 85.9$ Hz, $^2J_{P_dP_a} = 19.3$ Hz, $^2J_{P_dP_c} = 19.3$ Hz, 1 P, P_d) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, THF-d_8 , 300 K): $\delta = 7.65 - 7.63$ (m, 2 H, H_o (PhPR_2)), 7.59 - 7.55 (m, 4 H, H_o (PMe_2Ph)), 7.36 - 7.34 (m, 2 H, H_m (PhPR_2)), 7.30 - 7.23 (m, 4 H, H_m

(PMe₂Ph)), 7.22 – 7.12 (m, 3 H, H_p (PhPR₂, PMe₂Ph)), 2.41 – 2.33 (m, 2 H, CH₂), 1.89 – 1.77 (m, 8 H, CH₂), 1.68 – 1.57 (m, 2 d, 14 H, 4 CH₂, 2 CH₃), 1.55 – 1.34 (m, 14 H, CH₂), 1.13 – 1.06 (m, 2 H, CH₂) ppm.

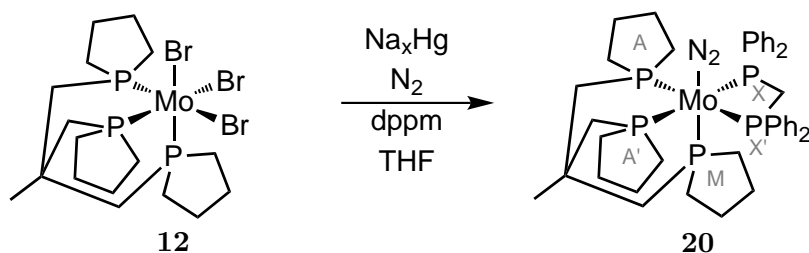
¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 153.7 (dt, ¹J_{CP} = 13.8 Hz, ³J_{CP} = 2.5 Hz, 1 C, C_i (PMe₂Ph)), 151.8 (dd, ¹J_{CP} = 17.0 Hz, ³J_{CP} = 5.4 Hz, 1 C, C_i (PMe₂Ph)), 138.6 (dd, ¹J_{CP} = 19.1 Hz, ³J_{CP} = 3.7 Hz, 1 C, C_i (PhPR₂)), 132.4 (d, ²J_{CP} = 9.3 Hz, 2 C, C_o (PhPR₂)), 131.1 (d, ²J_{CP} = 8.9 Hz, 2 C, C_o (PMe₂Ph)), 130.2 (d, ²J_{CP} = 8.5 Hz, 2 C, C_o (PMe₂Ph)), 128.5 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, 2 C, C_m (PMe₂Ph)), 128.2 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, 2 C, C_m (PMe₂Ph)), 127.7 (d, ³J_{CP} = 7.3 Hz, 2 C, C_m (PhPR₂)), 127.6 (dd, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, 1 C, C_p (PhPR₂)), 127.4 (br s, 1 C, C_p (PMe₂Ph)), 127.3 (br s, 1 C, C_p (PMe₂Ph)), 37.3 (m, 2 C, CH₂), 34.2 – 34.0 (m, 2 C, CH₂), 32.2 (d, J_{CP} = 16.8 Hz, 2 C, CH₂), 28.2 – 28.0 (dm, 2 C, CH₃ (PMe₂Ph)), 27.5 (s, 2 C, CH₂), 27.2 (s, 2 C, CH₂), 23.3 – 23.1 (m, 2 C, CH₂), 21.7 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, 2 C, CH₂), 21.6 (br s, 1 C, CH₃ (PMe₂Ph)), 21.4 (br s, 1 C, CH₃ (PMe₂Ph)) ppm.

Elementaranalyse:

C ₃₆ H ₅₅ MoN ₂ P ₅	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	3.7	56.4	7.2
gemessen	1.5	54.8	7.6

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3086 (vw), 3072 (vw), 3047 (w), 3017 (vw), 2995 (vw), 2959 (m), 2934 (sh), 2911 (m), 2889 (sh), 2853 (br m), 2804 (sh), 2008 (br w), 1944 (sh), 1931 (s), 1755 (vw), 1584 (w), 1569 (vw), 1487 (w), 1464 (vw), 1449 (w), 1430 (w), 1421 (sh), 1408 (w), 1375 (vw), 1319 (vw), 1306 (vw), 1287 (w), 1260 (m), 1181 (vw), 1156 (vw), 1145 (w), 1095 (br m), 1072 (sh), 1056 (m), 1019 (br m), 989 (sh), 972 (sh), 945 (sh), 929 (m), 923 (m), 889 (m), 863 (br w), 844 (br w), 817 (sh), 799 (br m), 773 (sh), 746 (sh), 739 (m), 704 (sh), 695 (br m), 657 (br m), 614 (m), 551 (vw), 519 (sh), 506 (m), 490 (m), 474 (m) cm⁻¹.

FT-Raman: $\tilde{\nu}$ = 3051 (m), 2970 (br sh), 2940 (m), 2908 (s), 2861 (sh), 2000 (vw), 1944 (m), 1933 (m), 1812 (vw), 1585 (m), 1568 (w), 1488 (vw), 1450 (w), 1423 (w), 1413 (w), 1400 (w), 1269 (w), 1251 (w), 1186 (w), 1156 (w), 1100 (br m), 1028 (m), 1001 (s), 931 (w), 920 (w), 895 (vw), 874 (vw), 747 (vw), 738 (vw), 706 (vw), 691 (w), 661 (m), 618 (m), 521 (vw), 498 (m), 488 (m), 442 (m) cm⁻¹.

7.4.5. [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)

Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zu dem Natriumamalgam wurden 5 mL THF und im Anschluss über eine Glasbrücke der Molybdän(III)-Komplex [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**, 320 mg, 480 μmol) sowie der Coligand dppm (**13**, 185 mg, 481 μmol) hinzugegeben. Es wurde mit 25 mL THF nachgespült und dann für 22 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und über eine d₄-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das entstandene rote Öl wurde in 5 mL THF aufgenommen und mit 10 mL Methanol versetzt. Nachdem die Lösung i. Vak. auf 5 mL eingengt worden war, wurden erneut 10 mL Methanol hinzugegeben. Die Lösung wurde noch einmal i. Vak. auf 5 mL eingengt. Der entstandene orange Feststoff wurde abfiltriert und mit 15 mL Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Durch die langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-*d*₈-Lösung des Produktes konnten Kristalle, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

Ausbeute: 29 mg (34.6 μmol, 7%)

Anmerkung: Das Produkt enthält noch Nebenprodukte, welche in Kapitel 5.3.1 (Produkt der 2. Synthese) diskutiert werden.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈, 300 K, H₃PO₄): δ = 36.7 - 35.3 (m, 2 P, P_{AA'}), 32.1 - 31.4 (m, 1 P, P_M), 13.3 - 12.0 (m, 2 P, P_{XX'}) ppm.

Anmerkung: Die Signale des einen Nebenproduktes sind bei 16.0 ppm (s) und die des anderen Nebenproduktes bei 31.5 ppm (t), 27.7 ppm (br t) und -38.8 ppm (s) lokalisiert.

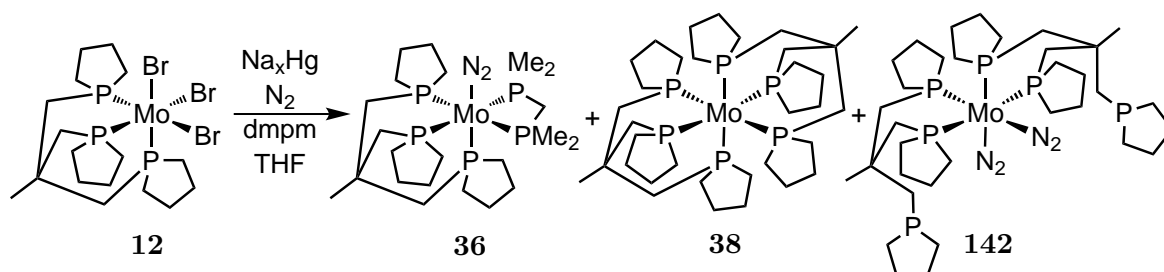
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 7.61 - 7.57 (m, 4 H, H_{phenyl}), 7.45 - 7.41 (m, 4 H, H_{phenyl}), 7.23 - 7.10 (m, 12 H, H_{phenyl}), 5.51 - 5.43 (m, 1 H, CH₂ (dppm)), 4.89 - 4.81 (m, 1 H, CH₂ (dppm)), 2.84 - 2.77 (m, 2 H, CH₂), 1.85 - 1.79 (m, 10 H, CH₂), 1.40 - 1.36 (m, 4 H, CH₂), 1.27 - 1.23 (m, 6 H, CH₂), 1.16 - 1.06 (m, 5 H, CH₂), 0.90 (br s, 3 H, CH₃), 0.90 - 0.82 (m, 3 H, CH₂) ppm.

Elementaranalyse::

$C_{42}H_{55}MoN_2P_5$	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	3.34	60.1	6.6
gemessen	2.16	56.7	7.6

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3066$ (vw), 3050 (w), 3015 (vw), 2999 (vw), 2961 (m), 2933 (m), 2907 (m), 2875 (m), 2857 (m), 2005 (w), 1959 (br s), 1583 (w), 1571 (vw), 1478 (w), 1450 (w), 1430 (m), 1410 (w), 1398 (sh), 1368 (w), 1318 (vw), 1301 (w), 1259 (s), 1220 (w), 1177 (br w), 1156 (vw), 1104 (sh), 1079 (s), 1063 (sh), 1018 (br s), 967 (m), 952 (sh), 917 (vw), 860 (m), 848 (m), 821 (sh), 798 (br s), 744 (m), 717 (sh), 708 (sh), 694 (s), 659 (s), 617 (m), 522 (sh), 500 (s), 486 (s), 470 (sh), 438 (s), 427 (s) cm^{-1} .

FT-Raman: $\tilde{\nu} = 3052$ (m), 2961 (sh), 2939 (br m), 2915 (sh), 2907 (m), 2895 (sh), 2881 (m), 2862 (sh), 1970 (w), 1808 (vw), 1584 (m), 1571 (w), 1448 (vw), 1432 (vw), 1416 (vw), 1399 (vw), 1371 (vw), 1184 (vw), 1174 (sh), 1156 (vw), 1091 (vw), 1028 (w), 1000 (s), 877 (vw), 708 (vw), 689 (vw), 668 (vw), 619 (vw), 527 (vw), 509 (sh), 491 (vw), 408 (vw), 400 (sh) cm^{-1} .

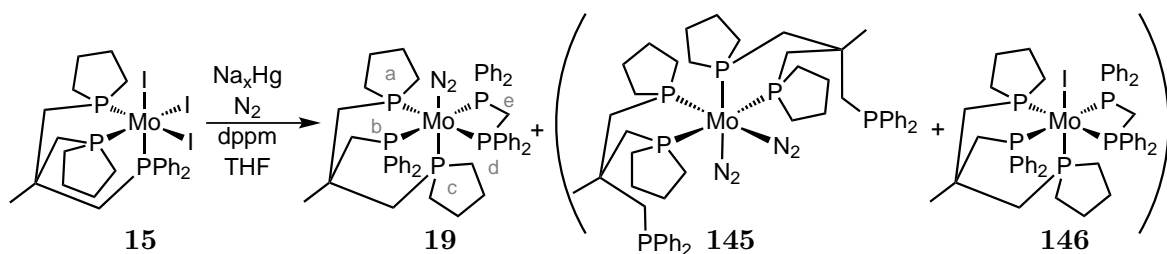
7.4.6. Versuch der Synthese von [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dmpm)] (36)

Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Zu dem Natriumamalgame wurden 5 mL THF und anschließend über eine Glasbrücke der Komplex [MoBr₃(trpd-3pln)] (**12**, 200 mg, 300 μ mol) hinzugegeben und mit 15 mL THF nachgespült. Der Coligand dmpm (**14**, 44.8 mg, 327 μ mol), gelöst in 5 mL THF, wurde danach über eine Spritze hinzugegeben. Die Lösung verfärbte sich rot und es wurde für 18 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die entstandene grüne Lösung wurde vom Natriumamalgame abdekantiert und über eine d₄-Fritte filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 8 mL eingengt und über neutrales Alox filtriert. Die Lösung wurde wiederum i. Vak. auf 5 mL eingengt und mit 10 mL Methanol versetzt. Es wurde i. Vak. auf 3 mL eingengt und es erfolgte die erneute Hinzugabe von 10 mL Methanol. Da kein Feststoff ausgefallen war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das entstandene gelb-orange, zähflüssige Öl i. Vak. getrocknet.

Der ölige Rückstand enthielt mehrere Produkte und große Mengen des freien Liganden trpd-3pln (**9**). Neben dem gewünschten Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dmpm})]$ (**36**), welcher nur in sehr geringen Mengen entstand, konnten die Komplexe $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-trpd-3pln})_2]$ (**142**) nachgewiesen werden. Eine genaue spektroskopische Auswertung ist im Kapitel 5.3.2 zu finden.

Durch die langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine THF-*d*₈-Lösung des Produktes konnten Kristalle des Komplexes $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.

7.4.7. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**)



Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (201 mg, 8.74 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nachdem 5 mL THF hinzugegeben worden waren, wurde der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**, 300 mg, 300 μmol) über eine Glasbrücke hinzugegeben und mit 15 mL THF nachgespült. Danach wurde der Coligand dppm (**13**, 127 mg, 331 μmol), gelöst in 5 mL THF, über eine Spritze hinzugegeben. Es wurde 17 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde über eine *d*₄-Fritte abdekantiert und anschließend über neutrales Alox filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 mL eingengt und zum Fällen des Produktes mit 10 mL Methanol versetzt. Nachdem die Suspension i. Vak. auf 5 mL eingengt worden war, wurden zur weiteren Fällung erneut 10 mL Methanol hinzugegeben. Der entstandene rote Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 42 mg

Anmerkung: Der Mono(distickstoff)-Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dppm})]$ (**19**) wurde nicht in reiner Form erhalten (s. Kapitel 5.3.3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (162 MHz, THF-*d*₈, 300 K, H_3PO_4): Hauptprodukt **19**: $\delta = 49.2 - 48.1$ (m, 1 P, P_b), $37.8 - 36.8$ (m, 1 P, P_a), $30.3 - 29.6$ (pseudo-„tt“, $^2J_{PP} = 34.2$ Hz, $^2J_{PP} = 19.4$ Hz, 1 P, P_c), $12.8 - 10.9$ (m, 2 P, $P_{d,e}$) ppm.

Nebenprodukt **145**: $\delta = 31.9$ (t, $^2J_{PP} = 21.4$ Hz, 2 P, P_{pln}), 27.9 (t, $^2J_{PP} = 21.4$ Hz, 2 P, P_{pln}), -25.7 (s, 2 P, P_{Ph_2}) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = 7.76 - 7.72$ (m, H_{phenyl} (dppm)), $7.66 - 7.62$ (m, H_{phenyl} (trpd-2pln)), $7.49 - 7.37$ (m, H_{phenyl} (dppm)), $7.33 - 7.22$ (m, H_{phenyl}), $7.18 - 7.17$ (m, H_{phenyl}), $7.17 - 7.05$ (m, H_{phenyl}), $6.98 - 6.95$ (m, H_{phenyl} (trpd-2pln)), $5.54 - 5.46$ (m, 1 H, $P_dCH_2P_e$), $5.03 - 4.95$ (m, 1 H, $P_dCH_2P_e$), $2.63 - 2.55$ (m, 1 H, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $2.25 - 2.07$ (m, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $1.95 - 1.83$ (m, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $1.77 - 1.64$ (m, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $1.43 - 1.21$ (m, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $1.16 - 1.01$ (m, $H_{\text{trpd-2pln}}$), 0.97 (br s, $H_{\text{trpd-2pln}}$), $0.67 - 0.58$ (m, 1 H, $H_{\text{trpd-2pln}}$) ppm.

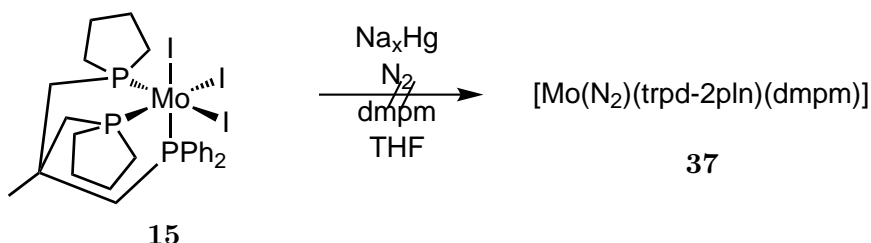
Anmerkung: Durch das Vorliegen des unkoordinierten Coliganden dppm und des Nebenproduktes konnte die Anzahl der Wasserstoffatome nur zum Teil bestimmt werden.

Elementaranalyse:

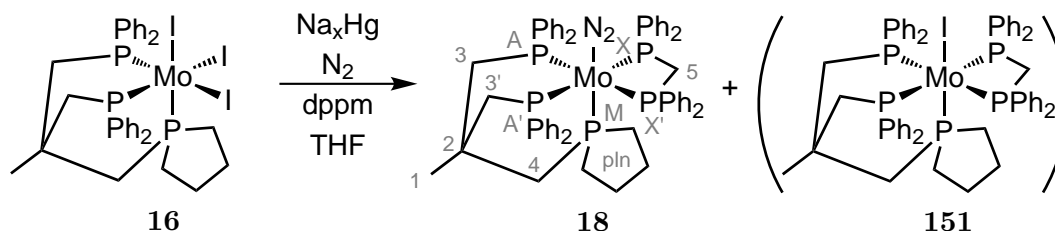
$C_{50}H_{57}MoN_2P_5$ (19)	N (%)	C (%)	H (%)	I ⁻ (%)
berechnet für 19	2.99	64.1	6.13	0.00
gemessen	2.55	62.5	6.42	1.90
berechnet für 19 + 145 + 146 (162:12:29)	2.69	62.9	6.10	1.90

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3138$ (vw), 3069 (w), 3048 (w), 3012 (vw), 2997 (vw), 2924 (br m), 2911 (sh), 2894 (w), 2858 (m), 2820 (vw), 2788 (vw), 1988 (s), 1959 (m), 1948 (m), 1886 (sh), 1846 (vw), 1806 (vw), 1777 (vw), 1668 (br vw), 1585 (w), 1570 (w), 1488 (w), 1451 (w), 1430 (m), 1412 (sh), 1367 (vw), 1325 (sh), 1303 (w), 1277 (sh), 1261 (w), 1220 (w), 1181 (br w), 1156 (vw), 1134 (sh), 1104 (m), 1081 (m), 1065 (sh), 1026 (m), 1001 (sh), 963 (br w), 922 (vw), 870 (sh), 848 (m), 820 (m), 799 (sh), 773 (sh), 740 (m), 714 (sh), 695 (s), 682 (sh), 657 (br m), 648 (br m), 618 (w), 518 (sh), 487 (br s), 463 (sh), 439 (m), 419 (br w) cm^{-1} .

FT-Raman: $\tilde{\nu} = 3052$ (m), 2944 (vw), 2935 (vw), 2921 (vw), 2896 (m), 2869 (vw), 2862 (vw), 2854 (vw), 1990 (m), 1584 (m), 1570 (w), 1278 (vw), 1253 (vw), 1187 (vw), 1158 (vw), 1090 (w), 1029 (w), 1000 (s), 683 (vw), 661 (w), 618 (w), 526 (w), 494 (br w), 453 (vw), 395 (w) cm^{-1} .

7.4.8. Versuch der Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-2pln})(\text{dmpm})]$ (**37**)

Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nachdem das Natriumamalgam mit 5 mL THF versetzt worden war, erfolgte die Hinzugabe des Komplexes $[\text{MoI}_3(\text{trpd-2pln})]$ (**15**, 300 mg, 300 μmol) über eine Glasbrücke. Es wurde dreimal mit 10 mL THF nachgespült. Anschließend wurde der Coligand dmpm (**14**, 45.1 mg, 331 μmol) hinzugefügt. Es wurde 18 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde über eine d_4 -Fritte abdekantiert und danach über neutrales Alox filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 mL eingengt und zum Fällen des Produktes wurden 10 mL Methanol hinzugegeben. Es wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt und erneut wurden 10 mL Methanol hinzugegeben. Da kein Feststoff ausfiel, wurde das Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt. Die IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergab, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden war (s. Kapitel 5.3.4).

7.4.9. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-1pln})(\text{dppm})]$ (**18**)

Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (200 mg, 8.70 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Natriumamalgam wurde mit 5 mL THF versetzt. Der Komplex $[\text{MoI}_3(\text{trpd-1pln})]$ (**16**, 300 mg, 300 μmol) wurde über eine Glasbrücke hinzugegeben und es wurde mit 15 mL THF nachgespült. Anschließend wurde der Coligand dppm (**13**, 135 mg, 352 μmol), gelöst in 10 mL THF, über eine Spritze hinzugegeben. Es wurde 42 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und über eine d_4 -Fritte filtriert. Danach wurde die Lösung über neutrales Alox filtriert, i. Vak. auf 5 mL eingengt und zum Fällen des Komplexes mit 10 mL Methanol versetzt. Die Suspension wurde anschließend i. Vak. auf 5 mL eingengt. Der entstandene rote Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 70 mg

Anmerkung: Das Produkt [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dppm)] (**18**) wurde nicht in reiner Form erhalten (s. Kapitel 5.3.5).

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈, 300 K, H₃PO₄): δ = 46.0 - 44.7 (m, ²J_{P_AP_{A'}} = 25.4 Hz, ²J_{P_AP_X} = -29.0 Hz, ²J_{P_AP_{X'}} = 93.6 Hz, ²J_{P_{A'}P_X} = 94.0 Hz, ²J_{P_{A'}P_{X'}} = -28.5 Hz, ²J_{P_AP_M} = ²J_{P_{A'}P_M} = -30.4 Hz, 2 P, P_{AA'}), 28.6 - 28.0 (m, ²J_{P_MP_A} = ²J_{P_MP_{A'}} = -30.4 Hz, ²J_{P_MP_X} = -19.5 Hz, ²J_{P_MP_{X'}} = -19.6 Hz, 1 P, P_M), 11.0 - 9.80 (m, ²J_{P_XP_{X'}} = -13.0 Hz, ²J_{P_XP_A} = -29.0 Hz, ²J_{P_XP_{A'}} = 94.0 Hz, ²J_{P_{X'}P_A} = 93.6 Hz, ²J_{P_{X'}P_{A'}} = -28.5 Hz, ²J_{P_XP_M} = -19.5 Hz, ²J_{P_{X'}P_M} = -19.6 Hz, 2 P, P_{X_{X'}}) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 7.52 - 7.48 (br „t“, H_{phenyl}), 7.45 - 7.41 (m, H_{phenyl}), 7.31 - 7.18 (m, H_{phenyl}), 7.15 - 6.98 (m, H_{phenyl}), 6.95 - 6.91 (br „t“, H_{phenyl}), 6.89 - 6.86 (m, H_{phenyl}), 5.27 - 5.19 (m, 1 H, H-5), 5.01 - 4.92 (m, 1 H, H-5), 2.50 (dd, ^{gem}J_{HH} = 15.0 Hz, ²J_{HP} = 7.0 Hz, 2 H, H-3 oder H-3'), 2.18 (dd, ^{gem}J_{HH} = 15.1 Hz, ²J_{HP} = 6.9 Hz, 2 H, H-3 oder H-3'), 1.46 - 1.30 (m, CH₂-pln), 1.31 (d, ²J_{HP} = 6.9 Hz, H-4), 1.17 (br s, 3 H, H-1), 1.15 - 1.06 (m, CH₂-pln), 1.01 - 0.95 (m, CH₂-pln) ppm.

¹³C{¹H CPD}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 149.1 - 148.9 (m, 2 C, C_i (PPh₂ (AA'))), 146.0 - 145.8 (m, 2 C, C_i (PPh₂ (XX'))), 142.1 - 141.8 (dd, ¹J_{CP} = 23.2 Hz, ³J_{CP} = 6.0 Hz, 2 C, C_i (PPh₂ (AA'))), 139.9 (td, ¹J_{CP} = 14.1 Hz, ³J_{CP} = 1.7 Hz, 2 C, C_i (PPh₂ (XX'))), 134.5 - 134.3 (m, C_{phenyl}), 134.0 - 133.7 (m, C_{phenyl}), 133.4 - 133.3 (m, C_{phenyl}), 129.4 (br s, C_{phenyl}), 129.2 (t, J_{CP} = 3.5 Hz, C_{phenyl}), 128.7 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, C_{phenyl}), 128.5 (m, C_{phenyl}), 128.4 (s, C_{phenyl}), 128.0 (m, C_{phenyl}), 127.8 (m, C_{phenyl}), 127.4 (s, C_{phenyl}), 66.2 (t, ¹J_{CP} = 15.6 Hz, 1 C, C-5), 44.9 - 44.7 (m, 1 C, C-4), 43.4 - 43.2 (m, 2 C, C-3, C-3'), 40.5 - 40.3 (m, 1 C, C-1), 39.0 - 38.8 (m, 1 C, C-2), 37.3 - 37.2 (m, C-pln), 27.5 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, C-pln) ppm.

Anmerkung: Durch die große Menge an unkoordinierten Coliganden dppm und kleinere Mengen des unkoordinierten Liganden trpd-1pln konnte die Anzahl der Wasserstoff- und der Kohlenstoffatome nur zum Teil bestimmt werden.

Elementaranalyse:

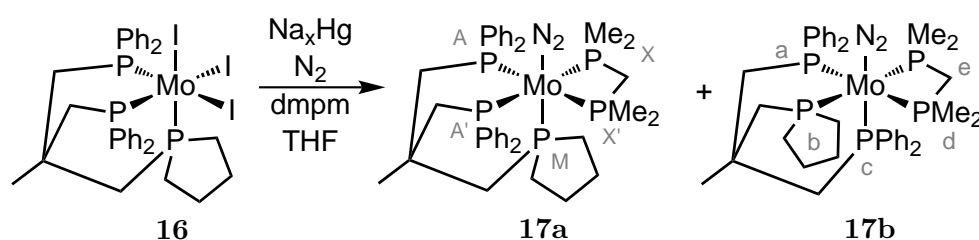
C ₅₈ H ₅₉ MoN ₂ P ₅ (18)	N (%)	C (%)	H (%)	I ⁻ (%)
berechnet für 18	2.71	67.3	5.75	0.0
gemessen	1.34	66.0	6.15	1.78
berechnet für 18 + 151 (93:16)	2.28	66.4	5.67	1.78

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3139 (vw), 3069 (sh), 3051 (m), 3028 (sh), 3015 (w), 2997 (w), 2982 (sh), 2957 (sh), 2939 (sh), 2929 (sh), 2912 (m), 2874 (w), 2856 (br m), 2023 (s), 1998

(sh), 1988 (vw), 1979 (w), 1971 (w), 1964 (sh), 1951 (w), 1848 (br w), 1780 (br w), 1664 (br w), 1584 (m), 1571 (w), 1479 (m), 1447 (vw), 1431 (s), 1416 (sh), 1401 (w), 1378 (w), 1330 (sh), 1306 (m), 1260 (m), 1216 (w), 1180 (br w), 1155 (w), 1106 (m), 1083 (s), 1070 (sh), 1054 (w), 1041 (vw), 1024 (s), 1014 (sh), 1000 (m), 968 (vw), 956 (sh), 913 (vw), 874 (vw), 851 (w), 823 (sh), 814 (br m), 796 (br m), 771 (sh), 751 (sh), 741 (s), 715 (m), 695 (vs), 680 (sh), 657 (m), 642 (sh), 619 (w), 564 (vw), 526 (sh), 511 (sh), 502 (vs), 491 (sh), 482 (s), 447 (sh), 439 (w), 428 (w) cm^{-1} .

FT-Raman: $\tilde{\nu} = 3053$ (m), 2939 (vw), 2909 (w), 2026 (m), 1584 (s), 1570 (w), 1275 (vw), 1185 (w), 1157 (w), 1089 (br m), 1026 (m), 1001 (vs), 912 (vw), 749 (vw), 684 (br vw), 656 (vw), 618 (w), 528 (w), 504 (vw), 491 (vw), 448 (vw), 443 (vw), 411 (vw) cm^{-1} .

7.4.10. [Mo(N₂)(trpd-1pln)(dmpm)] (17)



Quecksilber (2 mL) wurde vorgelegt und Natrium (199 mg, 8.66 mmol) portionsweise hinzugegeben. Nachdem das Natriumamalgam mit 5 mL THF versetzt worden war, wurde der Komplex [MoI₃(trpd-1pln)] (**16**, 304 mg, 303 μmol) über eine Glasbrücke hinzugegeben. Es wurde mit 15 mL THF nachgespült. Anschließend wurde der Coligand dmpm (**14**, 43.7 mg, 321 μmol), gelöst in 10 mL THF, mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde 41 h bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die erhaltene rote Lösung wurde vom Natriumamalgam abdekantiert und über eine d₄-Fritte filtriert. Zur weiteren Aufreinigung wurde die Lösung über neutrales Alox filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt. Zum Fällen des Produktes wurden 10 mL Methanol hinzugegeben. Die Lösung wurde erneut i. Vak. auf 5 mL eingengt und der entstandene rote Feststoff abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 49.5 mg (62.9 μmol , 21 %)

Anmerkung: Es wurde ein Isomerengemisch erhalten. Die Isomere **17a** und **17b** traten im Verhältnis von 1.8 : 1 auf.

³¹P{¹H CPD}-NMR (162 MHz, THF-d₈, 300 K, H₃PO₄): Isomer **17a**: $\delta = 46.4 - 45.3$ (m, $^2J_{P_A P_{A'}} = -13.5$ Hz, $^2J_{P_A P_X} = ^2J_{P_{A'} P_{X'}} = -30.0$ Hz, $^2J_{P_A P_{X'}} = ^2J_{P_{A'} P_X} = 96.3$ Hz, $^2J_{P_A P_M} = ^2J_{P_{A'} P_M} = -29.5$ Hz, 2 P, P_{AA'}), 31.7 - 31.1 ($^2J_{P_M P_A} = ^2J_{P_M P_{A'}} = -29.5$ Hz,

$^2J_{P_M P_X} = ^2J_{P_M P_{X'}} = -22.4$ Hz, 1 P, P_M), $-20.1 - (-21.1)$ (m, $^2J_{P_X P_{X'}} = 3.6$ Hz, $^2J_{P_X P_A} = ^2J_{P_{X'} P_{A'}} = -30.0$ Hz, $^2J_{P_X P_{A'}} = ^2J_{P_{X'} P_A} = 96.3$ Hz, $^2J_{P_X P_M} = ^2J_{P_{X'} P_M} = -22.4$ Hz, 2 P, $P_{X X'}$) ppm. Isomer **17b**: $\delta = 43.2 - 41.8$ (2 m, 2 P, P_a und P_c), $39.5 - 38.5$ (m, 1 P, P_b), $-18.4 - (-19.2)$ (m, 1 P, P_d oder P_e), $-23.9 - (-24.7)$ (m, 1 P, P_d oder P_e) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 7.68 - 7.64$ (m, H_{phenyl}), $7.59 - 7.55$ (br „t“, H_{phenyl}), $7.47 - 7.40$ (m, H_{phenyl}), $7.35 - 7.23$ (m, H_{phenyl}), $7.20 - 7.07$ (2 m, H_{phenyl}), $7.02 - 7.01$ (m, H_{phenyl}), $6.98 - 6.94$ (m, H_{phenyl}), $6.75 - 6.71$ (br „t“, H_{phenyl}), $3.76 - 3.66$ (m, 1 H, $P_X\text{CH}_2\text{P}_{X'}$ (**17a**)), $3.64 - 3.56$ (m, 1 H, $P_d\text{CH}_2\text{P}_e$ (**17b**)), $3.42 - 3.35$ (m, 1 H, $P_X\text{CH}_2\text{P}_{X'}$ (**17a**)), $3.26 - 3.19$ (m, 1 H, $P_d\text{CH}_2\text{P}_e$ (**17b**)), $2.55 - 2.50$ (m, $H_{\text{aliphatisch}}$), $2.26 - 2.07$ (m, $H_{\text{aliphatisch}}$), 2.20 (d, $^2J_{HP} = 6.9$ Hz, CH_2P_{AA} (**17a**)), $2.00 - 1.89$ (m, CH_2 (**17b**)), $1.74 - 1.73$ (m, CH_3 (dmpm, **17b**)), $1.70 - 1.42$ (m, CH_2), 1.46 (d, $^2J_{HP} = 5.3$ Hz, CH_3 (dmpm, **17b**)), 1.43 (d, $^2J_{HP} = 5.0$ Hz, CH_3 (dmpm, **17a**)), 1.29 (d, $^2J_{HP} = 5.0$ Hz, CH_3 (dmpm, **17a**)), 1.26 (verdecktes d, CH_2 (**17a**)), 1.17 (d, $^2J_{HP} = 4.8$ Hz, CH_3 (dmpm, **17b**)), $1.15 - 1.10$ (m, CH_2 und CH_3 (trpd-1pln)), $0.72 - 0.65$ (m, CH_2 (**17b**)), 0.51 (d, $^2J_{HP} = 5.3$ Hz, CH_3 (dmpm, **17b**)) ppm.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{MoN}_2\text{P}_5$	N (%)	C (%)	H (%)
berechnet	3.56	58.02	6.53
gemessen	0.94	57.65	6.21

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (sh), 3050 (w), 3016 (vw), 2997 (vw), 2958 (br m), 2928 (br m), 2898 (br m), 2871 (br w), 2856 (br m), 2819 (vw), 2807 (vw), 2349 (vw), 2312 (vw), 2289 (vw), 2249 (vw), 1991 (sh), 1977 (sh), 1964 (s), 1956 (sh), 1933 (sh), 1919 (sh), 1885 (vw), 1845 (vw), 1779 (br w), 1662 (br w), 1648 (br w), 1629 (br w), 1584 (w), 1572 (w), 1550 (vw), 1535 (sh), 1513 (vw), 1479 (m), 1451 (w), 1432 (s), 1413 (m), 1395 (sh), 1372 (w), 1357 (sh), 1331 (sh), 1301 (m), 1289 (sh), 1260 (s), 1219 (vw), 1177 (m), 1157 (m), 1077 (br s), 1067 (sh), 1026 (s), 1001 (sh), 930 (sh), 918 (sh), 864 (m), 847 (vw), 818 (sh), 800 (br s), 738 (vs), 719 (m), 692 (vs), 679 (sh), 651 (s), 617 (sh), 560 (m), 508 (vs), 489 (sh), 437 (m) cm^{-1} .

FT-Raman: $\tilde{\nu} = 3051$ (br m), 2999 (vw), 2962 (w), 2935 (vw), 2924 (vw), 2899 (s), 2873 (m), 2856 (sh), 1991 (sh), 1979 (br s), 1972 (br s), 1954 (sh), 1584 (s), 1571 (w), 1448 (vw), 1434 (vw), 1429 (vw), 1411 (sh), 1397 (vw), 1278 (vw), 1189 (sh), 1182 (vw), 1156 (w), 1088 (w), 1029 (m), 1001 (vs), 718 (vw), 708 (vw), 694 (w), 684 (sh), 653 (m), 618 (w), 518 (w), 510 (w), 492 (w), 448 (w), 438 (w) cm^{-1} .

Abkürzungsverzeichnis

1,2-dppp 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan

Ad 1-Adamantyl

[BAr₄^F]⁻ [(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat

BHT 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol

bpe 1,2-Bis(1-phospholano)ethan

bpe · 2 BH₃ 1,2-Bis(1-phospholano)ethan · 2 BH₃

CD₂Cl₂ deuteriertes Dichlormethan

CoCp₂ Cobaltocen

CoCp₂^{*} Decamethylcobaltocen

COD 1,5-Cyclooctadien

Col 2,4,6-Collidin

CrCp₂^{*} Decamethylchromocen

depe 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan

desox. desoxygeniert

dmpe 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan

dmpm Bis(dimethylphosphino)methan

dpepp PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂, Bis(2-diphenylphosphinoethan)phenylphosphin

dppe 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

dppm Bis(diphenylphosphino)methan

dprpe 1,2-Bis(di-*n*-propylphosphino)ethan

DTA-TG Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie

ESEEM electron spin echo envelope modulation

ESI Elektronensprayionisation

Et₂O-*d*₁₀ deuterierter Diethylether

FIR Fernes Infrarot

ges. gesättigt

H-PIn Phospholan

halbkonz. halbkonzentriert

[HIPTN₃N]³⁻ [$\{3,5-(2,4,6-i\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}\}^{3-}$]

i. Vak. im Vakuum

LDA Lithiumdiisopropylamid

Li-PIn Lithiumphospholanid

LiAlH₄ Lithiumaluminiumhydrid

[Lut]⁺ 2,6-Lutidin

MeC(CH₂Cl)₂(CH₂OTf) 3-Chlor-2-(chlormethyl)-2-methylpropyltriflat

MeC(CH₂Cl)₂(CH₂P^{*i*}Pr₂·BH₃) 1,1-(Bis(chlormethyl))-1-(diisopropylphosphinoborane-methyl)ethan

MeC(CH₂Cl)₃ 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan

MeC(CH₂OMs)₃ 2-Methyl-2-((methylsulfonyl)oxy)methyl-1,3-propandiol-dimethansulfonat

MeC(CH₂OTf)₃ 2-(Hydroxymethyl)-2-methylpropan-1,3-diol-tris(triflat)ether

MeC(CH₂OTs)₃ 2-Methyl-2-((tosyloxy)methyl)propan-1,3-diol-bis(4-methylbenzolsulfonat)

MeC(CH₂PPh₂)(CH₂Cl)₂ 1,1-Bis(chlormethyl)-1-(diphenylphosphinomethyl)ethan

MeC(CH₂PPh₂)₂(CH₂Cl) 1-Chlormethyl-1,1-bis(diphenylphosphinomethyl)ethan

MeC(CH₂P_{Pln})(CH₂Cl)₂ (1,1-Bis(chlormethyl)-1-(diphospholanomethyl)ethan

MeOH Methanol

MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂ Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphin

NHC *N*-heterozyklisches Carben

org. organisch

PMe₂Ph Dimethylphenylphosphin

PMePh₂ Methyldiphenylphosphin

P^{Ph}P^{Cy}₂ Bis(2-dicyclohexylphosphinoethyl)phenylphosphin

prPP(Ph)P PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂, Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phenylphosphin

prPP(Ph)P-pln Bis(3-phospholanopropyl)phenylphosphin

prPPHP HP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂, Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phosphin

Raumtemp. Raumtemperatur

SiP₃ Tris(dimethylphosphinomethyl)methylsilan

SiP^{Me}P^{Ph}₂ Bis(diphenylphosphinomethyl)(dimethylphosphinomethyl)methylsilan

Sml₂ Samarium(II)diiodid

tdepme 1,1,1-Tris(diethylphosphinomethyl)ethan

tdmpme 1,1,1-Tris(dimethylphosphinomethyl)ethan

tdppcy 1,3,5-*cis,cis*-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan

tdppme 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan

TfOH Trifluormethansulfonsäure

THF Tetrahydrofuran

THF-*d*₈ deuteriertes Tetrahydrofuran

tht Tetrahydrothiophen

trpd-1 (3-Diisopropylphosphino)-2-(diphenylphosphinomethyl)-2-methylpropyldi-
phenylphosphin

trpd-1pln 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(phospholanomethyl)ethan

trpd-2 3-(Diisopropylphosphino)-2-(diisopropylphosphinomethyl)propyldiphenyl-
phosphin

trpd-2pln 1-(Diphenylphosphinomethyl)-1,1-bis(phospholanomethyl)ethan

trpd-3 Tris(diisopropylphosphinomethyl)methan

trpd-3pln 1,1,1-Tris(phospholanomethyl)ethan

TsOH Toluolsulfonsäure

wässr. wässrige(n)

XES x-ray emission spectroscopy

Literatur

- [1] D. E. Canfield, A. N. Glazer, P. G. Falkowski, *Science* **2010**, *330*, 192–196.
- [2] M. M. M. Kuypers, H. K. Marchant, B. Kartal, *Nat. Rev. Microbiol.* **2018**, *16*, 263–276.
- [3] M. T. Madigan, K. S. Bender, D. H. Buckley, W. M. Sattley, D. A. Stahl, *Brock Mikrobiologie*, 15. Aufl., Pearson, München, **2020**.
- [4] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, Boston, **2012**.
- [7] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379–409.
- [8] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [9] T. R. Denk, J. Mohn, C. Decock, D. Lewicka-Szczebak, E. Harris, K. Butterbach-Bahl, R. Kiese, B. Wolf, *Soil Biol. Biochem.* **2017**, *105*, 121–137.
- [10] J. D. Caranto, K. M. Lancaster, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 8217–8222.
- [11] J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend, C. J. Vöosmarty, *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153–226.
- [12] J. N. Galloway, A. R. Townsend, J. W. Erisman, M. Bekunda, Z. Cai, J. R. Freney, L. A. Martinelli, S. P. Seitzinger, M. A. Sutton, *Science* **2008**, *320*, 889–892.
- [13] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041–4062.
- [14] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385–401.
- [15] S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Söncksen, F. Tuczec, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, *108*, 17–47.
- [16] M. J. Chalkley, M. W. Drover, J. C. Peters, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5582–5636.
- [17] F. B. Simpson, R. H. Burris, *Science* **1984**, *224*, 1095–1097.
- [18] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3012.
- [19] J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560.

- [20] R. Dixon, D. Kahn, *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, *2*, 621–631.
- [21] H. Bortels, *Arch. Mikrobiol.* **1930**, 333–342.
- [22] H. C. Winter, R. H. Burris, *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, *45*, 409–426.
- [23] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1977**, *74*, 3249–3253.
- [24] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677–1682.
- [25] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377–1406.
- [26] J. B. Howard, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 235–264.
- [27] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1605–1612.
- [28] H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, *387*, 370–376.
- [29] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940.
- [30] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974–977.
- [31] J. Kim, D. Woo, D. C. Rees, *Biochemistry* **1993**, *32*, 7104–7115.
- [32] M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792–794.
- [33] S. M. Mayer, D. M. Lawson, C. A. Gormal, S. M. Roe, B. E. Smith, *J. Mol. Biol.* **1999**, *292*, 871–891.
- [34] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696–1700.
- [35] S. J. Yoo, H. C. Angove, V. Papaefthymiou, B. K. Burgess, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4926–4936.
- [36] T. V. Harris, R. K. Szilagy, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4811–4824.
- [37] H.-I. Lee, B. J. Hales, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11395–11400.
- [38] R. Bjornsson, F. A. Lima, T. Spatzal, T. Weyhermüller, P. Glatzel, E. Bill, O. Einsle, F. Neese, S. DeBeer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3096–3103.
- [39] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 576–580.
- [40] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
- [41] F. Mus, A. B. Alleman, N. Pence, L. C. Seefeldt, J. W. Peters, *Metallomics* **2018**, *10*, 523–538.
- [42] J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* **1988**, *170*, 27–33.
- [43] R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* **1986**, *322*, 388–390.
- [44] D. Sippel, O. Einsle, *Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 956–960.
- [45] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes*, (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 221–284.
- [46] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982.

- [47] S. Duval, K. Danyal, S. Shaw, A. K. Lytle, D. R. Dean, B. M. Hoffman, E. Antony, L. C. Seefeldt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 16414–16419.
- [48] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 587–595.
- [49] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, J. W. Peters, S. Raugei, D. N. Beratan, E. Antony, D. R. Dean, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2179–2186.
- [50] L. C. Seefeldt, J. W. Peters, D. N. Beratan, B. Bothner, S. D. Minteer, S. Raugei, B. M. Hoffman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2018**, *47*, 54–59.
- [51] H. L. Rutledge, F. A. Tezcan, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5158–5193.
- [52] K. Danyal, D. R. Dean, B. M. Hoffman, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2011**, *50*, 9255–9263.
- [53] F. A. Tezcan, J. T. Kaiser, D. Mustafi, M. Y. Walton, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2005**, *309*, 1377–1380.
- [54] Z.-Y. Yang, R. Ledbetter, S. Shaw, N. Pence, M. Tokmina-Lukaszewska, B. Eilers, Q. Guo, N. Pokhrel, V. L. Cash, D. R. Dean, E. Antony, B. Bothner, J. W. Peters, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2016**, *55*, 3625–3635.
- [55] I. Djurdjevic, O. Einsle, L. Decamps, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1447–1455.
- [56] R. Y. Igarashi, M. Laryukhin, P. C. Dos Santos, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6231–6241.
- [57] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609–619.
- [58] 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.
- [59] D. Lukoyanov, N. Khadka, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10674–10683.
- [60] D. Sippel, M. Rohde, J. Netzer, C. Trncik, J. Gies, K. Grunau, I. Djurdjevic, L. Decamps, S. L. A. Andrade, O. Einsle, *Science* **2018**, *359*, 1484–1489.
- [61] D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, N. Khadka, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3610–3615.
- [62] H. Yang, J. Rittle, A. R. Marts, J. C. Peters, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12323–12330.
- [63] D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, B. M. Barney, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 5583–5587.
- [64] 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.
- [65] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3920–3927.
- [66] I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1076–1088.
- [67] J. Kästner, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2998–3006.
- [68] S. J. George, B. M. Barney, D. Mitra, R. Y. Igarashi, Y. Guo, D. R. Dean, S. P. Cramer, L. C. Seefeldt, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *112*, 85–92.

- [69] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2014**, *345*, 1620–1623.
- [70] W. Kang, C. C. Lee, A. J. Jasniewski, M. W. Ribbe, Y. Hu, *Science* **2020**, *368*, 1381–1385.
- [71] F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341–378.
- [72] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1908**, *14*, 181–196.
- [73] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1913**, *19*, 53–72.
- [74] F. Haber, *The Synthesis of Ammonia from Its Elements*, Nobelpreisrede, **1920**.
- [75] A. Mittasch, W. Frankenburg, *Adv. Catal.* **1950**, *2*, 81–104.
- [76] C. Bosch, *The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of the New Ammonia Industry*, Nobelpreisrede, **1932**.
- [77] A. Barański, A. Kotarba, J. M. Łagan, A. Pattek-Janczyk, E. Pyrczak, A. Reizer, *Appl. Catal. A* **1994**, *112*, 13–36.
- [78] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas, G. Ertl, *Nature* **1985**, *315*, 311–313.
- [79] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1219–1227.
- [80] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258–1266.
- [81] G. Ertl, *Akademie Journal* **2003**, 14–18.
- [82] H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1884**, *99*, 786–789.
- [83] G. Ertl, *Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity*, Nobelpreisrede, **2007**.
- [84] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Techn. A* **1983**, *1*, 1247–1253.
- [85] M. Appl, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2012**, *3*, 107–137.
- [86] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [87] U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, **2000**.
- [88] U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, **2010**.
- [89] U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, **2020**.
- [90] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621–622.
- [91] A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, C. V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5595–5599.
- [92] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145.
- [93] G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–181.
- [94] H. Mori, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5431–5434.
- [95] H. Mori, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5527–5530.
- [96] T. Weyrich, J. Krahmer, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6019–6025.

- [97] H. Broda, S. Hinrichsen, J. Kraemer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2007–2012.
- [98] L. Sönksen, C. Gradert, J. Kraemer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6576–6589.
- [99] J. Kraemer, H. Broda, C. Näther, G. Peters, W. Thimm, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4377–4386.
- [100] N. Hazari, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4044–4056.
- [101] R. J. Burford, M. D. Fryzuk, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1, 26.
- [102] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589–625.
- [103] D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 532–533.
- [104] L. R. Doyle, P. J. Hill, G. G. Wildgoose, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 7550–7554.
- [105] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9064–9068.
- [106] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 9202–9206.
- [107] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 120–125.
- [108] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 955–956.
- [109] D. F. Harrison, E. Weissberger, H. Taube, *Science* **1968**, 159, 320–322.
- [110] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2782–2792.
- [111] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14874.
- [112] M. D. Fryzuk, C. M. Kozak, M. R. Bowdridge, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8389–8397.
- [113] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 756–769.
- [114] P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16–25.
- [115] E. A. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2006**, 25, 1530–1543.
- [116] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877–6879.
- [117] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8185–8186.
- [118] M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 127–133.
- [119] L. J. Murray, W. W. Weare, J. Shearer, A. D. Mitchell, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13502–13505.
- [120] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6047–6054.

- [121] S. P. Semproni, C. Milsmann, P. J. Chirik, *Organometallics* **2012**, *31*, 3672–3682.
- [122] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278–1291.
- [123] S. Hinrichsen, A. Kindjajev, S. Adomeit, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8712–8722.
- [124] G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444–10445.
- [125] P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5415–5425.
- [126] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39–40.
- [127] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652–653.
- [128] C. J. Pickett, K. S. Ryder, J. Talarmin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1453–1457.
- [129] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 99–108.
- [130] J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074–2082.
- [131] C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601–606.
- [132] K. Mersmann, A. Hauser, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5044–5056.
- [133] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659–1670.
- [134] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671–1682.
- [135] B. M. Flöser, F. Tuczek, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 263–280.
- [136] S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Manzur, D. Carrillo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1229–1240.
- [137] T. A. George, L. Ma, S. N. Shailh, R. C. Tisdale, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4789–4796.
- [138] G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644–652.
- [139] K. H. Horn, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076–1086.
- [140] G. C. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, C. Näther, F. Tuczek, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385–402.
- [141] G. Stephan, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2007**.
- [142] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [143] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103–1117.
- [144] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.
- [145] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512–5522.
- [146] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639–5642.
- [147] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783–5787.
- [148] A. Magistrato, A. Robertazzi, P. Carloni, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1708–1720.

- [149] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634–3650.
- [150] W. Thimm, C. Gradert, H. Broda, F. Wennmohs, F. Neese, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9248–9255.
- [151] V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150–6163.
- [152] W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9185–9196.
- [153] J. M. Chin, R. R. Schrock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7904–7916.
- [154] M. R. Reithofer, R. R. Schrock, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8349–8358.
- [155] L. A. Wickramasinghe, T. Ogawa, R. R. Schrock, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9132–9135.
- [156] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8437–8443.
- [157] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–9731.
- [158] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3940–3951.
- [159] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
- [160] K. Arashiba, E. Kinoshita, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666–5669.
- [161] K. Arashiba, A. Eizawa, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111–1118.
- [162] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291–14295.
- [163] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14503–14507.
- [164] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181.
- [165] Y. Sekiguchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12040–12043.
- [166] J. Higuchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1117–1121.
- [167] Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, *568*, 536–540.
- [168] Y. Ashida, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Egi, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, *14*, 8927–8932.
- [169] N. Stucke, B. M. Flöser, T. Weyrich, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1337–1355.

- [170] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.
- [171] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. P. Roddy, J. C. Peters, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 217–223.
- [172] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [173] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 532–535.
- [174] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 542–545.
- [175] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5341–5350.
- [176] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921–6926.
- [177] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7025–7030.
- [178] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6122–6129.
- [179] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067.
- [180] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2111–2115.
- [181] J. S. Anderson, G. E. Cutsail, J. Rittle, B. A. Connor, W. A. Gunderson, L. Zhang, B. M. Hoffman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7803–7809.
- [182] N. B. Thompson, P. H. Oyala, H. T. Dong, M. J. Chalkley, J. Zhao, E. E. Alp, M. Hu, N. Lehnert, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3535–3549.
- [183] N. B. Thompson, M. T. Green, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15312–15315.
- [184] J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 534–537.
- [185] J. Rittle, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243–4248.
- [186] J. Fajardo, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16105–16108.
- [187] L. R. Doyle, A. J. Wooles, L. C. Jenkins, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6314–6318.
- [188] L. R. Doyle, A. J. Wooles, L. C. Jenkins, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6422–6426.
- [189] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [190] N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek, *Top. Organomet. Chem.* **2017**, 113–152.
- [191] T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.
- [192] K. Klatt, G. Stephan, G. Peters, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541–6550.
- [193] T. A. Engesser, A. Kindjajev, J. Junge, J. Krahmer, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2020**, *accepted article*, DOI 10.1002/chem.202003549.
- [194] H. Broda, J. Krahmer, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3564–3571.
- [195] S. Hinrichsen, A.-C. Schnoor, K. Grund, B. Flöser, A. Schlimm, C. Näther, J. Krahmer, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14801–14813.

- [196] S. Dommaschk, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2016**.
- [197] K. Grund, *unpublished results*.
- [198] K. Klatt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2008**.
- [199] A.-C. Schnoor, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2015**.
- [200] A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Krahmer, F. Tuzcek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 83–90.
- [201] S. Froitzheim, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2017**.
- [202] A. Kindjajev, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2015**.
- [203] A. Kindjajev, *unpublished results*.
- [204] S. Froitzheim, *Aktuelle Arbeiten*.
- [205] N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuzcek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 5108–5116.
- [206] C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuzcek, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1130–1137.
- [207] N. Stucke, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2018**.
- [208] C. Gradert, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2014**.
- [209] T. A. George, R. C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157–5159.
- [210] R. C. Bush, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 681–686.
- [211] J. R. Sowa, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3534–3537.
- [212] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [213] G. Grüttner, E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 437–444.
- [214] K. Issleib, S. Häusler, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 113–117.
- [215] A. B. Burg, P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2148–2151.
- [216] H. L. Morris, M. Tamres, S. Searles, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2156–2160.
- [217] K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 56–62.
- [218] W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 167–173.
- [219] P. F. Brandt, D. M. Schubert, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1728–1731.
- [220] R. Aitken, W. Masamba, N. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8417–8420.
- [221] R. Bosque, J. Sales, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2000**, *41*, 225–232.
- [222] G. Baccolini, C. Boga, M. Galeotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3058–3060.
- [223] G. Baccolini, C. Boga, M. Galeotti, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3120–3122.
- [224] G. Baccolini, E. Mezzina, P. E. Todesco, E. Foresti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 304–305.
- [225] G. Baccolini, M. Beghelli, C. Boga, *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 551–556.
- [226] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653–2655.
- [227] M. J. Burk, A. Pizzano, J. A. Martín, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 250–260.

- [228] A. Galland, C. Dobrota, M. Toffano, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2354–2357.
- [229] A. Galland, J. M. Paris, T. Schlama, R. Guillot, J.-C. Fiaud, M. Toffano, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 863–873.
- [230] F. Guillen, M. Rivard, M. Toffano, J.-Y. Legros, J.-C. Daran, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5895–5904.
- [231] C. Couret, J. Escudie, S. A. Thaoubane, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **2006**, *20*, 81–86.
- [232] M. Stankevič, K. M. Pietrusiewicz, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7093–7095.
- [233] F. Guillen, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2939–2942.
- [234] H. Brunner, R. Sievi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 71–80.
- [235] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. Dupreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 301–325.
- [236] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1462–1464.
- [237] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1511–1513.
- [238] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 569–592.
- [239] M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125–10138.
- [240] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519.
- [241] T. Benincori, T. Pilati, S. Rizzo, F. Sannicolò, M. J. Burk, L. de Ferra, E. Ullucci, O. Piccolo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5436–5441.
- [242] M. J. Burk, T. G. P. Harper, C. S. Kalberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4423–4424.
- [243] M. J. Burk, M. F. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9363–9366.
- [244] R. P. Short, R. M. Kennedy, S. Masamune, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1755–1756.
- [245] M. Garbe, K. Junge, S. Walker, Z. Wei, H. Jiao, A. Spannenberg, S. Bachmann, M. Scalone, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11237–11241.
- [246] M. Garbe, K. Junge, S. Walker, Z. Wei, H. Jiao, A. Spannenberg, S. Bachmann, M. Scalone, M. Beller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11389–11393.
- [247] Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7538–7539.
- [248] B. Moon Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4317–4320.
- [249] M. J. Burk, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 363–372.
- [250] M. J. Burk, C. S. Kalberg, A. Pizzano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345–4353.
- [251] M. J. Burk, J. G. Allen, W. F. Kiesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 657–663.
- [252] M. J. Burk, J. R. Lee, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10847–10848.

- [253] M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375–9376.
- [254] M. J. Burk, K. M. Bedingfield, W. F. Kiesman, J. G. Allen, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3093–3096.
- [255] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Yin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *333*, 1598–1599.
- [256] R. Schmid, E. A. Broger, M. Cereghetti, Y. Cramer, J. Foricher, M. Lalonde, R. K. Müller, M. Scalone, G. Schoettel, U. Zutter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 131–138.
- [257] J. Holz, M. Quirnbach, U. Schmidt, D. Heller, R. Stürmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8031–8034.
- [258] J. Holz, D. Heller, R. Stürmer, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7059–7062.
- [259] W. Li, Z. Zhang, D. Xiao, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6701–6704.
- [260] W. Li, Z. Zhang, D. Xiao, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3489–3496.
- [261] Y.-Y. Yan, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 900–906.
- [262] Y.-Y. Yan, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 199–202.
- [263] T. V. RajanBabu, Y.-Y. Yan, S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10207–10213.
- [264] C. J. Pilkington, A. Zanotti-Gerosa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1273–1275.
- [265] J. Holz, A. Monsees, H. Jiao, J. You, I. V. Komarov, C. Fischer, K. Drauz, A. Börner, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1701–1707.
- [266] J. Holz, O. Zayas, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, A. Monsees, T. H. Riermeier, J. Almena, R. Kadyrov, A. Borner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5001–5013.
- [267] J. Holz, R. Stürmer, U. Schmidt, H.-J. Drexler, D. Heller, H.-P. Krimmer, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4615–4624.
- [268] S. D. Boelter, D. R. Davies, P. Margl, K. A. Milbrandt, D. Mort, B. A. Vanchura, D. R. Wilson, M. Wiltzius, M. S. Rosen, J. Klosin, *Organometallics* **2020**, *39*, 976–987.
- [269] J. Almena, A. Monsees, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, B. Gotov, J. Holz, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1263–1266.
- [270] R. Sablong, C. Newton, P. Dierkes, J. A. Osborn, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4933–4936.
- [271] T. Morimoto, N. Ando, K. Achiwa, *Synlett* **1996**, *1996*, 1211–1212.
- [272] J. Lloret Fillol, A. Kruckenberg, P. Scherl, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14047–14062.
- [273] L.-I. Rodríguez, T. Roth, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3721–3728.
- [274] L. Zhang, Y. Tang, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4973–4977.

- [275] L. Zhang, Y. Tang, Z. Han, K. Ding, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5027–5031.
- [276] R. Emrich, P. W. Jolly, *Synthesis* **1993**, *1993*, 39–40.
- [277] L. D. Field, I. P. Thomas, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2546–2548.
- [278] L. D. Field, I. P. Thomas, T. W. Hambley, P. Turner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 612–618.
- [279] R. W. Alder, C. Ganter, M. Gil, R. Gleiter, C. J. Harris, S. E. Harris, H. Lange, A. G. Orpen, P. N. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1643–1656.
- [280] M. F. Haddow, A. J. Middleton, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. Papp, *Dalton Trans.* **2009**, 202–209.
- [281] R. A. Baber, M. F. Haddow, A. J. Middleton, A. G. Orpen, P. G. Pringle, A. Haynes, G. L. Williams, R. Papp, *Organometallics* **2007**, *26*, 713–725.
- [282] M. Streitberger, A. Schmied, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6794–6804.
- [283] M. Streitberger, A. Schmied, R. Hoy, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11644–11649.
- [284] P. Boar, M. Streitberger, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7285–7291.
- [285] R. Hoy, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14515–14520.
- [286] V. A. D'yakonov, A. L. Makhamatkhanova, R. A. Agliullina, L. K. Dilmukhametova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 406–412.
- [287] V. A. D'yakonov, A. L. Makhamatkhanova, L. K. Dilmukhametova, R. A. Agliullina, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev, *Organometallics* **2014**, *34*, 221–228.
- [288] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1852.
- [289] J. Krahmer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2011**.
- [290] J. Krahmer, G. Peters, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2834–2838.
- [291] L. Söncksen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2013**.
- [292] H. Broda, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2013**.
- [293] R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229–3236.
- [294] T. Weyrich, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2018**.
- [295] 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.
- [296] M. A. Bakar, D. L. Hughes, W. Hussain, G. J. Leigh, C. J. Macdonald, H. M. Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2545–2553.
- [297] J. E. Barclay, A. Hills, D. L. Hughes, G. J. Leigh, C. J. Macdonald, M. A. Bakar, H. Mohd.-Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *252*, 2503–2507.
- [298] R. A. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 917–925.

- [299] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [300] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53–60.
- [301] T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 89–116.
- [302] T. E. Müller, D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 533–539.
- [303] T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 95–105.
- [304] J. A. Bilbrey, A. H. Kazez, J. Locklin, W. D. Allen, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1189–1197.
- [305] K. Grund, S. Froitzheim, *unpublished results*.
- [306] T. Clark, C. Landis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2123–2137.
- [307] J. Albrecht, U. Nagel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 407–409.
- [308] J. Albrecht, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 444–446.
- [309] S. K. Gibbons, Z. Xu, R. P. Hughes, D. S. Glueck, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2018**, *37*, 2159–2166.
- [310] N. Grüger, L.-I. Rodríguez, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2050–2059.
- [311] M. Schleupner, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2014**.
- [312] X.-M. Sun, K. Manabe, W. W.-L. Lam, N. Shiraishi, J. Kobayashi, M. Shiro, H. Utsumi, S. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 361–368.
- [313] N. Stucke, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2012**.
- [314] D. Hugenbusch, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2015**.
- [315] E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 139–147.
- [316] L. M. Green, D. W. Meek, *Polyhedron* **1990**, *9*, 35–45.
- [317] M. Pfeil, T. A. Engesser, A. Koch, J. Junge, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1437–1448.
- [318] R. P. Polniaszek, A. L. Foster, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3137–3146.
- [319] H. C. Holtkamp, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 1–8.
- [320] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for organic synthesis*, Wiley, New York, **1967**.
- [321] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13824–13834.
- [322] H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 11, 4578–4585.
- [323] G. M. Whitesides, J. L. Beauchamp, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2665–2666.
- [324] S. L. Manatt, G. L. Juvinall, D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2664–2665.
- [325] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [326] J. G. Napolitano, J. A. Gavín, C. García, M. Norte, J. J. Fernández, A. H. Daranas, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6338–6347.
- [327] K. Vollhardt, H. Butenschön, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [328] P. Luger, J. Buschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 410.
- [329] P. Luger, J. Buschmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 423–424.
- [330] S.-A. Gentschow, S. W. Kohl, W. Bauer, F. W. Heinemann, D. Wiedermann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 238–250.
- [331] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 704–711.
- [332] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118–1126.
- [333] R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 421–428.
- [334] S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker, M. Fild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144–2153.
- [335] A. Koch, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2017**.
- [336] T. A. George, B. B. Kaul, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 882–883.
- [337] A. V. George, L. M. Koczon, R. C. Tisdale, K. Gebreyes, L. Ma, S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Polyhedron* **1990**, *9*, 545–551.
- [338] T. A. George, M. A. Jackson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 924–926.
- [339] T. A. George, R. C. Tisdale, *Polyhedron* **1986**, *5*, 297–299.
- [340] T. A. George, R. A. Kovar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–287.
- [341] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.
- [342] D. L. DuBois, A. Miedaner, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8753–8764.
- [343] S. A. Wander, A. Miedaner, B. C. Noll, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Organometallics* **1996**, *15*, 3360–3373.
- [344] R. Goikhman, M. Aizenberg, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 5060–5065.
- [345] R. Gilbert-Wilson, L. D. Field, M. M. Bhadbhade, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3239–3246.
- [346] E. Arpac, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 146–152.
- [347] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2568–2579.
- [348] E. Arpac, L. Dahlenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 931–932.
- [349] E. Arpac, L. Dahlenburg, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 929–930.
- [350] R. Uriarte, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 79–85.
- [351] M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4170–4174.
- [352] L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2085–2090.

- [353] B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1986**, *42*, 995–997.
- [354] L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 70–75.
- [355] K. Grund, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2013**.
- [356] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296–2304.
- [357] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072.
- [358] B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 195–203.
- [359] Q. Liao, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6902–6906.
- [360] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II - Nebengruppen-elemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1985**.
- [361] A. Schlimm, N. Stucke, B. M. Flöser, T. Rusch, J. Krahmer, C. Näther, T. Strunskus, O. M. Magnussen, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10732–10744.
- [362] M. W. Anker, J. Chatt, G. J. Leigh, A. G. Wedd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2639–2645.
- [363] N. A. Buang, D. L. Hughes, N. Kashef, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C47–C50.
- [364] A. S. Davydov, *J. Exp. Theor. Phys.* **1948**, 210–218.
- [365] J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223–2286.
- [366] H. C. Wolf, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1956**, *11*, 797–800.
- [367] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1766–1776.
- [368] L. D. Field, N. G. Jones, P. Turner, *Organometallics* **1998**, *17*, 2394–2398.
- [369] C. Sivasankar, N. Böres, G. Peters, C. M. Habeck, F. Studt, F. Tuczek, *Organometallics* **2005**, *24*, 5393–5406.
- [370] T. Li, A. J. Lough, C. Zuccaccia, A. Macchioni, R. H. Morris, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 164–175.
- [371] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [372] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [373] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252–6253.
- [374] R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197–292.
- [375] H. R. Rogers, J. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 522–525.
- [376] H. D. Zook, R. N. Goldey, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3975–3976.
- [377] A. Muth, G. Walter, A. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149–163.
- [378] A. Petuker, P. Gerschel, S. Piontek, N. Ritterskamp, F. Wittkamp, L. Iffland, R. Miller, M. van Gastel, U.-P. Apfel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13251–13262.

- [379] Q. Liao, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14206–14210.
- [380] Q. Liao, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14430–14434.
- [381] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bäuml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1161–1166.
- [382] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1514–1518.
- [383] F. Calderazzo, C. Maichle-Mössmer, G. Pampaloni, J. Strähle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *117*, 655–658.
- [384] B. E. Owens, R. Poli, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1456–1462.
- [385] R. G. Jones, R. L. Williams, *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, *23*, 15–24.
- [386] H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 861–874.
- [387] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 907–920.
- [388] B. S. Holtzman, E. T. Roberts, N. S. Caminiti, J. A. Fox, M. B. Goodstein, S. A. Hill, Z. B. Jia, I. N.-M. Leibler, M. L. Martini, G. M. Mendolia, S. B. Nodder, M. S. Costanza-Robinson, R. C. Bunt, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 432–436.
- [389] C. J. Weiss, A. N. Groves, M. T. Mock, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, M. L. Helm, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4517–4529.
- [390] F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, B. F. Straub, M. A. O. Volland, P. Hofmann, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540–550.
- [391] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 31–43.
- [392] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *³¹P and ¹³C NMR of transition metal phosphine complexes*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1979**.
- [393] W. J. Moore, *Der feste Zustand: Eine Einführung in die Festkörperchemie anhand sieben ausgewählter Beispiele*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1977**.
- [394] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.
- [395] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, 3. ed., Wiley, Chichester, **2001**.
- [396] Jannik Junge, *unpublished results*.
- [397] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1960–1964.
- [398] F. Stoffelbach, D. Saurenz, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2699–2703.
- [399] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3337–3341.
- [400] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [401] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955**, *43*, 123–129.
- [402] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [403] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [404] X-Area, Version 1.44, *Program Package for Single Crystal Measurements*, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, **2008**.

A. Anhang

A.1. Kristallographischer Anhang

A.1.1. [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (4)

Tab. A.1.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [MoCl₃(prPP(Ph)P-pln)] (4).

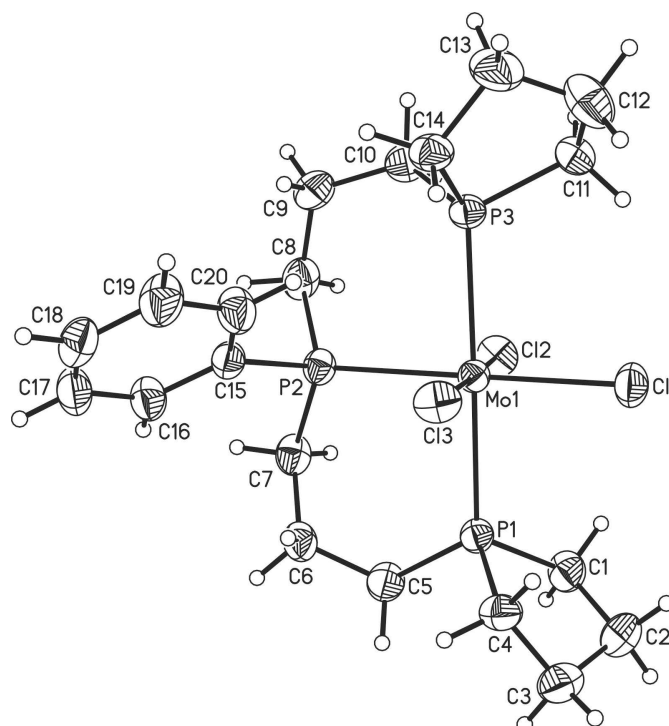
CCDC	1955603
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₃ Cl ₃ MoP ₃
Formula weight	568.66
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.710 73 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 17.8131(5) Å α = 90° b = 8.101 00(10) Å β = 102.047(2)° c = 16.9729(4) Å γ = 90°
Volume	2395.31(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.577 Mg m ⁻³
Absorption coefficient	1.088 mm ⁻¹
F(000)	1164
Crystal size	0.08 x 0.10 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	2.454 to 27.004°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -9 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	33 617
Independent reflections	5214 [R(int) = 0.0270]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5214 / 0 / 245
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0797
R indices (all data)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0818

Tab. A.1.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**). (Fortsetzung)

Extinction coefficient	0.0031(3)
Largest diff. peak and hole	0.545 and $-0.596 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Comments:

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8061/0.8725). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C–H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

Abb. A.1.: Molekülstruktur von $[\text{MoCl}_3(\text{prPP}(\text{Ph})\text{P-pln})]$ (**4**) (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).Tab. A.2.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2815(1)	5132(1)	3683(1)	26(1)
Cl(1)	3114(1)	4706(1)	2368(1)	41(1)
Cl(2)	3791(1)	3175(1)	4306(1)	40(1)
Cl(3)	1859(1)	7128(1)	3155(1)	40(1)
P(1)	3852(1)	7321(1)	3934(1)	30(1)
C(1)	4749(1)	6838(3)	3599(2)	41(1)
C(2)	4775(2)	8077(4)	2904(2)	52(1)
C(3)	4394(2)	9645(4)	3074(2)	50(1)

Tab. A.2.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors. (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(4)	3642(1)	9157(3)	3297(2)	39(1)
C(5)	4186(1)	8141(4)	4957(1)	42(1)
C(6)	3600(1)	8126(3)	5497(1)	39(1)
C(7)	3414(1)	6386(3)	5758(1)	38(1)
P(2)	2589(1)	5438(1)	5091(1)	30(1)
C(8)	2502(2)	3459(3)	5585(1)	42(1)
C(9)	1830(2)	2357(3)	5188(2)	45(1)
C(10)	1916(2)	1489(3)	4411(2)	42(1)
P(3)	1840(1)	2819(1)	3522(1)	30(1)
C(11)	1872(1)	1381(3)	2689(2)	40(1)
C(12)	1100(2)	1506(4)	2117(2)	60(1)
C(13)	505(2)	1871(4)	2598(2)	58(1)
C(14)	808(1)	3258(3)	3186(2)	38(1)
C(15)	1765(1)	6606(3)	5277(1)	33(1)
C(16)	1794(1)	7540(3)	5967(1)	40(1)
C(17)	1148(2)	8381(3)	6089(2)	46(1)
C(18)	472(2)	8289(4)	5533(2)	46(1)
C(19)	432(2)	7355(4)	4850(2)	52(1)
C(20)	1073(1)	6522(4)	4719(2)	45(1)

Tab. A.3.: Bindungslängen [\AA] Bindungswinkel [$^\circ$].

Mo(1)-Cl(3)	2.3839(6)	Mo(1)-P(2)	2.5162(6)
Mo(1)-Cl(2)	2.4259(6)	Mo(1)-P(3)	2.5308(6)
Mo(1)-Cl(1)	2.4259(6)	Mo(1)-P(1)	2.5322(6)
Cl(3)-Mo(1)-Cl(2)	176.31(2)	Cl(1)-Mo(1)-P(3)	94.17(2)
Cl(3)-Mo(1)-Cl(1)	91.53(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	86.19(2)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	91.94(2)	Cl(3)-Mo(1)-P(1)	91.54(2)
Cl(3)-Mo(1)-P(2)	92.71(2)	Cl(2)-Mo(1)-P(1)	87.32(2)
Cl(2)-Mo(1)-P(2)	83.82(2)	Cl(1)-Mo(1)-P(1)	87.80(2)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	175.73(2)	P(2)-Mo(1)-P(1)	91.560(19)
Cl(3)-Mo(1)-P(3)	92.36(2)	P(3)-Mo(1)-P(1)	175.584(19)
Cl(2)-Mo(1)-P(3)	88.66(2)		
P(1)-C(4)	1.831(3)	C(10)-P(3)	1.835(2)
P(1)-C(5)	1.839(2)	P(3)-C(14)	1.842(2)
P(1)-C(1)	1.846(2)	P(3)-C(11)	1.843(2)

Tab. A.3.: Bindungslängen [Å] Bindungswinkel [°]. (Fortsetzung)

C(1)-C(2)	1.557(4)	C(11)-C(12)	1.511(4)
C(2)-C(3)	1.496(4)	C(12)-C(13)	1.496(4)
C(3)-C(4)	1.518(3)	C(13)-C(14)	1.524(4)
C(5)-C(6)	1.527(3)	C(15)-C(16)	1.387(3)
C(6)-C(7)	1.534(4)	C(15)-C(20)	1.390(3)
C(7)-P(2)	1.827(2)	C(16)-C(17)	1.389(3)
P(2)-C(15)	1.829(2)	C(17)-C(18)	1.368(4)
P(2)-C(8)	1.831(3)	C(18)-C(19)	1.373(4)
C(8)-C(9)	1.531(4)	C(19)-C(20)	1.384(4)
C(9)-C(10)	1.531(4)		
C(4)-P(1)-C(5)	104.51(13)	C(10)-P(3)-C(14)	105.41(12)
C(4)-P(1)-C(1)	94.24(12)	C(10)-P(3)-C(11)	104.53(12)
C(5)-P(1)-C(1)	103.75(11)	C(14)-P(3)-C(11)	94.17(11)
C(2)-C(1)-P(1)	105.11(17)	C(12)-C(11)-P(3)	106.29(18)
C(3)-C(2)-C(1)	108.3(2)	C(13)-C(12)-C(11)	108.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)	106.7(2)	C(12)-C(13)-C(14)	107.9(2)
C(3)-C(4)-P(1)	106.03(18)	C(13)-C(14)-P(3)	104.74(18)
C(6)-C(5)-P(1)	115.99(16)	C(16)-C(15)-C(20)	118.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	113.3(2)	C(16)-C(15)-P(2)	122.59(18)
C(6)-C(7)-P(2)	113.62(16)	C(20)-C(15)-P(2)	119.12(17)
C(7)-P(2)-C(15)	104.28(11)	C(15)-C(16)-C(17)	120.5(2)
C(7)-P(2)-C(8)	102.60(12)	C(18)-C(17)-C(16)	120.5(2)
C(15)-P(2)-C(8)	103.01(11)	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(2)
C(9)-C(8)-P(2)	116.24(17)	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(2)
C(10)-C(9)-C(8)	116.0(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.6(2)
C(9)-C(10)-P(3)	115.80(18)		

Tab. A.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	26(1)	28(1)	24(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
Cl(1)	45(1)	51(1)	30(1)	-3(1)	13(1)	-1(1)
Cl(2)	35(1)	38(1)	43(1)	2(1)	1(1)	9(1)
Cl(3)	36(1)	36(1)	45(1)	7(1)	3(1)	3(1)
P(1)	24(1)	34(1)	30(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(1)	29(1)	50(1)	47(1)	-7(1)	11(1)	1(1)

Tab. A.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(2)	46(2)	60(2)	56(2)	-1(1)	25(1)	-7(1)
C(3)	48(2)	47(2)	58(2)	2(1)	19(1)	-9(1)
C(4)	36(1)	35(1)	45(1)	-1(1)	8(1)	-6(1)
C(5)	32(1)	58(2)	36(1)	-10(1)	5(1)	-13(1)
C(6)	35(1)	49(1)	34(1)	-11(1)	7(1)	-4(1)
C(7)	34(1)	50(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
P(2)	30(1)	36(1)	25(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(8)	51(1)	46(1)	31(1)	7(1)	10(1)	2(1)
C(9)	54(2)	43(1)	41(1)	9(1)	17(1)	-6(1)
C(10)	49(1)	33(1)	44(1)	7(1)	11(1)	-1(1)
P(3)	30(1)	27(1)	33(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(11)	45(1)	32(1)	42(1)	-5(1)	11(1)	-2(1)
C(12)	59(2)	64(2)	50(2)	-18(1)	-6(1)	5(2)
C(13)	38(1)	65(2)	65(2)	-17(2)	0(1)	-11(1)
C(14)	28(1)	39(1)	48(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(15)	33(1)	38(1)	30(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
C(16)	40(1)	48(1)	34(1)	-7(1)	8(1)	2(1)
C(17)	55(2)	47(2)	40(1)	-7(1)	19(1)	5(1)
C(18)	41(1)	53(2)	50(1)	3(1)	21(1)	8(1)
C(19)	34(1)	73(2)	48(2)	-8(1)	8(1)	3(1)
C(20)	34(1)	59(2)	42(1)	-14(1)	8(1)	0(1)

Tab. A.5.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5200	6989	4046	50
H(1B)	4744	5686	3404	50
H(2A)	5314	8298	2870	62
H(2B)	4504	7607	2383	62
H(3A)	4297	10365	2592	60
H(3B)	4723	10249	3524	60
H(4A)	3249	8906	2807	46
H(4B)	3450	10062	3593	46
H(5A)	4638	7493	5225	51
H(5B)	4358	9293	4913	51

Tab. A.5.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	3120	8652	5206	47
H(6B)	3800	8795	5984	47
H(7A)	3312	6442	6309	45
H(7B)	3869	5672	5779	45
H(8A)	2984	2834	5612	51
H(8B)	2453	3683	6146	51
H(9A)	1754	1505	5582	54
H(9B)	1360	3041	5069	54
H(10A)	1518	621	4286	50
H(10B)	2422	933	4509	50
H(11A)	2288	1692	2412	47
H(11B)	1963	239	2894	47
H(12A)	1110	2398	1721	72
H(12B)	978	455	1821	72
H(13A)	404	874	2897	69
H(13B)	19	2212	2237	69
H(14A)	548	3253	3648	46
H(14B)	727	4345	2915	46
H(16)	2258	7605	6360	48
H(17)	1176	9026	6562	55
H(18)	32	8868	5619	55
H(19)	-38	7281	4466	62
H(20)	1040	5888	4242	54

A.1.2. [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20)Tab. A.6.: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Mo(N₂)(trpd-3pln)(dppm)] (20).

Empirical formula	C ₈₄ H ₁₁₀ Br _{0.12} Mo ₂ N _{3.76} P ₁₀
Formula weight	1683.56
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.710 73 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 18.6874(4) Å α = 90° b = 21.1669(3) Å β = 90.491(2)° c = 20.3554(4) Å γ = 90°
Volume	8051.4(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.389 Mg m ⁻³
Absorption coefficient	0.616 mm ⁻¹
F(000)	3514
Crystal size	0.09 x 0.11 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	1.388 to 26.005°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 26, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	60 075
Independent reflections	15 785 [R(int) = 0.0359]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15 785 / 47 / 932
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1099
R indices (all data)	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1164
Extinction coefficient	0.002 00(16)
Largest diff. peak and hole	0.721 and -0.594 e.Å ⁻³

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8685/0.9325). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C–H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. The structure contains about 5% of bromine that might originate from the reactand that occupy the same position as N₂. Therefore, the structure was refined using a split model. If this bromide ligand is not considered a much too short N–N distance is observed. The structure is additionally pseudo-merohedral twinned with β close to 90° indicating an orthorhombic crystal system. Therefore, a twin refinement was performed leading to a BASF parameter of 0.0331(4).

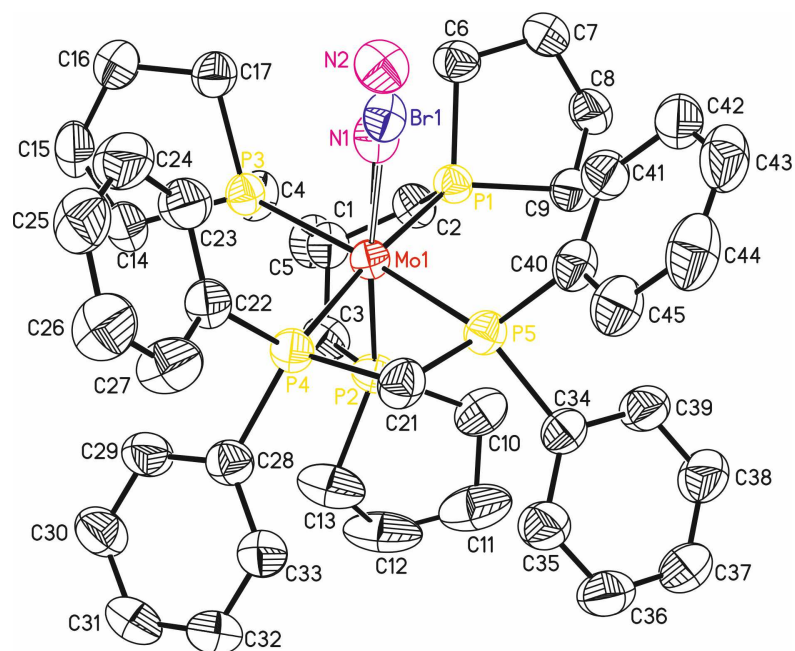


Abb. A.2.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), kristallographische unabhängige Einheit 1 (ORTEP-Plot, 50 % Ellipsoide).

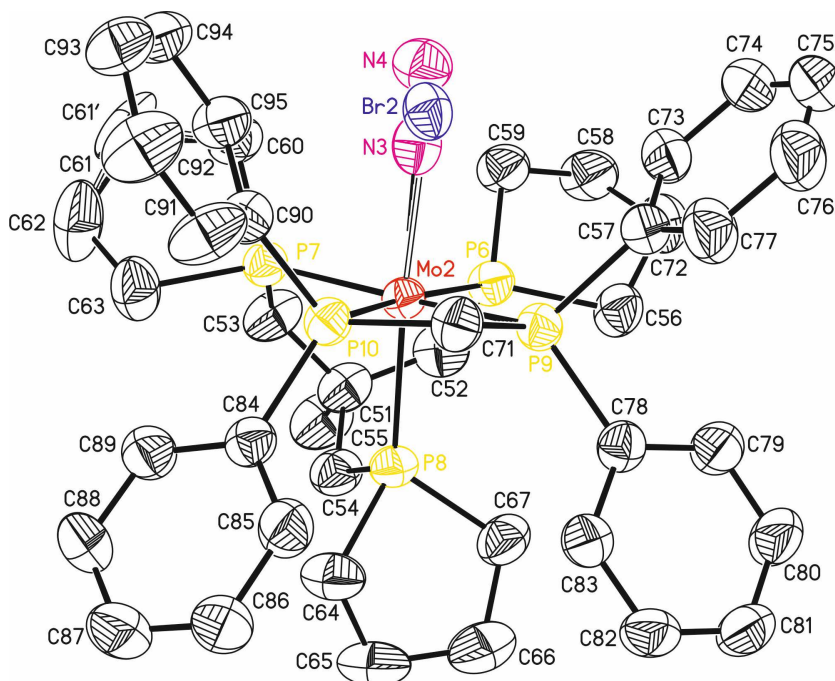


Abb. A.3.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{trpd-3pln})(\text{dppm})]$ (**20**), kristallographische unabhängige Einheit 2 (ORTEP-Plot, 50 % Ellipsoide).

Tab. A.7.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	9514(1)	7429(1)	5919(1)	34(1)
N(1)	10257(6)	7445(5)	6664(3)	43(2)
N(2)	10681(3)	7435(2)	7024(2)	54(1)
Br(1)	10345(13)	7412(11)	6853(8)	40(3)
C(1)	10182(2)	7416(2)	4190(2)	46(1)
C(2)	10408(2)	6781(2)	4496(2)	48(1)
C(3)	9365(2)	7492(2)	4157(2)	52(1)
C(4)	10541(2)	7982(2)	4528(2)	53(1)
C(5)	10446(3)	7416(2)	3482(2)	59(1)
P(1)	10285(1)	6666(1)	5400(1)	37(1)
C(6)	11239(2)	6606(2)	5679(2)	49(1)
C(7)	11465(2)	5911(2)	5649(2)	58(1)
C(8)	10926(2)	5532(2)	5256(2)	55(1)
C(9)	10194(2)	5794(2)	5405(2)	49(1)
P(2)	8848(1)	7281(1)	4900(1)	43(1)
C(10)	8533(2)	6472(2)	4657(2)	59(1)
C(11)	7781(3)	6527(3)	4377(3)	89(2)
C(12)	7668(3)	7195(3)	4130(3)	90(2)
C(13)	7982(3)	7636(3)	4650(2)	72(1)
P(3)	10272(1)	8185(1)	5379(1)	37(1)
C(14)	10077(2)	9036(2)	5260(2)	51(1)
C(15)	10791(2)	9356(2)	5141(2)	60(1)
C(16)	11332(3)	9053(2)	5585(4)	117(3)
C(17)	11164(2)	8384(2)	5736(2)	50(1)
C(21)	8241(2)	7505(2)	6990(2)	46(1)
P(4)	8664(1)	8116(1)	6474(1)	38(1)
P(5)	8695(1)	6827(1)	6602(1)	38(1)
C(22)	8878(2)	8723(2)	7103(2)	43(1)
C(23)	9580(2)	8840(2)	7271(2)	55(1)
C(24)	9736(3)	9257(2)	7784(2)	70(1)
C(25)	9206(3)	9559(2)	8114(2)	62(1)
C(26)	8509(3)	9455(2)	7938(2)	68(1)
C(27)	8347(2)	9032(2)	7440(2)	63(1)
C(28)	7929(2)	8535(2)	6052(2)	45(1)
C(29)	8116(2)	9040(2)	5649(2)	55(1)

Tab. A.7.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors. (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(30)	7605(2)	9360(2)	5286(2)	61(1)
C(31)	6894(2)	9183(2)	5311(2)	62(1)
C(32)	6702(2)	8687(2)	5712(2)	62(1)
C(33)	7214(2)	8373(2)	6085(2)	54(1)
C(34)	7962(2)	6295(2)	6331(2)	43(1)
C(35)	7261(2)	6483(2)	6245(2)	58(1)
C(36)	6742(2)	6058(2)	6045(2)	65(1)
C(37)	6918(2)	5440(2)	5913(2)	61(1)
C(38)	7617(3)	5251(2)	5980(2)	66(1)
C(39)	8137(2)	5672(2)	6187(2)	55(1)
C(40)	8974(2)	6356(2)	7328(2)	45(1)
C(41)	9649(2)	6089(2)	7355(2)	51(1)
C(42)	9850(3)	5717(2)	7895(2)	62(1)
C(43)	9381(3)	5622(2)	8402(2)	67(1)
C(44)	8719(3)	5896(2)	8385(2)	69(1)
C(45)	8511(2)	6259(2)	7846(2)	56(1)
Mo(2)	5522(1)	2566(1)	7410(1)	34(1)
N(3)	4784(6)	2510(5)	8149(3)	50(2)
N(4)	4360(3)	2491(3)	8491(3)	59(1)
Br(2)	4703(12)	2518(7)	8383(7)	52(3)
C(51)	4788(2)	2754(2)	5704(2)	55(1)
C(52)	4634(2)	3372(2)	6061(2)	60(1)
C(53)	4411(2)	2183(2)	6002(2)	61(1)
C(54)	5595(2)	2625(2)	5644(2)	54(1)
C(55)	4493(3)	2816(3)	4999(2)	76(1)
P(6)	4803(1)	3411(1)	6971(1)	43(1)
C(56)	5021(2)	4268(2)	7065(2)	57(1)
C(57)	4377(3)	4586(2)	7383(3)	70(1)
C(58)	3710(2)	4230(2)	7174(3)	69(1)
C(59)	3880(2)	3528(2)	7271(2)	56(1)
P(7)	4721(1)	1884(1)	6810(1)	40(1)
C(60)	3846(2)	1656(2)	7159(2)	59(1)
C(61)	3591(4)	1068(4)	6800(6)	94(3)
C(61')	3834(11)	918(6)	7138(7)	83(6)
C(62)	4210(3)	719(2)	6524(3)	92(2)

Tab. A.7.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors. (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(63)	4909(2)	1049(2)	6602(2)	65(1)
P(8)	6158(1)	2741(1)	6390(1)	42(1)
C(64)	6973(2)	2326(2)	6111(2)	60(1)
C(65)	7292(3)	2725(3)	5577(2)	74(1)
C(66)	7234(3)	3409(3)	5779(3)	84(2)
C(67)	6572(2)	3516(2)	6190(2)	57(1)
C(71)	6806(2)	2403(2)	8480(2)	44(1)
P(9)	6376(1)	3109(1)	8121(1)	38(1)
P(10)	6355(1)	1829(1)	7927(1)	37(1)
C(72)	6124(2)	3564(2)	8859(2)	45(1)
C(73)	5441(2)	3808(2)	8911(2)	57(1)
C(74)	5262(3)	4173(2)	9451(3)	72(1)
C(75)	5758(3)	4297(2)	9933(2)	74(1)
C(76)	6438(3)	4050(2)	9894(2)	72(1)
C(77)	6620(3)	3686(2)	9355(2)	59(1)
C(78)	7128(2)	3615(2)	7870(2)	42(1)
C(79)	7046(2)	4270(2)	7859(2)	57(1)
C(80)	7580(2)	4652(2)	7636(3)	69(1)
C(81)	8222(2)	4404(2)	7428(2)	64(1)
C(82)	8312(2)	3761(2)	7435(2)	54(1)
C(83)	7767(2)	3371(2)	7644(2)	49(1)
C(84)	7071(2)	1408(2)	7497(2)	40(1)
C(85)	7795(2)	1546(2)	7537(2)	53(1)
C(86)	8291(2)	1228(2)	7165(2)	65(1)
C(87)	8077(2)	742(2)	6751(2)	65(1)
C(88)	7361(2)	583(2)	6716(2)	58(1)
C(89)	6869(2)	912(2)	7078(2)	51(1)
C(90)	6116(2)	1193(2)	8512(2)	42(1)
C(91)	6649(2)	844(2)	8830(2)	62(1)
C(92)	6473(2)	381(2)	9280(2)	67(1)
C(93)	5771(2)	262(2)	9419(2)	57(1)
C(94)	5240(2)	597(2)	9101(2)	58(1)
C(95)	5416(2)	1064(2)	8646(2)	49(1)

Tab. A.8.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Mo(1)-N(1)	2.048(9)	Mo(1)-P(2)	2.4298(9)
Mo(1)-P(3)	2.4069(9)	Mo(1)-P(5)	2.4372(9)
Mo(1)-P(1)	2.4136(8)	Mo(1)-P(4)	2.4377(9)
Mo(1)-Br(1)	2.444(15)		
N(1)-Mo(1)-P(3)	86.0(3)	N(1)-Mo(1)-P(4)	95.0(3)
N(1)-Mo(1)-P(1)	86.0(3)	P(3)-Mo(1)-P(4)	101.75(3)
P(3)-Mo(1)-P(1)	83.66(3)	P(1)-Mo(1)-P(4)	174.54(3)
N(1)-Mo(1)-P(2)	166.8(3)	P(2)-Mo(1)-P(4)	98.12(3)
P(3)-Mo(1)-P(2)	89.76(3)	P(5)-Mo(1)-P(4)	68.41(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	81.02(3)	P(3)-Mo(1)-Br(1)	89.6(6)
N(1)-Mo(1)-P(5)	90.6(3)	P(1)-Mo(1)-Br(1)	87.3(6)
P(3)-Mo(1)-P(5)	169.30(3)	P(2)-Mo(1)-Br(1)	168.3(6)
P(1)-Mo(1)-P(5)	106.25(3)	P(5)-Mo(1)-Br(1)	86.9(6)
P(2)-Mo(1)-P(5)	95.68(3)	P(4)-Mo(1)-Br(1)	93.4(6)
Mo(2)-N(3)	2.055(9)	Mo(2)-P(8)	2.4276(9)
Mo(2)-P(7)	2.4042(9)	Mo(2)-P(9)	2.4333(8)
Mo(2)-P(6)	2.4053(9)	Mo(2)-P(10)	2.4359(8)
Mo(2)-Br(2)	2.516(15)		
N(3)-Mo(2)-P(7)	85.3(3)	N(3)-Mo(2)-P(10)	94.4(3)
N(3)-Mo(2)-P(6)	86.5(3)	P(7)-Mo(2)-P(10)	103.16(3)
P(7)-Mo(2)-P(6)	85.08(3)	P(6)-Mo(2)-P(10)	171.76(3)
N(3)-Mo(2)-P(8)	166.3(3)	P(8)-Mo(2)-P(10)	98.74(3)
P(7)-Mo(2)-P(8)	88.00(3)	P(9)-Mo(2)-P(10)	68.48(3)
P(6)-Mo(2)-P(8)	81.07(3)	P(7)-Mo(2)-Br(2)	89.7(5)
N(3)-Mo(2)-P(9)	91.8(3)	P(6)-Mo(2)-Br(2)	88.9(4)
P(7)-Mo(2)-P(9)	170.97(3)	P(8)-Mo(2)-Br(2)	169.8(4)
P(6)-Mo(2)-P(9)	103.32(3)	P(9)-Mo(2)-Br(2)	87.2(5)
P(8)-Mo(2)-P(9)	96.51(3)	P(10)-Mo(2)-Br(2)	91.4(4)
N(1)-N(2)	1.074(8)	P(5)-C(34)	1.853(3)
C(1)-C(5)	1.529(5)	P(5)-C(40)	1.854(3)
C(1)-C(4)	1.534(5)	C(22)-C(27)	1.377(5)
C(1)-C(3)	1.536(6)	C(22)-C(23)	1.377(5)
C(1)-C(2)	1.539(5)	C(23)-C(24)	1.395(5)
C(2)-P(1)	1.873(4)	C(24)-C(25)	1.362(6)
C(3)-P(2)	1.857(4)	C(25)-C(26)	1.366(6)
C(4)-P(3)	1.859(4)	C(26)-C(27)	1.383(6)
P(1)-C(9)	1.855(4)	C(28)-C(33)	1.381(5)

Tab. A.8.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]. (Fortsetzung)

P(1)-C(6)	1.871(4)	C(28)-C(29)	1.394(5)
C(6)-C(7)	1.532(5)	C(29)-C(30)	1.380(5)
C(7)-C(8)	1.511(6)	C(30)-C(31)	1.382(6)
C(8)-C(9)	1.510(5)	C(31)-C(32)	1.379(6)
P(2)-C(13)	1.852(4)	C(32)-C(33)	1.386(5)
P(2)-C(10)	1.876(4)	C(34)-C(35)	1.380(5)
C(10)-C(11)	1.517(6)	C(34)-C(39)	1.390(5)
C(11)-C(12)	1.513(9)	C(35)-C(36)	1.381(6)
C(12)-C(13)	1.525(7)	C(36)-C(37)	1.374(6)
P(3)-C(14)	1.852(4)	C(37)-C(38)	1.372(6)
P(3)-C(17)	1.862(4)	C(38)-C(39)	1.382(5)
C(14)-C(15)	1.518(6)	C(40)-C(41)	1.383(5)
C(15)-C(16)	1.496(7)	C(40)-C(45)	1.385(5)
C(16)-C(17)	1.484(6)	C(41)-C(42)	1.401(5)
C(21)-P(5)	1.846(4)	C(42)-C(43)	1.375(7)
C(21)-P(4)	1.848(3)	C(43)-C(44)	1.366(7)
P(4)-C(28)	1.843(4)	C(44)-C(45)	1.392(6)
P(4)-C(22)	1.855(3)	C(21)-P(5)-C(34)	104.98(17)
C(5)-C(1)-C(4)	106.2(3)	C(21)-P(5)-C(40)	101.74(16)
C(5)-C(1)-C(3)	106.7(3)	C(34)-P(5)-C(40)	96.47(15)
C(4)-C(1)-C(3)	111.6(3)	C(27)-C(22)-C(23)	118.7(3)
C(5)-C(1)-C(2)	106.9(3)	C(27)-C(22)-P(4)	121.5(3)
C(4)-C(1)-C(2)	112.6(3)	C(23)-C(22)-P(4)	119.7(3)
C(3)-C(1)-C(2)	112.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(4)
C(1)-C(2)-P(1)	118.3(2)	C(25)-C(24)-C(23)	121.1(4)
C(1)-C(3)-P(2)	117.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119.5(4)
C(1)-C(4)-P(3)	118.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(4)
C(9)-P(1)-C(6)	91.00(17)	C(22)-C(27)-C(26)	121.2(4)
C(9)-P(1)-C(2)	98.39(17)	C(33)-C(28)-C(29)	117.8(3)
C(6)-P(1)-C(2)	100.52(17)	C(33)-C(28)-P(4)	125.1(3)
C(7)-C(6)-P(1)	108.4(3)	C(29)-C(28)-P(4)	117.0(3)
C(8)-C(7)-C(6)	110.4(3)	C(30)-C(29)-C(28)	121.0(4)
C(9)-C(8)-C(7)	107.4(3)	C(29)-C(30)-C(31)	120.5(4)
C(8)-C(9)-P(1)	106.3(3)	C(32)-C(31)-C(30)	118.9(4)
C(13)-P(2)-C(3)	97.9(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5(4)
C(13)-P(2)-C(10)	91.5(2)	C(28)-C(33)-C(32)	121.2(4)
C(3)-P(2)-C(10)	99.68(18)	C(35)-C(34)-C(39)	118.1(3)

Tab. A.8.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]. (Fortsetzung)

C(11)-C(10)-P(2)	108.4(4)	C(35)-C(34)-P(5)	124.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	108.9(4)	C(39)-C(34)-P(5)	117.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	106.9(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.9(4)
C(12)-C(13)-P(2)	105.8(3)	C(37)-C(36)-C(35)	120.6(4)
C(14)-P(3)-C(4)	99.03(18)	C(38)-C(37)-C(36)	119.1(4)
C(14)-P(3)-C(17)	90.34(18)	C(37)-C(38)-C(39)	120.6(4)
C(4)-P(3)-C(17)	99.65(19)	C(38)-C(39)-C(34)	120.6(4)
C(15)-C(14)-P(3)	106.5(3)	C(41)-C(40)-C(45)	118.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	107.6(4)	C(41)-C(40)-P(5)	120.1(3)
C(17)-C(16)-C(15)	113.1(4)	C(45)-C(40)-P(5)	120.9(3)
C(16)-C(17)-P(3)	109.0(3)	C(40)-C(41)-C(42)	120.0(4)
P(5)-C(21)-P(4)	95.78(17)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(4)
C(28)-P(4)-C(21)	106.33(17)	C(44)-C(43)-C(42)	120.2(4)
C(28)-P(4)-C(22)	98.25(15)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(4)
C(21)-P(4)-C(22)	100.59(16)	C(40)-C(45)-C(44)	120.7(4)
N(3)-N(4)	1.059(12)	P(9)-C(72)	1.849(4)
C(51)-C(52)	1.524(6)	P(10)-C(84)	1.836(4)
C(51)-C(53)	1.527(6)	P(10)-C(90)	1.854(3)
C(51)-C(55)	1.538(5)	C(72)-C(73)	1.381(6)
C(51)-C(54)	1.540(6)	C(72)-C(77)	1.389(5)
C(52)-P(6)	1.879(4)	C(73)-C(74)	1.387(6)
C(53)-P(7)	1.850(4)	C(74)-C(75)	1.368(7)
C(54)-P(8)	1.856(4)	C(75)-C(76)	1.378(8)
P(6)-C(59)	1.852(4)	C(76)-C(77)	1.386(6)
P(6)-C(56)	1.868(4)	C(78)-C(83)	1.383(5)
C(56)-C(57)	1.529(6)	C(78)-C(79)	1.395(5)
C(57)-C(58)	1.515(7)	C(79)-C(80)	1.365(6)
C(58)-C(59)	1.532(5)	C(80)-C(81)	1.380(6)
P(7)-C(63)	1.852(4)	C(81)-C(82)	1.372(6)
P(7)-C(60)	1.853(4)	C(82)-C(83)	1.381(5)
C(60)-C(61)	1.517(8)	C(84)-C(85)	1.385(5)
C(60)-C(61')	1.563(13)	C(84)-C(89)	1.403(5)
C(61)-C(62)	1.487(10)	C(85)-C(86)	1.378(6)
C(61')-C(62)	1.498(16)	C(86)-C(87)	1.388(6)
C(62)-C(63)	1.488(7)	C(87)-C(88)	1.379(6)
P(8)-C(64)	1.852(4)	C(88)-C(89)	1.373(5)
P(8)-C(67)	1.861(4)	C(90)-C(95)	1.366(5)

Tab. A.8.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]. (Fortsetzung)

C(64)-C(65)	1.504(6)	C(90)-C(91)	1.395(5)
C(65)-C(66)	1.507(8)	C(91)-C(92)	1.383(5)
C(66)-C(67)	1.515(7)	C(92)-C(93)	1.368(6)
C(71)-P(9)	1.846(3)	C(93)-C(94)	1.375(6)
C(71)-P(10)	1.854(3)	C(94)-C(95)	1.396(5)
P(9)-C(78)	1.843(4)	C(71)-P(9)-C(72)	102.32(16)
C(52)-C(51)-C(53)	113.6(4)	C(84)-P(10)-C(90)	97.71(15)
C(52)-C(51)-C(55)	107.7(4)	C(84)-P(10)-C(71)	106.11(16)
C(53)-C(51)-C(55)	106.0(3)	C(90)-P(10)-C(71)	101.32(15)
C(52)-C(51)-C(54)	112.3(3)	C(73)-C(72)-C(77)	119.1(4)
C(53)-C(51)-C(54)	110.3(4)	C(73)-C(72)-P(9)	119.9(3)
C(55)-C(51)-C(54)	106.5(4)	C(77)-C(72)-P(9)	121.0(3)
C(51)-C(52)-P(6)	118.5(3)	C(72)-C(73)-C(74)	119.9(4)
C(51)-C(53)-P(7)	118.8(3)	C(75)-C(74)-C(73)	120.5(5)
C(51)-C(54)-P(8)	117.4(3)	C(74)-C(75)-C(76)	120.4(4)
C(59)-P(6)-C(56)	92.28(19)	C(75)-C(76)-C(77)	119.2(5)
C(59)-P(6)-C(52)	100.5(2)	C(76)-C(77)-C(72)	120.8(5)
C(56)-P(6)-C(52)	100.32(19)	C(83)-C(78)-C(79)	117.5(3)
C(57)-C(56)-P(6)	107.4(3)	C(83)-C(78)-P(9)	122.6(3)
C(58)-C(57)-C(56)	108.1(4)	C(79)-C(78)-P(9)	119.8(3)
C(57)-C(58)-C(59)	106.1(4)	C(80)-C(79)-C(78)	120.9(4)
C(58)-C(59)-P(6)	106.2(3)	C(79)-C(80)-C(81)	121.1(4)
C(53)-P(7)-C(63)	100.4(2)	C(82)-C(81)-C(80)	118.8(4)
C(53)-P(7)-C(60)	99.2(2)	C(81)-C(82)-C(83)	120.3(4)
C(63)-P(7)-C(60)	90.5(2)	C(82)-C(83)-C(78)	121.4(3)
C(61)-C(60)-P(7)	107.7(4)	C(85)-C(84)-C(89)	116.8(3)
C(61')-C(60)-P(7)	105.2(7)	C(85)-C(84)-P(10)	125.8(3)
C(62)-C(61)-C(60)	110.3(5)	C(89)-C(84)-P(10)	117.3(3)
C(62)-C(61')-C(60)	107.3(8)	C(86)-C(85)-C(84)	121.8(4)
C(61)-C(62)-C(63)	114.3(4)	C(85)-C(86)-C(87)	120.2(4)
C(63)-C(62)-C(61')	101.3(8)	C(88)-C(87)-C(86)	119.2(4)
C(62)-C(63)-P(7)	107.7(3)	C(89)-C(88)-C(87)	120.2(4)
C(64)-P(8)-C(54)	98.5(2)	C(88)-C(89)-C(84)	121.8(4)
C(64)-P(8)-C(67)	90.3(2)	C(95)-C(90)-C(91)	118.8(3)
C(54)-P(8)-C(67)	99.82(18)	C(95)-C(90)-P(10)	120.6(3)
C(65)-C(64)-P(8)	106.7(3)	C(91)-C(90)-P(10)	120.5(3)
C(64)-C(65)-C(66)	108.2(4)	C(92)-C(91)-C(90)	120.7(4)

Tab. A.8.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]. (Fortsetzung)

C(65)-C(66)-C(67)	110.8(4)	C(93)-C(92)-C(91)	120.1(4)
C(66)-C(67)-P(8)	109.4(3)	C(92)-C(93)-C(94)	119.8(4)
P(9)-C(71)-P(10)	95.52(16)	C(93)-C(94)-C(95)	120.2(4)
C(78)-P(9)-C(71)	104.44(16)	C(90)-C(95)-C(94)	120.4(3)
C(78)-P(9)-C(72)	97.07(16)		

Tab. A.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	35(1)	35(1)	33(1)	0(1)	3(1)	1(1)
N(1)	50(3)	44(2)	36(4)	-1(3)	16(3)	1(2)
N(2)	63(3)	62(2)	37(2)	0(2)	-1(2)	3(2)
Br(1)	56(8)	41(5)	22(8)	4(6)	0(7)	-6(5)
C(1)	56(2)	48(2)	36(2)	0(1)	6(2)	-1(2)
C(2)	51(2)	48(2)	44(2)	-3(1)	5(2)	6(2)
C(3)	57(2)	59(2)	40(2)	-1(2)	-4(2)	7(2)
C(4)	62(2)	52(2)	45(2)	-2(2)	11(2)	-7(2)
C(5)	77(3)	63(2)	38(2)	-1(2)	14(2)	-3(2)
P(1)	36(1)	37(1)	38(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C(6)	44(2)	51(2)	51(2)	-7(2)	-3(2)	4(2)
C(7)	47(2)	53(2)	74(3)	3(2)	-3(2)	8(2)
C(8)	54(2)	43(2)	66(2)	-3(2)	-2(2)	10(2)
C(9)	47(2)	42(2)	56(2)	-4(2)	-3(2)	0(2)
P(2)	39(1)	53(1)	36(1)	-2(1)	-2(1)	5(1)
C(10)	59(2)	71(3)	47(2)	-10(2)	0(2)	-13(2)
C(11)	55(3)	125(5)	88(3)	-43(3)	-5(2)	-11(3)
C(12)	50(3)	152(6)	70(3)	-32(3)	-19(2)	20(3)
C(13)	55(2)	106(4)	54(2)	-16(2)	-9(2)	25(2)
P(3)	39(1)	36(1)	37(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(14)	54(2)	42(2)	56(2)	6(2)	11(2)	6(2)
C(15)	67(3)	37(2)	75(3)	3(2)	17(2)	0(2)
C(16)	66(3)	57(3)	227(8)	41(4)	-44(4)	-19(2)
C(17)	49(2)	51(2)	50(2)	9(2)	1(2)	-6(2)
C(21)	45(2)	45(2)	49(2)	0(1)	10(2)	-4(1)
P(4)	38(1)	38(1)	40(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
P(5)	39(1)	39(1)	38(1)	0(1)	4(1)	-2(1)

Tab. A.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(22)	45(2)	41(2)	44(2)	1(1)	5(1)	1(1)
C(23)	49(2)	50(2)	66(2)	-15(2)	-1(2)	5(2)
C(24)	60(3)	62(2)	87(3)	-28(2)	-9(2)	2(2)
C(25)	76(3)	52(2)	58(2)	-19(2)	-4(2)	-3(2)
C(26)	69(3)	69(3)	68(3)	-26(2)	14(2)	-1(2)
C(27)	50(2)	75(3)	65(2)	-26(2)	11(2)	-2(2)
C(28)	42(2)	47(2)	45(2)	-4(1)	4(1)	3(1)
C(29)	40(2)	60(2)	67(2)	12(2)	5(2)	4(2)
C(30)	55(2)	62(2)	64(2)	16(2)	4(2)	12(2)
C(31)	54(2)	67(2)	66(2)	3(2)	-7(2)	21(2)
C(32)	41(2)	65(2)	81(3)	0(2)	-6(2)	6(2)
C(33)	44(2)	52(2)	64(2)	4(2)	2(2)	1(2)
C(34)	42(2)	47(2)	39(2)	0(1)	4(1)	-5(1)
C(35)	51(2)	53(2)	68(2)	-8(2)	-7(2)	1(2)
C(36)	45(2)	72(3)	79(3)	-5(2)	-7(2)	-4(2)
C(37)	55(2)	62(2)	65(2)	-7(2)	-7(2)	-14(2)
C(38)	64(3)	50(2)	83(3)	-13(2)	-3(2)	-8(2)
C(39)	45(2)	50(2)	70(2)	-12(2)	-2(2)	-2(2)
C(40)	54(2)	41(2)	39(2)	-1(1)	-1(1)	-9(2)
C(41)	55(2)	48(2)	49(2)	4(2)	-6(2)	-5(2)
C(42)	70(3)	50(2)	66(2)	11(2)	-20(2)	-12(2)
C(43)	96(4)	54(2)	50(2)	14(2)	-16(2)	-19(2)
C(44)	103(4)	61(2)	43(2)	5(2)	10(2)	-20(3)
C(45)	63(3)	57(2)	48(2)	5(2)	10(2)	-9(2)
Mo(2)	34(1)	35(1)	34(1)	2(1)	1(1)	0(1)
N(3)	54(4)	46(2)	48(4)	0(3)	-16(4)	-1(2)
N(4)	62(3)	64(3)	52(3)	4(2)	5(3)	3(3)
Br(2)	61(6)	42(4)	51(8)	-1(6)	-3(8)	6(4)
C(51)	58(2)	66(2)	41(2)	10(2)	-8(2)	-11(2)
C(52)	60(2)	62(2)	59(2)	14(2)	-5(2)	10(2)
C(53)	58(2)	76(3)	50(2)	14(2)	-9(2)	-17(2)
C(54)	59(2)	59(2)	46(2)	6(2)	5(2)	-6(2)
C(55)	85(3)	97(3)	46(2)	19(2)	-16(2)	-19(3)
P(6)	41(1)	40(1)	48(1)	7(1)	1(1)	4(1)
C(56)	56(2)	41(2)	74(3)	7(2)	3(2)	4(2)

Tab. A.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^*2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(57)	78(3)	45(2)	88(3)	0(2)	8(2)	11(2)
C(58)	54(2)	59(2)	95(3)	13(2)	16(2)	17(2)
C(59)	47(2)	53(2)	70(2)	8(2)	8(2)	6(2)
P(7)	41(1)	41(1)	39(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(60)	50(2)	67(2)	60(2)	-1(2)	3(2)	-14(2)
C(61)	68(5)	92(6)	123(8)	-29(6)	6(5)	-39(4)
C(61')	104(14)	74(10)	70(10)	22(8)	-20(10)	-62(10)
C(62)	89(4)	54(3)	132(5)	-16(3)	-27(4)	-9(3)
C(63)	62(3)	55(2)	78(3)	-17(2)	-10(2)	-2(2)
P(8)	41(1)	47(1)	38(1)	3(1)	5(1)	-3(1)
C(64)	56(2)	73(3)	53(2)	10(2)	14(2)	7(2)
C(65)	58(3)	100(4)	66(3)	14(3)	25(2)	5(3)
C(66)	79(3)	87(3)	86(3)	15(3)	27(3)	-18(3)
C(67)	65(3)	59(2)	49(2)	5(2)	4(2)	-16(2)
C(71)	44(2)	42(2)	46(2)	0(1)	-3(1)	-2(1)
P(9)	37(1)	38(1)	40(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
P(10)	37(1)	36(1)	38(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(72)	51(2)	42(2)	44(2)	-2(1)	6(2)	-4(2)
C(73)	53(2)	51(2)	68(2)	-15(2)	11(2)	-4(2)
C(74)	68(3)	58(2)	92(3)	-23(2)	36(3)	-8(2)
C(75)	104(4)	57(2)	62(3)	-18(2)	33(3)	-19(3)
C(76)	108(4)	60(2)	48(2)	-10(2)	2(2)	-15(3)
C(77)	69(3)	58(2)	50(2)	-11(2)	-4(2)	-4(2)
C(78)	39(2)	40(2)	46(2)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(79)	44(2)	44(2)	81(3)	-2(2)	11(2)	3(2)
C(80)	62(3)	37(2)	109(4)	-1(2)	22(2)	-5(2)
C(81)	45(2)	53(2)	93(3)	0(2)	16(2)	-8(2)
C(82)	39(2)	56(2)	68(2)	1(2)	12(2)	4(2)
C(83)	49(2)	41(2)	56(2)	-1(2)	7(2)	3(2)
C(84)	39(2)	39(2)	43(2)	6(1)	1(1)	1(1)
C(85)	45(2)	44(2)	69(2)	-1(2)	1(2)	3(2)
C(86)	45(2)	56(2)	94(3)	-4(2)	12(2)	6(2)
C(87)	54(2)	65(2)	76(3)	-2(2)	15(2)	13(2)
C(88)	62(3)	53(2)	58(2)	-12(2)	6(2)	9(2)
C(89)	45(2)	53(2)	54(2)	-6(2)	2(2)	-2(2)

Tab. A.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^*2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(90)	45(2)	43(2)	39(2)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(91)	43(2)	76(3)	67(2)	30(2)	-7(2)	-8(2)
C(92)	60(3)	77(3)	65(3)	30(2)	-12(2)	-2(2)
C(93)	64(3)	57(2)	50(2)	18(2)	4(2)	-4(2)
C(94)	51(2)	55(2)	69(2)	13(2)	18(2)	-1(2)
C(95)	42(2)	49(2)	55(2)	11(2)	5(2)	4(2)

Tab. A.10.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	10921	6716	4399	57
H(2B)	10139	6442	4266	57
H(3A)	9184	7230	3788	62
H(3B)	9258	7938	4047	62
H(4A)	10454	8359	4249	64
H(4B)	11063	7906	4532	64
H(5A)	10265	7040	3254	89
H(5B)	10971	7412	3481	89
H(5C)	10272	7796	3256	89
H(6A)	11549	6862	5390	58
H(6B)	11289	6766	6134	58
H(7A)	11941	5877	5443	70
H(7B)	11501	5738	6100	70
H(8A)	11026	5568	4780	66
H(8B)	10952	5080	5381	66
H(9A)	10030	5646	5840	58
H(9B)	9842	5657	5067	58
H(10A)	8857	6291	4324	71
H(10B)	8534	6190	5045	71
H(11A)	7715	6224	4011	107
H(11B)	7427	6428	4720	107
H(12A)	7151	7280	4066	109
H(12B)	7912	7256	3705	109
H(13A)	7658	7669	5030	86
H(13B)	8055	8064	4465	86

Tab. A.10.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(14A)	9752	9097	4879	61
H(14B)	9847	9213	5656	61
H(15A)	10932	9304	4676	71
H(15B)	10756	9813	5237	71
H(16A)	11808	9074	5375	140
H(16B)	11360	9294	6001	140
H(17A)	11159	8320	6218	60
H(17B)	11534	8104	5548	60
H(21A)	8366	7550	7461	55
H(21B)	7715	7490	6932	55
H(23)	9956	8639	7040	66
H(24)	10221	9332	7904	84
H(25)	9319	9839	8464	75
H(26)	8136	9672	8157	82
H(27)	7860	8954	7329	76
H(29)	8603	9167	5624	66
H(30)	7743	9705	5016	73
H(31)	6543	9399	5056	75
H(32)	6215	8561	5734	75
H(33)	7071	8040	6367	64
H(35)	7132	6910	6325	69
H(36)	6260	6193	5998	78
H(37)	6560	5148	5778	73
H(38)	7745	4827	5882	79
H(39)	8619	5535	6232	66
H(41)	9976	6158	7008	61
H(42)	10312	5530	7911	74
H(43)	9517	5366	8765	80
H(44)	8401	5839	8742	82
H(45)	8047	6442	7834	67
H(52A)	4124	3479	5982	72
H(52B)	4923	3707	5852	72
H(53A)	4447	1831	5684	74
H(53B)	3897	2289	6041	74
H(54A)	5784	2902	5294	65

Tab. A.10.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(54B)	5657	2183	5496	65
H(55A)	4692	3196	4794	114
H(55B)	3970	2850	5010	114
H(55C)	4629	2443	4744	114
H(56A)	5452	4321	7345	68
H(56B)	5116	4459	6630	68
H(57A)	4428	4578	7867	85
H(57B)	4344	5032	7240	85
H(58A)	3592	4318	6708	83
H(58B)	3298	4356	7447	83
H(59A)	3539	3263	7018	68
H(59B)	3848	3412	7741	68
H(60A)	3897	1568	7635	71
H(60B)	3495	2003	7100	71
H(60C)	3897	1568	7635	71
H(60D)	3495	2003	7100	71
H(61A)	3329	792	7108	113
H(61B)	3258	1190	6441	113
H(61C)	4081	742	7529	100
H(61D)	3334	762	7132	100
H(62A)	4120	645	6051	110
H(62B)	4242	302	6742	110
H(62C)	4120	645	6051	110
H(62D)	4242	302	6742	110
H(63A)	5183	1025	6189	78
H(63B)	5195	849	6957	78
H(63C)	5183	1025	6189	78
H(63D)	5195	849	6957	78
H(64A)	7317	2277	6480	73
H(64B)	6850	1902	5940	73
H(65A)	7031	2655	5158	89
H(65B)	7800	2611	5514	89
H(66A)	7211	3678	5382	100
H(66B)	7664	3530	6036	100
H(67A)	6225	3781	5943	69

Tab. A.10.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(67B)	6704	3741	6600	69
H(71A)	6682	2339	8947	53
H(71B)	7332	2404	8428	53
H(73)	5095	3725	8578	69
H(74)	4791	4338	9487	87
H(75)	5632	4555	10296	89
H(76)	6779	4128	10234	86
H(77)	7090	3518	9324	71
H(79)	6612	4452	8009	68
H(80)	7508	5096	7624	83
H(81)	8595	4674	7284	76
H(82)	8751	3583	7294	65
H(83)	7832	2926	7633	59
H(85)	7953	1868	7829	63
H(86)	8782	1343	7192	78
H(87)	8418	521	6496	78
H(88)	7209	245	6442	69
H(89)	6377	801	7042	61
H(91)	7138	924	8736	74
H(92)	6840	146	9494	81
H(93)	5650	-50	9734	69
H(94)	4752	510	9192	70
H(95)	5047	1294	8429	58

A.1.3. [Mo(trpd-3pln)₂] (38)Tab. A.11.: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von [Mo(trpd-3pln)₂] (38).

Empirical formula	C ₃₄ H ₆₆ MoP ₆
Formula weight	756.62
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.710 73 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 27.7309(3) Å α = 90° b = 27.7309(3) Å β = 90° c = 33.6277(5) Å γ = 120°
Volume	22 395.2(6) Å ³
Z	24
Density (calculated)	1.346 Mg m ⁻³
Absorption coefficient	0.631 mm ⁻¹
F(000)	9648
Crystal size	0.06 x 0.12 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	1.469 to 26.003°
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -34 ≤ k ≤ 34, -41 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	98 532
Independent reflections	9771 [R(int) = 0.0367]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9771 / 0 / 496
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0923
R indices (all data)	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0941
Extinction coefficient	0.000 21(2)
Largest diff. peak and hole	0.440 and -0.498 e.Å ⁻³

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7968/0.9627). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C–H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip but finally fixed at this position) and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. After structure refinement there is one peak on the difference map around the -3 axis, indicating for some disordered solvent of unknown identity. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using Squeeze in Platon.

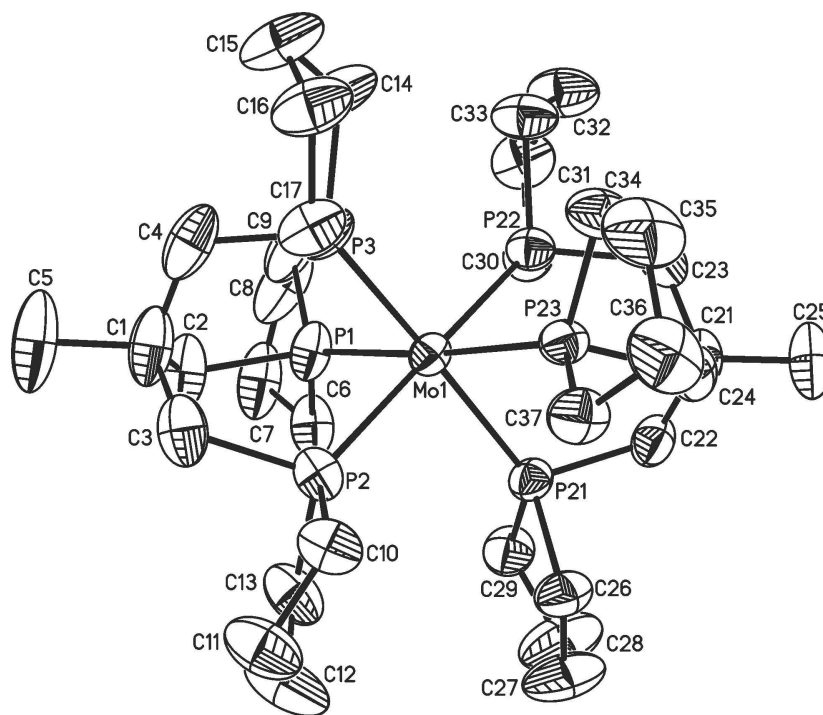


Abb. A.4.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), kristallographisch unabhängige Einheit 1 (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

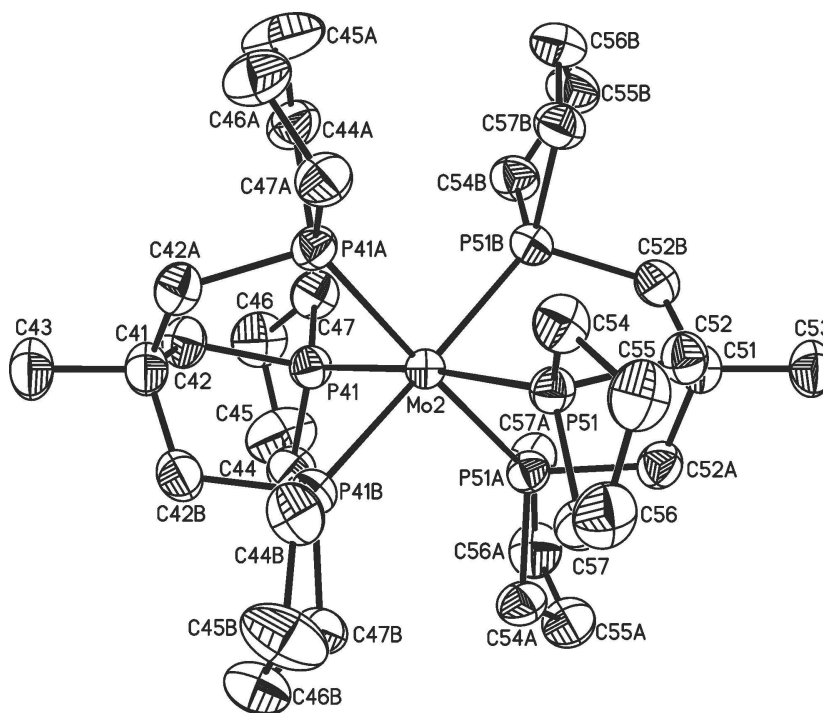


Abb. A.5.: Molekülstruktur von $[\text{Mo}(\text{trpd-3pln})_2]$ (**38**), kristallographisch unabhängige Einheit 2 (ORTEP Plot, 50 % Ellipsoide).

Tab. A.12.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6420(1)	8878(1)	5635(1)	33(1)
C(1)	5915(2)	9757(1)	5134(1)	66(1)
C(2)	5907(2)	9347(2)	4815(1)	66(1)
C(3)	5501(1)	9434(1)	5470(1)	59(1)
C(4)	6505(2)	10145(1)	5295(1)	66(1)
C(5)	5717(2)	10123(2)	4925(1)	96(2)
P(1)	6305(1)	8987(1)	4939(1)	47(1)
C(6)	5962(1)	8405(1)	4573(1)	57(1)
C(7)	6161(2)	8637(2)	4165(1)	77(1)
C(8)	6779(2)	9039(2)	4202(1)	87(1)
C(9)	6903(2)	9379(1)	4592(1)	67(1)
P(2)	5539(1)	8836(1)	5691(1)	43(1)
C(10)	5149(1)	8780(1)	6156(1)	53(1)
C(11)	4540(1)	8540(2)	6041(1)	72(1)
C(12)	4406(1)	8077(2)	5746(1)	86(1)
C(13)	4894(1)	8252(1)	5462(1)	60(1)
P(3)	6772(1)	9857(1)	5681(1)	45(1)
C(14)	7511(1)	10422(1)	5680(1)	66(1)
C(15)	532(2)	10923(1)	5883(1)	77(1)
C(16)	7161(1)	10703(1)	6248(1)	68(1)
C(17)	6634(1)	10162(1)	6137(1)	52(1)
C(21)	6950(1)	8009(1)	6118(1)	53(1)
C(22)	6467(1)	7628(1)	5836(1)	50(1)
C(23)	7440(1)	8480(1)	5892(1)	54(1)
C(24)	6745(1)	8241(1)	6454(1)	53(1)
C(25)	7161(2)	7648(2)	6311(1)	79(1)
P(21)	5995(1)	7886(1)	5673(1)	39(1)
C(26)	5406(1)	7486(1)	6031(1)	54(1)
C(27)	4991(2)	6937(1)	5838(1)	88(1)
C(28)	5208(2)	6820(2)	5487(1)	102(2)
C(29)	5620(1)	7349(1)	5279(1)	54(1)
P(22)	7269(1)	8870(1)	5521(1)	41(1)
C(30)	7385(1)	8565(1)	5057(1)	52(1)
C(31)	7969(1)	8967(2)	4895(1)	72(1)
C(32)	8330(1)	9314(2)	5234(1)	75(1)

Tab. A.12.: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors. (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(33)	7978(1)	9490(1)	5475(1)	61(1)
P(23)	6620(1)	8823(1)	6322(1)	39(1)
C(34)	7243(1)	9397(1)	6576(1)	58(1)
C(35)	7092(2)	9428(2)	7010(1)	82(1)
C(36)	6549(2)	8932(2)	7121(1)	77(1)
C(37)	6179(1)	8760(1)	6759(1)	53(1)
Mo(2)	3333	6667	3734(1)	30(1)
C(41)	3333	6667	2614(1)	47(1)
C(42)	2891(1)	6814(1)	2750(1)	47(1)
C(43)	3333	6667	2156(1)	60(1)
P(41)	2921(1)	7027(1)	3280(1)	37(1)
C(44)	3222(1)	7794(1)	3202(1)	52(1)
C(45)	2743(2)	7915(1)	3159(1)	83(1)
C(46)	2207(1)	7389(1)	3059(1)	65(1)
C(47)	2209(1)	6932(1)	3306(1)	49(1)
C(51)	3333	6667	4855(1)	42(1)
C(52)	3602(1)	6323(1)	4717(1)	44(1)
C(53)	3333	6667	5311(1)	54(1)
P(51)	3830(1)	6402(1)	4188(1)	36(1)
C(54)	3900(1)	5767(1)	4163(1)	47(1)
C(55)	4417(1)	5892(1)	4405(1)	59(1)
C(56)	4862(1)	6478(1)	4295(1)	60(1)
C(57)	4604(1)	6853(1)	4267(1)	48(1)

Tab. A.13.: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]. Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert: #1 $-y+1, x-y+1, z$; #2 $-x+y, -x+1, z$.

Mo(1)-P(3)	2.3872(6)	Mo(1)-P(2)	2.3970(7)
Mo(1)-P(21)	2.3935(6)	Mo(1)-P(23)	2.3973(6)
Mo(1)-P(22)	2.3963(7)	Mo(1)-P(1)	2.4003(6)
P(3)-Mo(1)-P(21)	171.80(2)	P(22)-Mo(1)-P(23)	83.94(2)
P(3)-Mo(1)-P(22)	100.20(2)	P(2)-Mo(1)-P(23)	100.61(2)
P(21)-Mo(1)-P(22)	85.39(2)	P(3)-Mo(1)-P(1)	85.67(2)
P(3)-Mo(1)-P(2)	82.88(3)	P(21)-Mo(1)-P(1)	100.20(2)
P(21)-Mo(1)-P(2)	92.05(2)	P(22)-Mo(1)-P(1)	92.22(2)
P(22)-Mo(1)-P(2)	174.47(2)	P(2)-Mo(1)-P(1)	83.40(2)

Tab. A.13.: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]. Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert: #1 -y+1,x-y+1,z; #2 -x+y,-x+1,z. (Fortsetzung)

P(3)-Mo(1)-P(23)	91.91(2)	P(23)-Mo(1)-P(1)	175.04(3)
P(21)-Mo(1)-P(23)	82.67(2)		
Mo(2)-P(41)#1	2.4022(6)	Mo(2)-P(51)	2.4029(6)
Mo(2)-P(41)#2	2.4022(6)	Mo(2)-P(51)#2	2.4029(6)
Mo(2)-P(41)	2.4023(6)	Mo(2)-P(51)#1	2.4030(6)
P(41)#1-Mo(2)-P(41)#2	84.00(2)	P(41)-Mo(2)-P(51)#2	100.20(2)
P(41)#1-Mo(2)-P(41)	84.00(2)	P(51)-Mo(2)-P(51)#2	83.99(2)
P(41)#2-Mo(2)-P(41)	84.00(2)	P(41)#1-Mo(2)-P(51)#1	174.01(2)
P(41)#1-Mo(2)-P(51)	100.20(2)	P(41)#2-Mo(2)-P(51)#1	100.20(2)
P(41)#2-Mo(2)-P(51)	92.16(2)	P(41)-Mo(2)-P(51)#1	92.15(2)
P(41)-Mo(2)-P(51)	174.01(2)	P(51)-Mo(2)-P(51)#1	83.99(2)
P(41)#1-Mo(2)-P(51)#2	92.16(2)	P(51)#2-Mo(2)-P(51)#1	83.98(2)
P(41)#2-Mo(2)-P(51)#2	174.01(2)		
C(1)-C(4)	1.537(5)	C(21)-C(23)	1.534(4)
C(1)-C(3)	1.538(5)	C(21)-C(25)	1.536(4)
C(1)-C(5)	1.543(4)	C(21)-C(24)	1.544(4)
C(1)-C(2)	1.556(4)	C(21)-C(22)	1.547(4)
C(2)-P(1)	1.868(3)	C(22)-P(21)	1.862(3)
C(3)-P(2)	1.866(3)	C(23)-P(22)	1.860(3)
C(4)-P(3)	1.860(3)	C(24)-P(23)	1.866(3)
P(1)-C(6)	1.869(3)	P(21)-C(29)	1.872(3)
P(1)-C(9)	1.870(3)	P(21)-C(26)	1.879(3)
C(6)-C(7)	1.499(4)	C(26)-C(27)	1.520(4)
C(7)-C(8)	1.510(6)	C(27)-C(28)	1.435(6)
C(8)-C(9)	1.550(4)	C(28)-C(29)	1.505(5)
P(2)-C(10)	1.863(3)	P(22)-C(33)	1.861(3)
P(2)-C(13)	1.875(3)	P(22)-C(30)	1.875(3)
C(10)-C(11)	1.521(4)	C(30)-C(31)	1.538(4)
C(11)-C(12)	1.515(4)	C(31)-C(32)	1.507(5)
C(12)-C(13)	1.523(5)	C(32)-C(33)	1.525(4)
P(3)-C(14)	1.855(3)	P(23)-C(37)	1.864(3)
P(3)-C(17)	1.881(3)	P(23)-C(34)	1.871(3)
C(14)-C(15)	1.523(4)	C(34)-C(35)	1.532(4)
C(15)-C(16)	1.520(4)	C(35)-C(36)	1.493(5)
C(16)-C(17)	1.528(4)	C(36)-C(37)	1.511(4)
C(4)-C(1)-C(3)	111.8(2)	C(23)-C(21)-C(25)	107.4(3)
C(4)-C(1)-C(5)	107.8(3)	C(23)-C(21)-C(24)	111.3(2)

Tab. A.13.: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]. Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert: #1 -y+1,x-y+1,z; #2 -x+y,-x+1,z. (Fortsetzung)

C(3)-C(1)-C(5)	108.0(3)	C(25)-C(21)-C(24)	107.5(2)
C(4)-C(1)-C(2)	112.1(3)	C(23)-C(21)-C(22)	112.0(2)
C(3)-C(1)-C(2)	110.3(3)	C(25)-C(21)-C(22)	107.2(3)
C(5)-C(1)-C(2)	106.6(2)	C(24)-C(21)-C(22)	111.2(2)
C(1)-C(2)-P(1)	116.0(2)	C(21)-C(22)-P(21)	116.80(18)
C(1)-C(3)-P(2)	116.89(19)	C(21)-C(23)-P(22)	116.79(18)
C(1)-C(4)-P(3)	117.3(2)	C(21)-C(24)-P(23)	116.82(18)
C(2)-P(1)-C(6)	97.59(14)	C(22)-P(21)-C(29)	96.87(13)
C(2)-P(1)-C(9)	97.97(16)	C(22)-P(21)-C(26)	98.91(13)
C(6)-P(1)-C(9)	90.62(15)	C(29)-P(21)-C(26)	90.56(13)
C(7)-C(6)-P(1)	108.2(2)	C(22)-P(21)-Mo(1)	114.87(9)
C(6)-C(7)-C(8)	106.3(3)	C(29)-P(21)-Mo(1)	129.40(9)
C(7)-C(8)-C(9)	110.1(3)	C(26)-P(21)-Mo(1)	119.80(9)
C(8)-C(9)-P(1)	108.2(3)	C(27)-C(26)-P(21)	108.6(2)
C(10)-P(2)-C(3)	97.00(14)	C(28)-C(27)-C(26)	112.5(3)
C(10)-P(2)-C(13)	90.51(13)	C(27)-C(28)-C(29)	111.2(3)
C(3)-P(2)-C(13)	98.75(15)	C(28)-C(29)-P(21)	107.2(2)
C(11)-C(10)-P(2)	107.1(2)	C(23)-P(22)-C(33)	97.71(15)
C(12)-C(11)-C(10)	106.5(2)	C(23)-P(22)-C(30)	98.33(13)
C(11)-C(12)-C(13)	109.8(3)	C(33)-P(22)-C(30)	90.49(13)
C(12)-C(13)-P(2)	109.2(2)	C(31)-C(30)-P(22)	109.0(2)
C(14)-P(3)-C(4)	98.37(17)	C(32)-C(31)-C(30)	108.4(3)
C(14)-P(3)-C(17)	90.49(13)	C(31)-C(32)-C(33)	106.3(3)
C(4)-P(3)-C(17)	99.32(13)	C(32)-C(33)-P(22)	107.3(2)
C(14)-P(3)-Mo(1)	127.63(11)	C(37)-P(23)-C(24)	97.30(13)
C(4)-P(3)-Mo(1)	114.74(11)	C(37)-P(23)-C(34)	90.18(13)
C(17)-P(3)-Mo(1)	120.35(9)	C(24)-P(23)-C(34)	97.71(14)
C(15)-C(14)-P(3)	107.0(2)	C(35)-C(34)-P(23)	108.8(2)
C(16)-C(15)-C(14)	106.6(2)	C(36)-C(35)-C(34)	111.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	108.6(3)	C(35)-C(36)-C(37)	107.6(3)
C(16)-C(17)-P(3)	109.31(19)	C(36)-C(37)-P(23)	107.2(2)
C(41)-C(43)	1.538(6)	C(51)-C(53)	1.533(6)
C(41)-C(42)#2	1.544(3)	C(51)-C(52)	1.544(3)
C(41)-C(42)	1.544(3)	C(51)-C(52)#2	1.544(3)
C(41)-C(42)#1	1.544(3)	C(51)-C(52)#1	1.544(3)
C(42)-P(41)	1.866(3)	C(52)-P(51)	1.866(3)
P(41)-C(47)	1.860(3)	P(51)-C(54)	1.867(3)

Tab. A.13.: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]. Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen generiert: #1 -y+1,x-y+1,z; #2 -x+y,-x+1,z. (Fortsetzung)

P(41)-C(44)	1.876(3)	P(51)-C(57)	1.887(3)
C(44)-C(45)	1.532(4)	C(54)-C(55)	1.529(4)
C(45)-C(46)	1.511(5)	C(55)-C(56)	1.513(5)
C(46)-C(47)	1.516(4)	C(56)-C(57)	1.531(4)
C(43)-C(41)-C(42)#2	107.32(18)	C(53)-C(51)-C(52)	107.47(17)
C(43)-C(41)-C(42)	107.32(18)	C(53)-C(51)-C(52)#2	107.47(17)
C(42)#2-C(41)-C(42)	111.54(16)	C(52)-C(51)-C(52)#2	111.39(16)
C(43)-C(41)-C(42)#1	107.32(18)	C(53)-C(51)-C(52)#1	107.47(17)
C(42)#2-C(41)-C(42)#1	111.53(16)	C(52)-C(51)-C(52)#1	111.39(16)
C(42)-C(41)-C(42)#1	111.54(16)	C(52)#2-C(51)-C(52)#1	111.39(16)
C(41)-C(42)-P(41)	116.9(2)	C(51)-C(52)-P(51)	117.0(2)
C(47)-P(41)-C(42)	97.11(12)	C(52)-P(51)-C(54)	96.94(12)
C(47)-P(41)-C(44)	90.31(13)	C(52)-P(51)-C(57)	98.56(12)
C(42)-P(41)-C(44)	98.56(13)	C(54)-P(51)-C(57)	90.56(12)
C(47)-P(41)-Mo(2)	127.13(9)	C(52)-P(51)-Mo(2)	115.40(8)
C(42)-P(41)-Mo(2)	115.47(8)	C(54)-P(51)-Mo(2)	127.33(9)
C(44)-P(41)-Mo(2)	121.80(9)	C(57)-P(51)-Mo(2)	121.60(9)
C(45)-C(44)-P(41)	108.6(2)	C(55)-C(54)-P(51)	106.92(19)
C(46)-C(45)-C(44)	110.5(3)	C(56)-C(55)-C(54)	106.3(2)
C(45)-C(46)-C(47)	105.8(2)	C(55)-C(56)-C(57)	109.7(2)
C(46)-C(47)-P(41)	107.6(2)	C(56)-C(57)-P(51)	108.72(19)

Tab. A.14.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	38(1)	31(1)	29(1)	0(1)	1(1)	17(1)
C(1)	119(3)	74(2)	41(1)	-1(1)	0(2)	76(2)
C(2)	118(3)	80(2)	37(1)	-3(1)	-3(2)	77(2)
C(3)	82(2)	73(2)	47(2)	-13(1)	-8(1)	58(2)
C(4)	118(3)	54(2)	48(2)	9(1)	24(2)	58(2)
C(5)	189(5)	115(3)	53(2)	-1(2)	-2(2)	129(4)
P(1)	76(1)	50(1)	30(1)	1(1)	3(1)	44(1)
C(6)	84(2)	69(2)	40(1)	-11(1)	-12(1)	55(2)
C(7)	145(4)	87(2)	40(2)	-6(2)	-8(2)	88(3)
C(8)	171(4)	70(2)	42(2)	13(2)	37(2)	76(3)
C(9)	112(3)	56(2)	47(2)	15(1)	28(2)	52(2)

Tab. A.14.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(2)	46(1)	51(1)	38(1)	-10(1)	-5(1)	29(1)
C(10)	46(1)	60(2)	51(2)	-14(1)	0(1)	25(1)
C(11)	49(2)	88(2)	80(2)	-32(2)	-3(2)	35(2)
C(12)	44(2)	104(3)	107(3)	-53(2)	-15(2)	34(2)
C(13)	54(2)	75(2)	62(2)	-30(2)	-18(1)	40(2)
P(3)	61(1)	3(1)	40(1)	2(1)	15(1)	21(1)
C(14)	74(2)	35(1)	73(2)	2(1)	35(2)	14(1)
C(15)	79(2)	34(1)	94(3)	-2(2)	36(2)	12(1)
C(16)	74(2)	41(1)	72(2)	-15(1)	17(2)	16(1)
C(17)	61(2)	40(1)	47(1)	-3(1)	15(1)	19(1)
C(21)	64(2)	56(2)	49(1)	3(1)	-11(1)	38(1)
C(22)	62(2)	39(1)	50(1)	4(1)	-4(1)	26(1)
C(23)	50(2)	66(2)	51(2)	-8(1)	-10(1)	34(1)
C(24)	60(2)	56(2)	40(1)	3(1)	-10(1)	28(1)
C(25)	109(3)	93(3)	65(2)	6(2)	-19(2)	73(2)
P(21)	42(1)	31(1)	38(1)	-1(1)	-5(1)	14(1)
C(26)	49(1)	40(1)	55(2)	0(1)	1(1)	10(1)
C(27)	77(2)	49(2)	85(3)	-10(2)	12(2)	-7(2)
C(28)	114(3)	47(2)	82(3)	-16(2)	1(2)	-6(2)
C(29)	60(2)	42(1)	53(2)	-11(1)	-11(1)	21(1)
P(22)	39(1)	38(1)	44(1)	-5(1)	2(1)	17(1)
C(30)	62(2)	51(2)	50(2)	-8(1)	3(1)	32(1)
C(31)	72(2)	73(2)	78(2)	-6(2)	26(2)	42(2)
C(32)	50(2)	67(2)	100(3)	-12(2)	23(2)	22(2)
C(33)	43(1)	51(2)	79(2)	-15(1)	11(1)	16(1)
P(23)	39(1)	39(1)	31(1)	-1(1)	-3(1)	12(1)
C(34)	47(2)	56(2)	52(2)	-12(1)	-10(1)	12(1)
C(35)	82(2)	89(3)	52(2)	-27(2)	-21(2)	25(2)
C(36)	79(2)	109(3)	37(2)	-10(2)	-5(2)	43(2)
C(37)	52(2)	60(2)	36(1)	1(1)	4(1)	21(1)
Mo(2)	30(1)	30(1)	30(1)	0	0	15(1)
C(41)	53(2)	53(2)	34(2)	0	0	27(1)
C(42)	52(1)	53(1)	40(1)	1(1)	-5(1)	28(1)
C(43)	72(2)	72(2)	35(2)	0	0	36(1)
P(41)	38(1)	38(1)	37(1)	2(1)	-3(1)	20(1)

Tab. A.14.: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 \times a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$ (Fortsetzung)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(44)	60(2)	41(1)	53(2)	5(1)	-5(1)	24(1)
C(45)	87(2)	54(2)	122(3)	1(2)	-30(2)	45(2)
C(46)	64(2)	69(2)	76(2)	6(2)	-9(2)	44(2)
C(47)	46(1)	56(2)	53(2)	0(1)	-5(1)	30(1)
C(51)	45(1)	45(1)	35(2)	0	0	23(1)
C(52)	46(1)	48(1)	40(1)	3(1)	-3(1)	26(1)
C(53)	63(2)	63(2)	36(2)	0	0	32(1)
P(51)	35(1)	38(1)	37(1)	1(1)	-2(1)	20(1)
C(54)	51(1)	48(1)	52(2)	3(1)	-3(1)	31(1)
C(55)	62(2)	70(2)	61(2)	1(1)	-9(1)	46(2)
C(56)	47(2)	80(2)	63(2)	1(2)	-6(1)	38(2)
C(57)	38(1)	54(2)	49(1)	2(1)	-4(1)	20(1)

Tab. A.15.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6058	9555	4564	79
H(2B)	5514	9060	4765	79
H(3A)	5120	9292	5366	71
H(3B)	5559	9700	5686	71
H(4A)	6514	10479	5407	80
H(4B)	6766	10269	5068	80
H(5A)	5646	10337	5124	143
H(5B)	5373	9884	4777	143
H(5C)	6005	10378	4740	143
H(6A)	6058	8114	4633	68
H(6B)	5552	8235	4589	68
H(7A)	5967	8832	4069	93
H(7B)	6090	8335	3976	93
H(8A)	6909	9295	3971	105
H(8B)	6982	8830	4203	105
H(9A)	6950	9751	4535	81
H(9B)	7251	9431	4714	81
H(10A)	5189	8532	6348	63
H(10B)	5294	9151	6279	63

Tab. A.15.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	4299	8392	6279	86
H(11B)	4481	8831	5919	86
H(12A)	4068	7993	5594	103
H(12B)	4333	7735	5890	103
H(13A)	4814	8375	5206	72
H(13B)	4950	7932	5408	72
H(14A)	7744	10303	5827	79
H(14B)	7651	10516	5404	79
H(15A)	7918	11196	5961	92
H(15B)	7393	11108	5701	92
H(16A)	7063	10981	6343	81
H(16B)	7361	10633	6464	81
H(17A)	6327	10237	6084	63
H(17B)	6522	9894	6360	63
H(22A)	6239	7265	5970	60
H(22B)	6630	7559	5595	60
H(23A)	7641	8319	5753	64
H(23B)	7699	8750	6089	64
H(24A)	7022	8370	6672	63
H(24B)	6393	7931	6560	63
H(25A)	7281	7482	6104	119
H(25B)	6862	7352	6468	119
H(25C)	7477	7880	6486	119
H(26A)	5551	7415	6280	64
H(26B)	5223	7704	6096	64
H(27A)	4886	6631	6032	105
H(27B)	4650	6948	5768	105
H(28A)	4898	6589	5304	122
H(28B)	5393	6606	5560	122
H(29A)	5423	7473	5097	64
H(29B)	5887	7288	5123	64
H(30A)	7351	8200	5118	63
H(30B)	7100	8507	4856	63
H(31A)	8131	8754	4772	86
H(31B)	7948	9211	4689	86

Tab. A.15.: Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).
(Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
H(32A)	8669	9645	5133	90
H(32B)	8444	9093	5401	90
H(33A)	7958	9796	5339	73
H(33B)	8143	9621	5742	73
H(34A)	7557	9323	6565	70
H(34B)	7359	9755	6441	70
H(35A)	7389	9451	7186	98
H(35B)	7069	9770	7049	98
H(36A)	6375	9026	7342	93
H(36B)	6608	8624	7208	93
H(37A)	6016	9004	6725	64
H(37B)	5871	8371	6787	64
H(42A)	2519	6486	2702	57
H(42B)	2923	7120	2580	57
H(43A)	3460	7045	2059	90
H(44A)	3460	8003	3431	63
H(44B)	3455	7913	2959	63
H(45A)	2697	8073	3411	100
H(45B)	2831	8194	2946	100
H(46A)	2192	7303	2772	78
H(46B)	1881	7429	3127	78
H(47A)	1933	6562	3201	59
H(47B)	2111	6957	3586	59
H(52A)	3331	5925	4765	52
H(52B)	3930	6424	4888	52
H(53A)	3127	6845	5408	81
H(54A)	3566	5443	4276	57
H(54B)	3944	5683	3884	57
H(55A)	4336	5868	4694	70
H(55B)	4541	5623	4340	70
H(56A)	5029	6473	4036	73
H(56B)	5160	6625	4498	73
H(57A)	4773	7117	4043	58
H(57B)	4677	7070	4516	58

A.2. Publikationen und Tagungsbeiträge

A.2.1. Publikationen

- 2020: M. Pfeil, T. A. Engesser, A. Koch, J. Junge, J. Kraemer, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1437-1448.
- 2017: N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek, *Top. Organomet. Chem.* **2017**, *60*, 113-152.
- 2015: A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Kraemer, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 83-90.

A.2.2. Tagungsbeiträge

- 2019: **22. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Vortrag**
Molybdenum Dinitrogen Complexes Coordinated by a Tridentate PPP Ligand with Phospholane Endgroups
Oldenburg, 2019.
- 2018: **AC-Kolloquium am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Vortrag**
Synthese und Komplexierung mehrzähliger Liganden mit Phospholangruppen für die synthetische N₂-Fixierung
Kiel, 2018.
- 2016: **4. Niedersächsisches Katalyse Symposium, Poster**
Molybdenum Dinitrogen Complexes Coordinated by Tridentate PEP Ligands (E = N or P): Impact of the Central E Donor in Trans-Position to N₂
Braunschweig, 2016.
- 2015: **Abschluss-symposium des Internationalen Graduiertenkolleg, IRTG 1422, Poster**
Molybdenum Dinitrogen Complexes Supported by Tripod Ligands: Tuning the Activation of N₂
Göttingen, 2015.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Mareike Pfeil geb. Schleupner, an Eides statt, dass die vorliegende Abhandlung mit dem Titel „Synthese und Komplexierung mehrzähliger Liganden mit Phospholandonoren für die synthetische Stickstofffixierung“, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Felix Tucek, nach Inhalt und Form die eigenständige und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasste Arbeit ist und unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat weder ganz noch zum Teil an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation veröffentlicht und in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den

Mareike Pfeil

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek für das interessante, herausfordernde Forschungsthema und für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Sie haben mir viele Freiheiten gelassen, Anregungen gegeben und das Phospholan nicht aufgeben, sodass diese Arbeit in der vorliegenden Form möglich wurde.

Herrn Prof. Dr. Christian Näther danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, die Lösung der Kristallstrukturen und für das Korrekturlesen meiner Publikation.

Ein großer Dank gilt Dr. Jan Kraemer und Helga Ofterdinger für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren. Stephanie Pehlke und Jacqueline Pick danke ich für die Messungen der vielen Elementar- und Halogenidanalysen sowie für die Aufnahme von FIR- und Raman-Spektren. Zudem möchte ich Frau Jeß für die Messungen der Einkristallstrukturen und Alexander Schlimm für die Aufnahme der Flüssig-IR-Spektren danken. Tobias A. Engesser danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren und für den wissenschaftlichen Austausch. Du hast einfach für alles eine Antwort und es gibt noch eine (un)wissenschaftliche Geschichte/Anekdote gratis dazu.

Ein riesengroßes Dankeschön geht an den ganzen Arbeitskreis Tuczek, insbesondere an die Stickstoffierung, für die gemeinsame Zeit. Vielen Dank für die Hilfsbereitschaft, den wissenschaftlichen Austausch, die gemeinsamen Tagungen, das viele gemeinsame Lachen, die Arbeitskreisausflüge und Sehlendorf mit den weltbesten animierten Vorträgen. Zudem möchte ich der Frühstücks-, Mittags- und Kaffeerrunde für entspannte und unterhaltsame Pausen danken. Es war eine tolle Zeit mit einem tollen Arbeitskreis! Mit einigen von euch werde ich sicherlich zukünftig noch einen Kaffee trinken gehen.

Ein besonderer Dank geht an meine beiden Laborpartnerinnen Nadja Stucke und Katja Bedbur. Vielen Dank für die tolle Arbeitsatmosphäre, den Gesprächen und dem Laboralltag im einfach besten Labor.

Danken möchte ich auch meinen beiden Bachelorstudenten Daniel Hugenbusch und Alexander Koch. Vielen Dank für eure engagierte Mitarbeit.

Zudem möchte ich meinen Computern danken, die mich sicher und zuverlässig durch meine Zusammenschreibphase gebracht haben.

Vielen lieben Dank an alle meine fleißigen KorrekturleserInnen: Markus Pfeil, Annette Schleupner, Dr. Nadja Stucke, Irene Lautenschläger, Dr. Michaela Klaß, Sven Froitzheim, Dr. Tobias A. Engesser und Dr. Steffi Kühl. Danke für eure Zeit, eure Anregungen und Verbesserungsvorschläge.

Aus Kollegen werden Freunde: Nadja Stucke, Michaela Klaß und Jessica Hamann. Vielen Dank für die gemeinsame Zeit im AK Tu und außerhalb der Uni (*Der Eisbär bricht das Eis*). Auch wenn wir jetzt alle an unterschiedlichen Orten wohnen, halten wir Kontakt und haben immer ein offenes Ohr füreinander. Danke für eure Unterstützung.

Nadja, dir danke ich nicht nur für die gemeinsamen Jahre im Labor, sondern insbesondere für deine Freundschaft. Vielen Dank für die vielen Gespräche und deine unterstützenden Worte. Mit dir kann man lachen, weinen, pöbeln,... Ich freue mich auf viele weitere Jahre Freundschaft.

Jana Werlich danke ich für 25 Jahre Freundschaft. Danke für die schönen Mädelsmomente und dein stets offenes Ohr. Schön, dass wir trotz der Entfernung immer für einander da sind.

Vielen Dank an all meine Freunde und Wegbegleiter (hier ist einfach nicht genug Platz, um alle einzeln zu erwähnen) für die vielen schönen (Kiel)Momente, die Auszeiten aus dem Uni Alltag, die Ablenkung und für eure Unterstützung. Ihr seid großartig. Ihr seid besser als Konfetti und Knicklichter zusammen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, den Schleupis und Pfeilen: Ihr unterstützt mich in allen Lebenslagen, gebt mir Rückhalt, sorgt für Ablenkung vom Alltag und seid einfach immer für mich da. Vielen Dank, dass ihr meine Familie seid.

Abschließend möchte ich mich bei meinem besten Freund und Ehemann Markus Pfeil bedanken. Worte können gar nicht widerspiegeln, wie du mich in den letzten Jahren unterstützt hast. Du hast alle meine Höhen und Tiefen mit(durch)erlebt, hast mich zum Lachen gebracht, warst mein Ruhepol und hast mir in stressigen Zeiten immer den Rücken frei gehalten. Tusind tak! M&M!

Aus zwei wird eins und bleibt doch zwei - gemeinsam, zusammen und dennoch frei.