
Dioxido- und Imido-Oxido-Molybdän-Komplexe

*Synthese in homogener und heterogener Phase,
Sauerstoffatomtransfer, Redoxreaktionen und Katalyse*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Andreas Fischer

aus Schkölen

- 2010 -

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Andreas Fischer

aus Schkölen

- 2010 -

Tag der mündlichen Prüfung:

30.04.2010

Dioxido- und Imido-Oxido-Molybdän-Komplexe

*Synthese in homogener und heterogener Phase,
Sauerstoffatomtransfer, Redoxreaktionen und Katalyse*

Gutachter: Prof. Dr. Katja Heinze

Prof. Dr. Peter Comba

Kurzfassung in Deutsch:

In dieser Arbeit wird die Synthese eines biomimetischen Sulfitoxidase-Modells $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ in homogener Phase beschrieben. An diesem Komplex wird der Sauerstoffatomtransfer (OAT) bezüglich der tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 0\dots 3$) untersucht. Mit einem halben Äquivalent der Phosphane entsteht in allen Fällen das entsprechende Phosphanoxid und ein zweikerniger sauerstoffverbrückter Komplex, wodurch eine echte Katalyse nicht möglich ist. Mit zwei Äquivalenten Phosphan $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 1\dots 3$) entstehen die substratgebundenen Oxido-Phosphan-Mo(IV)-Komplexe $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$. Kinetische Untersuchungen zeigen Ähnlichkeiten zu anderen Sulfitoxidase-Modellen, z.B. einen assoziativen Mechanismus für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des OAT.

Durch Ein-Elektronen-Reduktion von $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ mit Cobaltocen ist das Cobaltoceniumsalz des Anions $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2]^-$ zugänglich. Dieses wird mit Trimethylsilylchlorid in $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{OTMS})\text{O}]$ und durch Reaktion mit Trifluoressigsäure in $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{OH})]$ umgewandelt. Durch Ein-Elektronen-Oxidation der Komplexe $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ ($n = 1\dots 3$) mit Ferroceniumhexafluorophosphat gelingt die Synthese einkerniger Phosphan-Mo(V)-Verbindungen, wobei jeweils leicht das Phosphan dissoziiert. Alle Mo(V)-Komplexe werden EPR-spektroskopisch charakterisiert.

Das Dioxido-Mo(VI)-System wird durch die Anknüpfung des Liganden an unlösliches Polystyren und anschließender Komplexierung zum $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ immobilisiert. Der OAT mit Trimethylphosphan ergibt einen analogen Komplex wie in Lösung. Durch Ein-Elektronen-Reduktion von $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ mit Cobaltocen und Ein-Elektronen-Oxidation von $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)$ mit Ferroceniumhexafluorophosphat sind immobilisierte einkernige Mo(V)-Verbindungen zugänglich, die mittels EPR-Spektroskopie charakterisiert werden. Durch die Umsetzung von $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)]^+$ mit H_2O gelingt die Nachahmung eines Sulfitoxidase-ähnlichen Katalysezyklus. Dieser wird unter Verwendung von $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ als heterogenem Katalysator, von PMe_3 als Substrat, von H_2O als Sauerstoffquelle, der

Phosphazenenbase P_1 -*t*Bu und von Diacetylferroceniumtetrafluoroborat als Oxidationsmittel nachvollzogen, wobei OAT- und CEPT-Schritte durchlaufen werden. Das selektiv gebildete Produkt ist $OPMe_3$. Markierungsexperimente unter Einsatz von $H_2^{18}O$ zeigen den Einbau des ^{18}O in das Produkt $^{18}OPMe_3$. Dies belegt, dass tatsächlich Wasser die Sauerstoffquelle ist, analog zu enzymatischen Systemen.

Durch die Substitution eines Sauerstoffatoms im Dioxido-Mo(VI)-Komplex durch den *tert*-Butylimidoliganden wird mit $Mo^{VI}(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)O$ ein Imido-Oxido-Mo(VI)-System in homogener Phase etabliert. Dieses wird auf seine OAT-Eigenschaften bezüglich PMe_nPh_{3-n} ($n = 0...3$) untersucht, wobei keine Bildung zweikerniger Komplexe beobachtet wird. Mit einem Überschuss an PMe_nPh_{3-n} ($n = 1...3$) entstehen die Phosphan-Imido-Mo(IV)-Spezies $Mo^{IV}(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)(PMe_nPh_{3-n})$ und unter Verwendung von PPh_3 die fünffach-koordinierte Spezies $Mo^{IV}(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)$. Die Komplexe $Mo^{IV}(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)(PMe_nPh_{3-n})$ ($n = 2, 3$) werden durch Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat zu Phosphan-Imido-Mo(V)-Verbindungen umgesetzt. Durch Cobaltocen-Reduktion von $Mo^{VI}(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)O$ ist das Cobaltoceniumsalz des Anions $[Mo^V(CH_3O-N\cap N')_2(N-tBu)O]^-$ zugänglich, das durch Reaktion mit Trimethylsilylchlorid in die Chloro-Imido-Verbindung $Mo^V(CH_3O-N\cap N')_2Cl(N-tBu)$ umgesetzt wird. Alle einkernigen Imido-Mo(V)-Komplexe sind EPR-spektroskopisch charakterisiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Zweipunktfixierung von $Mo^{VI}O_2$ -Komplexen auf Polystyren der zum OAT-befähigte Komplex $Mo^{VI}(TMSO-N\cap N')_2O_2$ zum echten funktionalen biomimetischen Katalysator $Mo^{VI}(PSO-N\cap N')_2O_2$ ausgebaut werden kann, da die Bildung verbrückter Zweikernkomplexe zurückgedrängt wird. Durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Zuschauer-Oxidoliganden durch die Substitution gegen einen *tert*-Butylimidoliganden kann eine Oligomerisierung ebenso verhindert werden. Eine biomimetische Katalyse ist durch die Hydrolyseempfindlichkeit des Imidoliganden jedoch nicht möglich.

Abstract in English:

In this thesis the synthesis of the biomimetic Sulfite-Oxidase model $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ in the homogeneous phase is presented. The oxygen atom transfer (OAT) of this compound to the tertiary phosphanes $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (with $n = 0\dots 3$) is studied. With half an equivalent of this substrates the phosphane oxides as well as a dinuclear complex are formed where a real catalysis is not possible. With at least two equivalents of $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (with $n = 1\dots 3$) the oxido phosphane $\text{Mo}(\text{IV})$ complexes $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ are synthesised. Kinetic investigations show similarities to other Sulfite-Oxidase models, such as the associative mechanism of the rate-limiting step of the OAT.

Cobaltocene reduction of $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ yielded the cobaltocenium salt of the anion $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2]^-$. This is converted to $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{OTMS})\text{O}]$ upon reaction with trimethylsilylchloride and protonated with trifluoroacetic acid to make $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{OH})\text{O}]$. The use of ferrocenium hexafluorophosphate as one electron oxidant of $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ ($n = 1\dots 3$) yielded the complexes $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ from which the phosphanes dissociate easily in all cases. All new mononuclear Oxido-Mo(V) compounds are investigated by EPR spectroscopy.

The starting $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ system is immobilized by firstly attaching the ligand to insoluble polystyrene and then complexing it to $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PS}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$. The OAT of this system to trimethylphosphane forms a complex which is analogous to that in solution. Cobaltocene reduction of $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ and one electron oxidation of $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)$ with ferrocenium hexafluorophosphate yielded new immobilised mononuclear $\text{Mo}(\text{V})$ complexes which are characterised by EPR spectroscopy. Through the reaction of $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)]^+$ with H_2O it was possible to simulate a catalytic cycle similar to that of sulfite oxidase.

This enzymatic cycle consisting of the OAT und CEPT steps is mimicked using $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ as heterogeneous catalyst, PMe_3 as substrate, H_2O as the source of oxygen, the phosphazene base P_1-tBu and diacetylferrocenium tetrafluoroborate as oxidant.

The selectively created product is OPMe_3 . By using H_2^{18}O the label is incorporated into $^{18}\text{OPMe}_3$, so it was possible to demonstrate that water is truly the oxygen source, analogous to enzymatic systems.

By substituting one of the oxido ligands in the known dioxido Mo(VI) system with the *tert*-butylimido ligand, a new homogeneous Imido oxido Mo(VI) complex system is established with $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}$. The OAT from this compound to $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (with $n = 0\dots 3$) is studied with the observation that there is no formation of dinuclear complexes. With an excess of $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (with $n = 1\dots 3$) the phosphanoxides and the imido phosphane Mo(IV) species $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ are formed and, by using triphenylphosphane five-coordinated $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})$ is synthesised.

One electron oxidation of the complexes $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n})$ ($n = 2, 3$) with ferrocenium hexafluorophosphate forms new phosphane imido Mo(V) complexes. Cobaltocene reduction of $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}$ yields the cobaltocenium salt of the anion $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}]^-$ which is transformed to the chloro imido species $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{Cl}(\text{N}-t\text{Bu})$ via reaction with trimethylsilylchloride. All mononuclear imido Mo(V) compounds are characterised by EPR spectroscopy.

In conclusion it is possible to develop the soluble complex $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$, which is able for OAT, to a biomimetic catalyst by two point fixation of $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ complexes to polystyrene because the formation of dinuclear complexes is thus suppressed. The same effect is achieved increasing the steric demand of the spectator oxido ligands via substitution against a *tert*-butylimido ligand. A biomimetic catalysis is not possible with this system because of the water sensitivity of the imido ligand.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe,
- b) ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Katja Heinze am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

.....
Datum, Unterschrift

Mein Dank gilt

Prof. Dr. Katja Heinze

für die großzügige Unterstützung, die persönliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Inhalt

1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Oxidoreduktasen	3
2.2 Molybdänhaltige Oxotransferasen.....	5
2.2.1 Elementarreaktionen	5
2.2.1.1 OAT (oxygen atom transfer - Sauerstoffatom-Transfer).....	5
2.2.1.2 CEPT (coupled electron proton transfer - Gekoppelter Elektron-Proton-Transfer)	7
2.2.2 EPR-Spektroskopie.....	8
2.2.2.1 Allgemeines	8
2.2.2.2 EPR-Spektroskopie von Übergangsmetallkomplexen.....	9
2.2.2.3 EPR-Spektroskopie einkerniger Mo(V)-Verbindungen	10
2.2.3 Enzymklassen molybdänhaltiger Oxotransferasen.....	12
2.2.3.1 Sulfitoxidase und assimilatorische Nitratreduktase.....	14
2.2.3.2 DMSO-Reduktase-Familie	18
2.2.3.3 Xanthinoxidase-Familie.....	23
2.2.4 Modellkomplexe	27
2.2.4.1 Allgemein	27
2.2.4.2 Trispyrazolylborat-Liganden	27
2.2.4.3 Tridentate NS ₂ -Liganden	30
2.2.4.4 Bis(bidentate) NS-Liganden	31
2.2.4.5 Schiff-Base-Liganden	33
2.2.4.6 Tetrudentate Liganden	34
2.2.4.7 Bidentate S,S-Liganden	35
2.2.4.8 Andere Liganden	37
2.3 Imido-Molybdän-Verbindungen.....	38
2.3.1 Allgemein	38
2.3.2 Synthese von Imido-Molybdän-Verbindungen	40
2.3.3 Strukturelle Aspekte	41
2.4 Festphasensynthesen.....	42
2.4.1 Allgemeines	42
2.4.2 Festphasensynthese in der anorganischen Chemie.....	43
2.5 Aufgabenstellung.....	48
3 Allgemeiner Teil.....	50
3.1 Dioxido-Molybdän(VI)-Verbindungen	50
3.1.2 Synthese des Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexes 1	50
3.2. Sauerstoffatomtransfer-OAT	56
3.2.1. OAT-unvollständig	56
3.2.2. OAT-vollständig	63
3.2.2.1 Reaktion von 1 mit Trimethylphosphan	63
3.2.2.2 Vergleich der Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Verbindungen 3-5	70
3.2.2.3 Die Geschwindigkeit des OAT	79
3.2.2.4 OAT der Trimethylphosphan-Oxido-Mo(IV)-Spezies 3 mit DMSO	84
3.2.2.5 Qualitative Versuche zur Substitution der Phosphane von 3 und 4	86

Inhalt

3.2.2.6 DFT-Berechnungen.....	90
3.2.2.8 Versuchter OAT mit natürlichem Substrat.....	98
3.3 Redoxchemie - Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in homogener Phase.....	99
3.3.1. Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferrocenium- hexafluorophosphat.....	99
3.3.2 Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in homogener Phase durch Ein-Elektronen-Reduktion mit Cobaltocen.....	103
3.3.2.1 Reaktion der Verbindung 10 mit Trimethylsilylchlorid.....	106
3.3.2.2 Protonierung der Verbindung 10	109
3.4 Dioxido-Molybdän(VI)-Verbindungen in heterogener Phase und Reaktionen.....	114
3.4.1 Festphasensynthese.....	114
3.4.2 Funktionalisierung des Ligandenpolymers.....	117
3.4.3 OAT-heterogen.....	120
3.4.4 Redoxchemie - Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in heterogener Phase.....	121
3.4.4.1 Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferroceniumhexafluorophosphat.....	121
3.4.4.2 Reaktion der Verbindung 3b mit Wasser.....	123
3.4.4.3 Reaktion der Verbindung 3b mit Chloridionen.....	126
3.4.4.4 Ein-Elektronen-Reduktion von Mo(VI) mit Cobaltocen.....	127
3.4.5 Vergleich von Ein- und Zweipunktfixierung mittels EPR- Spektroskopie.....	131
3.4.6 CEPT–DFT-Berechnungen.....	133
3.4.7 Versuche zur Abspaltung reaktiver Intermediate vom Polymer.....	135
3.4.8 Katalyse?!.....	136
3.4.8.1 Katalyse mit Trimethylphosphan als Substrat.....	136
3.4.8.2 Katalyse mit Dimethylphenylphosphan als Substrat.....	142
3.5 Imido-Oxido-Molybdän-Verbindungen.....	144
3.5.1 Synthese der Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung.....	144
3.5.1.1 Synthese der Mo(VI)-Precursoren.....	144
3.5.1.2 Erste Versuche zur Synthese einer Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung....	145
3.5.1.3 Synthese der Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung 13	146
3.5.2 Sauerstoffatomtransfer ausgehend von Verbindung 13	154
3.5.3 Synthese einkerniger Imido-Mo(V)-Verbindungen.....	169
3.5.3.1 Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferroceniumhexafluorophosphat.....	169
3.5.3.2 Ein-Elektronen-Reduktion von Mo(VI) mit Cobaltocen.....	174
3.6 Erläuterungen zu den einkernigen Mo(V)-Verbindungen.....	180
4 Zusammenfassung.....	183
4.1 Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in homogener Phase.....	183
4.2 Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in heterogener Phase.....	187
4.3 Imido-Oxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in homogener Phase.....	192

4.4 Fazit	195
5 Experimenteller Teil	198
5.1 Arbeitstechnik und Geräte	198
5.2 Synthese der Oxidations- und Reduktionsmittel	202
5.2.1 Synthese von Ferroceniumhexafluorophosphat.....	202
5.2.2 Synthese von 1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat	203
5.2.3 Synthese von Cobaltocen.....	204
5.3 Synthese der Liganden.....	205
5.3.1 Synthese von 4-[1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-amino]-phenol	205
(HO-N∩N')	205
5.3.2 Synthese von (1H-Pyrrol-2-ylmethyl)- (4-methoxyphenyl)-amin.....	206
(CH ₃ O-N∩N')	206
5.3.3 Synthese von (1H-Pyrrol-2-ylmethyl)- (4-trimethylsiloxyphenyl)-	207
amin (TMSO-N∩N').....	207
5.4 Synthese der Molybdän(VI)-Vorstufen	208
5.4.1 Synthese von MoCl ₂ O ₂ (dme)	208
5.4.2 Synthese von MoCl ₂ [N-(2,6- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₃)] ₂ (dme)	208
5.4.3 Synthese von MoCl ₂ (N- <i>t</i> Bu) ₂ (dme).....	209
5.4.4 Synthese von MoCl ₂ [N-[2,6- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₃]]O(dme).....	209
5.4.5 Synthese von MoCl ₂ (N- <i>t</i> Bu)O(dme)	210
5.5 Komplexsynthesen.....	211
5.5.1 Synthese der Verbindung 1	211
5.5.2 Synthese der Verbindung 2	213
5.5.3 Synthese der Verbindung 3	214
5.5.4 Synthese der Verbindung 4	216
5.5.5 Synthese der Verbindung 5	218
5.5.6 Synthese der Verbindung 6	220
5.5.7 Synthese der Verbindung 7	221
5.5.8 Synthese der Verbindung 8	222
5.5.9 Synthese der Verbindung 9	223
5.5.10 Synthese der Verbindung 10	224
5.5.11 Synthese der Verbindung 11	225
5.5.12 Synthese der Verbindung 12	226
5.5.13 Synthese der Verbindung 13	227
5.5.14 Synthese der Verbindung 14	229
5.5.15 Synthese der Verbindung 15	231
5.5.16 Synthese der Verbindung 16	233
5.5.17 Synthese der Verbindung 17	235
5.5.18 Synthese der Verbindung 18	236
5.5.19 Synthese der Verbindung 19	237
5.5.20 Synthese der Verbindung 20	238
5.5.21 Synthese der Verbindung 21	239
5.5.22 Synthese der Verbindung 1 [*]	240
5.5.23 Synthese der Verbindung 2 [*]	241
5.5.24 Synthese der Verbindung 10 [*]	242
5.5.25 Synthese der Verbindung 11 [*]	243
5.5.26 Synthese der Verbindung 12 [*]	244

Inhalt

5.5.27 Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Sauerstoffatom-transferreaktion (OAT).....	245
5.6 Synthesen in heterogener Phase	246
5.6.1 Immobilisierung des Liganden HO–N∩N'	246
5.6.2 Synthese der Verbindung 1a	248
5.6.3 Synthese der Verbindung 3a	249
5.6.4 Synthese der Verbindung 3b	249
5.6.5 Synthese der Verbindung 3c	250
5.6.6 Synthese der Verbindung 3d	250
5.6.7 Synthese der Verbindung 10a	251
5.7 Sonstige Experimente in heterogener Phase	252
5.7.1 Messung der Molybdän-Aufnahme durch das Polymer.....	252
5.7.2 Abspaltung der Verbindung 3a vom Polymer	253
5.7.3 Katalytische Experimente mit 1a	254
5.7.3.1 Trimethylphosphan als Substrat	254
5.7.3.2 Dimethylphenylphosphan als Substrat	255
5.8 Sonstige Versuche	256
5.8.1 Versuche der Substitution der Phosphane in 3 und 4	256
5.8.1.1 Reaktion von 3 mit Wasser	256
5.8.1.2 Reaktion von 3 und 4 mit <i>tert</i> -Butylisonitril.....	257
5.8.1.3 Reaktion von 3 und 4 mit Propylensulfid.....	258
5.8.2 Synthese des ⁹⁵ MoCl ₂ O ₂ (dme).....	259
5.8.3 Versuchter OAT von 1 mit natürlichem Substrat.....	260
5.8.3.1 Synthese von Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydrogensulfit ^[106]	260
5.8.3.2 Umsetzung von 1 mit Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydrogensulfit	260
5.8.4 Versuch der Umsetzung von MoCl ₂ [N-(2,6- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₃)] mit dem	261
Liganden TMSO–N∩N'	261
6 Molekülverzeichnis	263
7 Anhang	266
8 Publikationsliste	292
9 Literaturverzeichnis.....	294
10 Dank	306

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	Kopplungskonstante (EPR) [G]
abs.	absolut
Ac	Acetyl
ber.	berechnet
Bu	Butyl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> Butyllithium
CH ₃ O–N∩N`	(1 <i>H</i> -Pyrrol-2-ylmethyl)-(4-methoxyphenyl)-amin
CEPT	coupled electron proton transfer – Gekoppelter Elektronen Protonen Transfer
COSY	Correlated spectroscopy (NMR)
Cp	Cyclopentadienyl
(Cp)*	Pentamethylcyclopentadienyl
CP-MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung (NMR) [ppm]
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4- <i>N,N'</i> -Dimethylaminopyridin
dme	1,2-Dimethoxyethan
DMS	Dimethylsulfid
DMSO(R)	Dimethylsulfoxid(Reduktase)
DVB	Divinylbenzen
EI	Electron impact (MS)

Abkürzungsverzeichnis

ESI	Electron spray ionization (MS)
E_p	Potential (CV) [V]
EPR	Electron paramagnetic resonance
ε	Molarer Extinktionskoeffizient [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
γ	gyromagnetisches Moment
g	g -Wert (EPR)
gef.	gefunden
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence
HO-N \cap N'	4-[(1 <i>H</i> -Pyrrol-2-ylmethyl)-amino]-phenol
HR	High resolution, hochaufgelöst (MS)
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
I	Kernspin
im.	Imino
IR	Infrarot-Spektroskopie (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit)
irr.	irreversibel
iso	isotrop
J	Kopplungskonstante (NMR) [Hz]
λ_{max}	Wellenlänge [nm]
LIFDI	Liquid injection field desorption ionization
LF	Ligandenfeld

Abkürzungsverzeichnis

LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
M ⁺	Molpeak, Peak des Molekülkations
Me	Methyl
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
MS	Massenspektrometrie
NAD(P)	Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-(Phosphat)
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy, Kernresonanz-Spektroskopie (s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, dvd – Dublett von Dublett, br – breit)
NOESY	<u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser and <u>E</u> xchange <u>S</u> pectroscopy
OAT	oxygen atom transfer - Sauerstoffatomtransfer
OPMe ₃	Trimethylphosphanoxid
P ₁ - <i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyliminotris(dimethylamino)phosphoran
P ₅ -F	Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]-phosphoniumfluorid
pd	Pseudodublett
Ph	Phenyl
PMe ₃	Trimethylphosphan
PPh ₃	Triphenylphosphan
<i>i</i> Pr	Isopropyl
PSO–N∩N′	an Polystyren gebundenes HO–N∩N′
pyrr.	Pyrrolato
Ref.	Referenz - Literaturstelle
RT	Raumtemperatur

Abkürzungsverzeichnis

SCE	saturated calomel electrode, gesättigte Kalomel-Elektrode
SO	Sulfitoxidase
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran
TOCSY	<u>T</u> otal <u>c</u> orrelated <u>s</u> pectroscopy
TMS	Trimethylsilyl
TMSO-NON'	(1 <i>H</i> -Pyrrol-2-ylmethylene)-(4-trimethylsilyloxyphenyl)- Amin
xs.	Excess - Überschuss

1 Einleitung

Natürlich vorkommendes Molybdän besteht aus sieben Isotopen, diese sind ^{92}Mo (14.84%), ^{94}Mo (9.25%), ^{95}Mo (15.92%), ^{96}Mo (16.86%), ^{97}Mo (9.55%), ^{98}Mo (24.13%), ^{100}Mo (9.63%). Dabei haben nur ^{95}Mo und ^{97}Mo (Anteil zusammen ungefähr 25%) mit $I = \frac{5}{2}$ einen von null verschiedenen Kernspin. Dies spielt bei NMR- und EPR-Experimenten von Molybdänverbindungen eine große Rolle. Da die gyromagnetischen Momente der beiden Isotope mit $\gamma = 1.743 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (^{95}Mo) und $\gamma = 1.780 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (^{97}Mo) nahezu identisch sind, können sie im Zuge der besagten Experimente als gleich angesehen werden.^[1]

Molybdän ist für Flora und Fauna essentiell, der Mensch enthält ungefähr 0.07 mg pro kg Körpergewicht und sollte täglich etwa 2 μg pro kg zu sich nehmen. Molybdän ist das zentrale Metall des Enzyms Nitrogenase^[2] und damit maßgeblich an der Stickstofffixierung durch Algen und Knöllchenbakterien (Symbiose mit Leguminosen) beteiligt. Ferner spielt Molybdän die entscheidende Rolle beim Abbau von Giftstoffen vielerlei Art, nämlich als zentrales Atom in vielen Enzymen, die sich wie erwähnt dem Abbau von potentiell cytotoxischen Stoffen widmen. Dies sind namentlich Verbindungen wie Sulfit (Sulfitoxidase) oder Xanthin (Xanthinoxidase), einem wichtigen Abbauprodukt im Proteinstoffwechsel. Wie der Name erahnen lässt, werden die Substrate dieser Enzyme oxidiert bzw. reduziert, d.h. es wird ein Sauerstoffatom übertragen. Das Spezielle an dieser Art von Enzymen ist, dass das zu übertragende Sauerstoffatom nicht aus Luftsauerstoff stammt, sondern aus Wasser. Das ist sinnvoll, erstens ist dadurch eine Unabhängigkeit von Luftsauerstoff gegeben und zweitens wird das Enzym nicht zusätzlichem Stress durch das Diradikal Sauerstoff ausgesetzt. Der Aufbau und die Wirkungsweise dieser Molybdän-Oxidoreduktasen wird im nächsten Kapitel beleuchtet.

Molybdän ist ein sehr prominentes Metall, trotz dass die Häufigkeit von Molybdän in der Erdkruste lediglich ein tausendstel Prozent beträgt und damit weit vom Anteil so wichtiger Metalle wie Eisen (4.7%) oder Magnesium (2.1%) entfernt ist. Das Entscheidende bei dieser Betrachtung ist jedoch nicht der absolute Wert, sondern die Bioverfügbarkeit. Diese ist bei Molybdän durchaus gegeben, wenn die gute Löslichkeit von sechswertigen Molybdän-Sauerstoff-Verbindungen in Wasser betrachtet wird. Hierbei lässt sich eine

Reihe von Spezies, in Abhängigkeit des pH-Wertes, beobachten: In alkalischer bis neutraler Lösung liegen Verbindungen des Aufbaus M_2MoO_4 (mit M gleich Na oder K) vor, also diskrete $[MoO_4]$ -Tetraeder. In saurer Lösung können diese unter Kondensation aggregieren. Die Produkte sind Polymolybdate, insbesondere Hepta-, Okta- und ein 36-kerniges Oligomolybdat.^[1] Aus Molybdat lassen sich durch Austausch von einem bis vier Sauerstoffatomen eine Vielzahl von Derivaten herstellen.^[3]

Technisch findet Molybdän und auch sein nächsthöheres Homologe Wolfram vielfache Verwendung bei der Legierung von Stählen. Es sind Verbindungen des Molybdäns bekannt, die als homogene Katalysatoren eine großtechnische Anwendung, insbesondere bei der Olefinmetathese gefunden haben.^[4]

Die häufigsten Verbindungen bildet Molybdän in den Oxidationsstufen IV, V und VI, wobei VI die stabilste ist. Sehr häufig kommen dabei sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden zum Einsatz. In der Natur bestimmen diese drei Oxidationsstufen die Chemie des Molybdäns. Dabei kann leicht zwischen Mo(IV), Mo(V) und Mo(VI) geschaltet werden, die Art der Liganden spielt bei der Potentialabstimmung eine große Rolle.

Es sind zudem Verbindungen des Molybdäns in den Oxidationsstufen 0, I, II und III bekannt.^[5]

2 Kenntnisstand

2.1 Oxidoreduktasen

In der Biochemie werden Enzyme in sechs Enzymklassen eingeteilt. Diese sind die Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Hydrolasen und Ligasen.^[6]

Die Oxidoreduktasen katalysieren Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen, wobei entweder Wasserstoff- oder Sauerstoffatome bzw. Elektronen von einem Substrat auf ein anderes übertragen werden. Die weitere Einteilung innerhalb der Oxidoreduktasen erfolgt dahingehend, an welchen funktionellen Gruppen die jeweiligen Enzyme agieren.

Es gibt in der Klasse der Oxidoreduktasen zahlreiche Enzyme, die in der Lage sind, ein oder mehrere Sauerstoffatome auf Substrate zu übertragen. Dabei werden sie unter verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt (Abbildung 2.1).

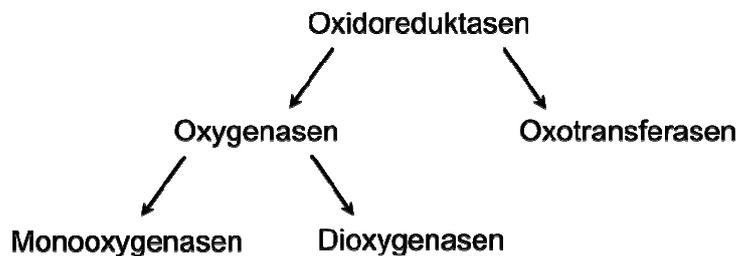
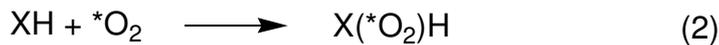
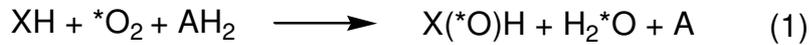


Abbildung 2.1: Einteilung der Oxidoreduktasen.

Bezüglich der Einteilung der Oxidoreduktasen ist die Unterscheidung möglich, woher der Sauerstoff bzw. die Sauerstoffatome stammen, die übertragen werden. Die Quellen können molekularer Sauerstoff^[7] sein oder aber Wasser.^[8,9] Oxygenasen nutzen molekularen Sauerstoff, sie können in aktiven Zentren Eisen^[10] und Kupfer^[11] als Zentralatom(e) aufweisen. Die Oxygenasen können wiederum eingeteilt werden in Mono- bzw. Dioxygenasen (Abbildung 2.1) und dies abhängig davon, ob ein Sauerstoffatom oder beide des molekularen Sauerstoffs übertragen werden bzw. beteiligt sind.^[12] Peroxidasen sind Häm-tragende Enzyme, die ebenfalls molekularen Sauerstoff als Quelle nutzen.^[13]

Enzyme, die Wasser als Sauerstoffquelle nutzen sind die molybdän- und wolframhaltigen Oxotransferasen (Abbildung 2.1).^[8,9,14,15]



Schema 2.1: XH = Substrat, AH₂ = Elektronendonor.

Dabei bleibt anzumerken, dass die Monooxygenasen einen zusätzlichen Elektronendonor zur Reduktion des zweiten Sauerstoffatoms des Sauerstoffs zu Wasser benötigen (Gleichung 1, Schema 2.1). Die Dioxygenasen sind darauf nicht angewiesen (Gleichung 2, Schema 2.1).

Die Monooxygenasen können wiederum in zwei Gruppen eingeteilt werden. Kommen die beiden Elektronen von externen Reduktionsmitteln wie NADH (Nicotinamiddinukleotid-reduziert), sind es externe Monooxygenasen. Wenn die Elektronen vom Substrat selbst stammen, liegt eine interne Monooxygenase vor.

Ähnlich verhält es sich bei den Dioxygenasen. Abhängig davon, ob die beiden Sauerstoffatome auf verschiedene Substrate oder auf ein und dasselbe Substrat übertragen werden, erfolgt die Kategorisierung in inter- bzw. intramolekulare Dioxygenasen.

Die Eisen-Monooxygenasen sind Häm-tragende eisenhaltige Enzyme, zu ihnen gehört z.B. das Cytochrom P450, das wohl wichtigste Oxidationsenzym in der Leber von Säugetieren.^[12]

Eisenhaltige Dioxygenasen enthalten kein Häm, dies sind z.B. Enzyme wie die Methanmonooxygenase, die Toluolmonooxygenase oder die Ribonukleotid-Reduktase.^[16] Als Strukturmotiv des aktiven Zentrums beinhalten diese drei Enzymklassen einen zweikernigen, mehrfach-verbrückten Eisenkomplex.^[16]

Kupferhaltige Monooxygenasen sind die Tyrosinase und die Dopamin-β-Monooxygenase.^[7] Ein Beispiel für eine Dioxygenase unter Beteiligung von Kupfer als Zentralion ist die Quercetinase, die in bestimmten Pilzen vorkommt.^[11]

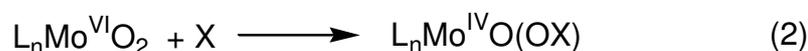
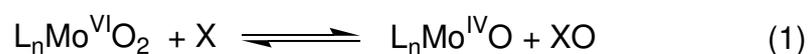
Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Vergleich der Oxidoreduktasen ist der katalytische primäre Sauerstofftransfer.^[17] Dieser bedeutet, dass während der Enzymkatalyse eine Oxido-Metall-Spezies (M=O) auftritt, die in der Lage ist, das Sauerstoffatom auf ein Substrat zu übertragen. Dabei wird jedoch nicht unterschieden, woher dieses Sauerstoffatom kommt.

Die meisten Enzyme, die den primären Sauerstofftransfer katalysieren, sind molybdänhaltige Enzyme, ausgenommen das Cytochrom P450, die Peroxidasen und einige Dioxygenasen.

2.2 Molybdänhaltige Oxotransferasen

2.2.1 Elementarreaktionen

2.2.1.1 OAT (oxygen atom transfer - Sauerstoffatom-Transfer)



Schema 2.2: Elementarreaktionen des Sufitoxidase-Typs.

Der Bereich der OAT-Elementarreaktionen der Katalyse durch molybdänhaltige Oxotransferasen ist sehr gut erforscht sowohl in der Praxis^[8,15,17-19] als auch in der Theorie.^[20-23] Dabei handelt es sich um einen konzertierten Zweielektronenprozess, bei dem ein Sauerstoffatom vom aktiven Zentrum auf ein Substrat oder von einem Substrat auf das aktive Zentrum übertragen wird (Schema 2.2, Gleichung 1). Bei der Sufitoxidase-Familie greift das Substrat X mit seinem freien Elektronenpaar (lone pair) ein antibindendes π^* -Orbital eines der beiden am Molybdän befindlichen Sauerstoffatome an. Dieser Angriff ist in allen Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dabei verlängert sich die Molybdän-Sauerstoff-Bindung und die bindende Wechselwirkung

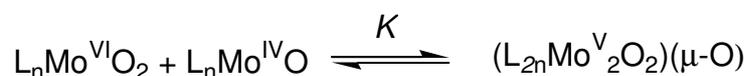
zwischen Substrat und dem Sauerstoffatom verstärkt sich.^[8] Der erste Übergangszustand ist damit erreicht und der eigentliche OAT beendet (Schema 2.2, Gleichung 2). Anschließend kann das Produkt XO dissoziieren und eine Monooxido-Mo(IV)-Spezies ausbilden (Schema 2.2, Gleichung 3). Das andere Sauerstoffatom nimmt während der Reaktion die Rolle eines Beobachter-Atoms („spectator atom“) ein.^[24] Der Reaktionsmechanismus ist in jedem Fall assoziativ, dies beweisen die stark negativen Reaktionsentropien.

Bei der DMSO-Reduktase-Familie^[8,9] greift dagegen eine Mo(IV)-Spezies mit ihrem im d_{xy} -Orbital befindlichen Elektronenpaar das antibindende π^* -Orbital eines am Substrat XO befindlichen Sauerstoffatoms an. Die Substrat-Sauerstoff-Bindung wird verlängert und die Mo–O-Bindung wird gebildet.



Schema 2.3: Katalytischer doppelter Sauerstofftransfer.

Erfolgt eine Zusammenfassung der beiden Gleichungen, d.h. die Betrachtung eines Systems, das entweder eine Oxido-Mo(IV)-Spezies oder eine Dioxido-Mo(VI)-Spezies enthält, und diesem wird ein zu oxidierendes und gleichzeitig ein zu reduzierendes Substrat angeboten, kommt es zu einem doppelten OAT-Zyklus (Schema 2.3). Dazu sind viele artifizielle Modellkomplexe in der Lage.^[17,19]



Schema 2.4: Komproportionierung zu einer zweikernigen sauerstoffverbrückten Mo(V)-Spezies.

Bei Modellkomplexen kann es zur Komproportionierung zwischen Mo(VI)- und Mo(IV)-Spezies kommen (Schema 2.4).^[25-28] Die Produkte dieser Reaktion sind Verbindungen, die sauerstoffverbrückte $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})]$ -Einheiten enthalten. Diese spielen biologisch jedoch keine Rolle, da sich in den Enzymen die Metallzentren durch die Proteinhülle nicht annähern können. Durch die Bildung solcher Spezies wird der artifizielle OAT stark

verlangsamt oder ganz verhindert, je nachdem wie groß die Gleichgewichtskonstante K (Schema 2.4) im jeweiligen Fall ist. Chemisch interessant sind diese mehrkernigen Verbindungen, da von Molybdän-Sauerstoff-Clustern bekannt ist, dass sie u.a. als flüssigkristalline Verbindungen und Nanoreaktoren Einzug in die Materialwissenschaften gehalten haben.^[29]

2.2.1.2 CEPT (coupled electron proton transfer - Gekoppelter Elektron-Proton-Transfer)

Die Regeneration des Molybdänkatalysators erfolgt bei allen molybdänhaltigen Oxotransferasen durch zwei gekoppelte Elektronen-Protonen-Transferreaktionen.^[8,19] Das bedeutet, abhängig von der Oxidationsstufe des Molybdäns (+IV oder +VI), dass in zwei hintereinander geschalteten Schritten jeweils ein Proton und ein Elektron übertragen werden. Die dabei auftretenden monomeren Mo(V)-Zwischenstufen sind paramagnetisch (d^1) und können bei allen Enzymfamilien mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[8] Woher die Elektronen bzw. Protonen stammen bzw. wohin sie übertragen werden, ist von Fall zu Fall sehr unterschiedlich. Meist verbindet eine Elektronentransferkette die oxidierende und reduzierende Spezies. Typische redoxaktive Spezies sind Häm-Verbindungen, wie die Cytochrome b und c, Nukleotidverbindungen (NAD(P)(H) bzw. FAD) und Eisen-Schwefel-Cluster. Diese befinden sich in der Nähe des aktiven Zentrums des Enzyms in speziellen Domänen. Bei allen Enzymen wird der gleiche Weg beschritten, von Mo(VI) über Mo(V) zu Mo(IV) bzw. in entgegengesetzter Richtung. Auf die einzelnen Enzymfamilien und der Struktur der aktiven Zentren wird später eingegangen.

Wichtige Analysemethoden für die molybdänhaltigen Oxotransferasen und deren Modelle sind XAS^[30,31], EXAFS^[32], Cyclovoltammetrie^[33], EPR-Spektroskopie^[34], NMR-Spektroskopie^[35], CD-Spektroskopie, die Schwingungsspektroskopie (da Mo–O-Schwingungen recht charakteristisch sind)^[36], die UV/Vis-Spektroskopie^[8] und die Kristallstrukturanalyse.^[37-42]

2.2.2 EPR-Spektroskopie

2.2.2.1 Allgemeines

Bei der EPR-Spektroskopie handelt es sich um eine Methode zum Nachweis von Verbindungen, die ungepaarte Elektronen besitzen.^[43,44] Dies können organische Radikale oder aber Übergangsmetallkomplexe sein. Die EPR-Spektroskopie ist analog der NMR-Spektroskopie (für diamagnetische Verbindungen) zu betrachten. Da sie jedoch im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie nicht den Kernspin, sondern den Spin ungepaarter Elektronen zum Nachweis nutzt, ist sie wesentlich empfindlicher (etwa um den Faktor 10^3). Durch die größere Linienbreite der Spektren wird bei der EPR-Spektroskopie in den allermeisten Fällen die erste Ableitung des Originalspektrums abgebildet bzw. ausgewertet. Es handelt sich also um eine Derivativmethode in der Analytik.

Das Elektron besitzt einen Spin m_S (Eigendrehimpuls), dessen entartete Energieniveaus in einem angelegten Magnetfeld aufspalten (Zeeman-Effekt). Die zur Erfüllung der Resonanzbedingung (Gleichung 1, Schema 2.5) benötigte Energie bei einem 0.3 T starken Magnetfeld liegt im Bereich der Mikrowellenstrahlung (X-Band ~ 9 GHz). Dabei ist der g -Faktor (oder *Lande*-Faktor) die stoffspezifische Größe des jeweiligen Radikals, vergleichbar mit der chemischen Verschiebung bei der NMR-Spektroskopie. Er ist für ungepaarte Elektronen in organischen Radikalen definiert als $g_e = 2.0023$.

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B \quad (g = g\text{-Faktor}, \mu_B = \text{Bohrsches Magneton}, B = \text{Magnetfeld}) \quad (1)$$

$$h\nu = g \mu_B (B - A m_S) \quad (A = \text{Hyperfinekopplungskonstante}, m_S = \pm 1/2) \text{ Gleichung} \quad (2)$$

Schema 2.5: Resonanzbedingung in der EPR-Spektroskopie.

Durch magnetische Wechselwirkung des Elektronenspins mit Atomkernen, die ebenfalls einen Spin besitzen, entstehen sichtbare Kopplungen. Die Resonanzbedingung wird dann um diesen Kopplungsterm erweitert (Gleichung 2, Schema 2.5). So können anwesende Atome mit einem Kernspin $I \neq 0$ nachgewiesen werden. An dieser Stelle wird unterschieden, ob sich das Elektron an dem koppelnden Kern befindet (Hyperfinekopplung) oder ob der Kern sich in der Nähe befindet (Superhyperfinekopplung). Mathematisch gesehen handelt es sich bei der

(Super)Hyperfeinkopplungskonstanten und dem g -Wert um Tensoren, d.h. sie sind richtungsabhängige Größen. Diese Anisotropie bedeutet, dass g und A drei Hauptwerte besitzen (für alle drei Raumrichtungen)

2.2.2.2 EPR-Spektroskopie von Übergangsmetallkomplexen

Bei Übergangsmetallkomplexen kann der g -Wert durch die Spin-Bahn-Kopplung mitunter stark von g_e differieren. Diese ist die magnetische Wechselwirkung zwischen der Bahnbewegung (durch den Drehimpuls L charakterisiert) und dem Spin m_S des Elektrons (Schema 2.6). Die Relativbewegung von Kern und Elektron erzeugt am Ort des Elektrons ein zusätzliches lokales Magnetfeld, das abhängig von der Kernladung ist.

$$\Delta E = \lambda h c L m_S \quad (\lambda = \xi/2m_S, \xi = \text{Spin-Bahn-Kopplungskonstante})$$

Schema 2.6: Energiekorrektur durch die Spin-Bahn-Kopplung.

Befindet sich das Elektron in der Nähe oder direkt an einem schweren Atom (z.B. an einem Übergangsmetall) ist die Spin-Bahn-Kopplung die entscheidende Größe für den g -Wert. Da die Orientierung der d-Orbitale von Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes (LF) bestimmt werden, enthalten die g -Werte außer der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten auch die Energiedifferenzen zwischen dem Bahngrundzustand und den anderen d-Niveaus (Schema 2.7). So ist es möglich, durch Ermittlung der g -Werte die Energien der d-d-Übergänge quantitativ abzuschätzen.

$$g = g_e \pm (n_i \lambda) / \Delta_i \quad (g_e = g\text{-Wert des freien Elektrons, } i = x,y,z; \text{ +/- Orbital besetzt/unbesetzt; } n_i = \text{Wichtung der „Rotation“; } \lambda = \xi/2m_S, \Delta_i = \text{Energie des d-d-Übergangs})$$

Schema 2.7: Formel zur quantitative Berechnung des g -Wertes.

Da die zur Erlangung der Resonanzbedingung benötigte Energie der klassischer Rotationsniveaus entspricht, wird bei vereinfachten Erklärungen der EPR-Spektroskopie von Übergangsmetallkomplexen davon gesprochen, dass die Orbitale, in denen sich die ungepaarten Elektronen befinden, rotieren. Die Richtung ihrer Rotation ist davon

abhängig, welche Geometrie des LF bzw. Struktur der Verbindung vorliegt. „Rotiert“ das Orbital, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, in ein leeres Orbital, wird ein dem lokalen Magnetfeld entgegengesetztes erzeugt, wodurch folgt: $g < g_e$. Bei „Rotation“ in ein besetztes Orbital wird ein dem lokalen Magnetfeld paralleles erzeugt ($g > g_e$).

Bei hoher Symmetrie sind die Werte des g -Tensors in alle Raumrichtungen gleich, d.h. $g_x = g_y = g_z$, es wird von einer Substanz mit kubischem LF oder einer isotropen Verbindung gesprochen. Sind zwei Komponenten des g -Tensors gleich, handelt es sich um ein axiales LF, sind alle g -Werte voneinander verschieden, um eine Substanz mit rhombischem LF. Beim Messen einer flüssigen Lösung einer Probe werden aufgrund der Molekülrotation alle anisotropen Anteile herausgemittelt, d.h. es erscheint ein Signal mit einem g -Wert, der dem Mittel aller vorhandenen Werte des g -Tensors entspricht.

2.2.2.3 EPR-Spektroskopie einkerniger Mo(V)-Verbindungen

Bei einkernigen oktaedrischen Mo(V)-Komplexen mit erniedrigter Symmetrie ist das Niveau (Bahngrundzustand), in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, das d_{xy} -Orbital. Dieses kann in die energetisch nächsthöhergelegenen Orbitale „rotieren“. Da es sich hier um den d^1 -Fall handelt, wird gemäß Schema 2.7 der erwartete g -Wert kleiner als g_e .

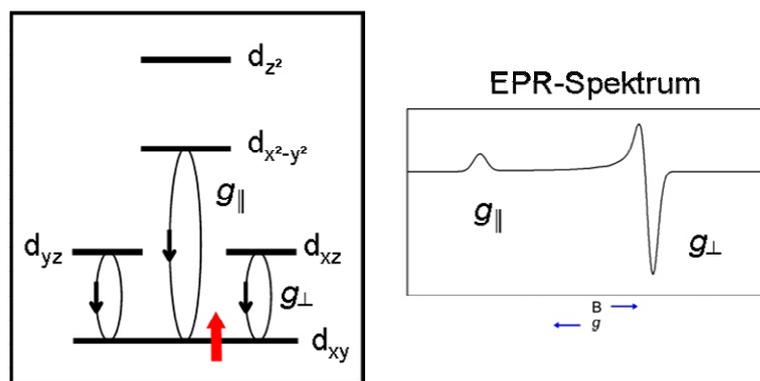


Abbildung 2.2: Axiales Ligandenfeld für den d^1 -Fall (links) und dessen anisotropes EPR-Spektrum (rechts).

Beim Messen einer gefrorenen Lösung einer Verbindung mit einem axialen LF „rotiert“ d_{xy} in die entarteten Orbitale d_{yz}/d_{xz} und in das höherenergetische $d_{x^2-y^2}$ (Abbildung 2.2). Im dazugehörigen EPR-Spektrum sind zwei Signale zu erkennen, eines bei kleinerem

Magnetfeld mit einem größeren g -Wert (g_{\parallel}) und das andere mit der doppelten Intensität bei größerem Magnetfeld und kleinerem g -Wert (g_{\perp}).

Besitzt die zu analysierende Substanz eine lokale rhombische Symmetrie, so ist in seinem LF jede Entartung aufgehoben, d_{xy} „rotiert“ in das d_{xz} -Orbital (mit g_3), das d_{yz} -Orbital (mit g_2) und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (mit g_1). Im EPR-Spektrum sind folglich drei Signale zu erkennen (Abbildung 2.3).

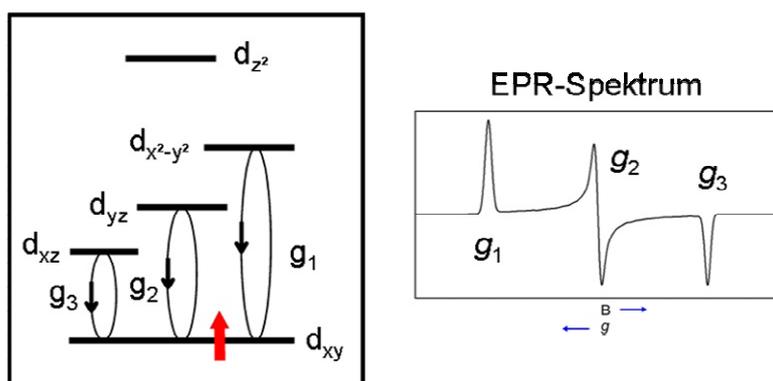


Abbildung 2.3: Rhombisches Ligandenfeld für den d^1 -Fall (links) und dessen anisotropes EPR-Spektrum (rechts).

In den EPR-Spektren von Mo(V)-Komplexen wird das Hauptsignal von den Molybdänisotopen mit $I = 0$ verursacht. Dies sind ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo mit einem Gesamtanteil von ca. 75%. Weiterhin sind in natürlich isotopenverteiltem Molybdän die Isotope ^{95}Mo und ^{97}Mo vorhanden. Diese besitzen einen Kernspin $I = \frac{5}{2}$ und einen Anteil von ca. 25%, wodurch eine Hyperfeinkopplung eintritt und das daraus resultierende isotrope Signal nach $2I+1$ in sechs Linien (Satelliten) aufspaltet, die sich auf beide Seiten des Hauptsignals verteilen (Abbildung 2.4).

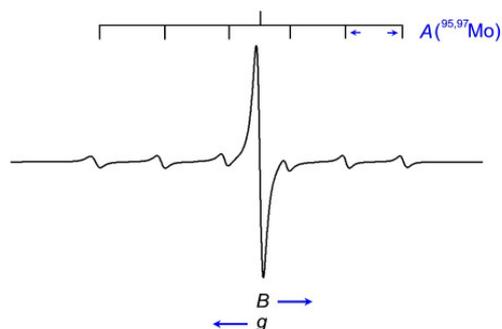


Abbildung 2.4: Ideales isotropes EPR-Spektrum einer einkernigen Mo(V)-Verbindung.

2.2.3 Enzymklassen molybdänhaltiger Oxotransferasen

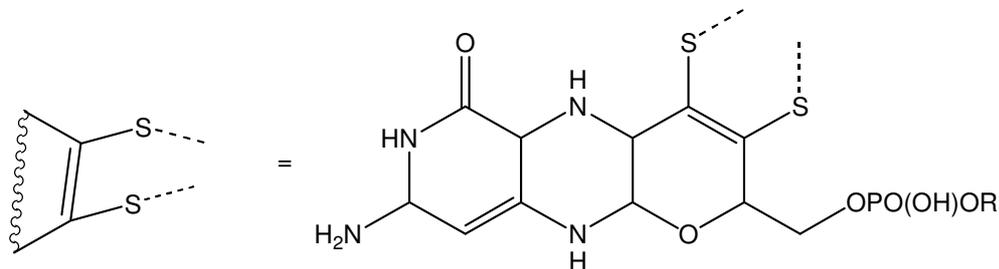


Abbildung 2.5: Molybdopterin-Ligand (R = H oder Nukleotid).

Die molybdänhaltigen Oxotransferasen sind in drei Familien eingeteilt, die DMSO-Reduktase, Xanthin-Oxidase und die Sulfitoxidase.^[8,19] Was diese Familien verbindet, ist das Auftreten des Dithiolenliganden Molybdopterin (Abbildung 2.5), der bei allen Familien mindestens einmal ein Molybdänion koordiniert. Dabei kann es Unterschiede bei dem Rest R geben. Es sind DMSO-Reduktasen bekannt, die dort ein Guanin-Dinukleotid tragen. Die Zuordnungen innerhalb der Familien wurden durch Aminosäuresequenz-Homologien erforscht, so sind die Aminosäuresequenzen der Enzyme in einer Familie zu 25% identisch und zu 60 – 70% ähnlich.^[8,19] Basierend auf dieser Grundlage lassen sich auch neu gefundene Enzyme direkt den einzelnen Familien zuordnen. Werden die Strukturen (Proteinstruktur und Struktur des aktiven Zentrums) der einzelnen Enzymfamilien beobachtet, ist evident, dass es erstens kein Urenzym gegeben haben kann, aus dem sich alle anderen molybdopterintragenden Enzyme herausgebildet haben. Dafür sind die Polypeptidanordnungen einzelner Enzyme teilweise unterschiedlich. Zweitens bestehen alle Enzyme aus mindestens drei strukturellen Domänen und die verschiedenen Mitglieder einer Enzymfamilie unterscheiden sich durch die Gesamtanzahl der Domänen. Drittens ist bei allen Enzymen das aktive Zentrum tief in der Proteinstruktur verborgen und für das Substrat nur durch Kanäle oder Trichter erreichbar. Ein Beispiel hierfür befindet sich in Abbildung 2.6. Dort ist die Kristallstruktur der Xanthinoxidase aus Kuhmilch dargestellt.^[38]

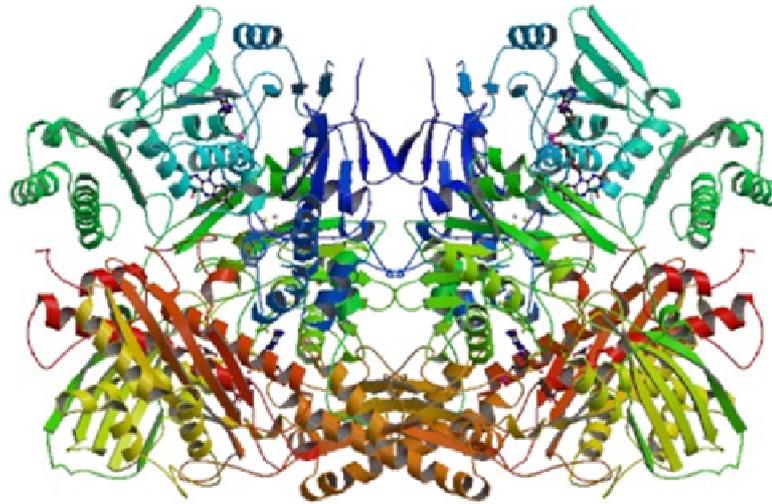


Abbildung 2.6: Kristallstruktur der Xanthinoxidase aus Kuhmilch.

Der Molybdopterinligand ermöglicht erstens durch seine Chelatfunktion eine gewisse Stabilität, zweitens vermittelt er offenbar den Elektronentransfer zu anderen redoxaktiven Zentren und drittens reguliert er das Redoxpotential des Molybdänzentrums.^[45] Es ist aus den strukturellen Daten von einzelnen Enzymen ersichtlich, dass der Ligand bei einem Elektronentransfer direkt beteiligt ist (außer bei der Sulfitoxidase), d.h. bei der Oxidation des Metallzentrums kann anschließend der Ligand oxidiert werden und so den Elektronenabtransport einleiten oder zumindest unterstützen. Das Redoxpotential wird moduliert, indem sich die Koordinationsumgebung des Molybdäns bei einem Redoxvorgang konformativ ändert, z.B. wird der S–S-Abstand der Dithioleneinheit und der S–Mo–S-Bindungswinkel bei der Reduktion des Enzyms größer.⁸¹ An der Struktur des Gesamtliganden ist zu erkennen, dass er an einer Vielzahl von Stellen zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist. So kann er über diese Bindungen in das Proteingerüst eingeklinkt werden, und bei einer Zerstörung des aktiven Zentrums muss nur der Ligand entfernt und durch einen neuen ersetzt werden. Dies spart Ressourcen, da eine Erneuerung des aktiven Zentrums durch die Aggressivität der von molybdänhaltigen Oxotransferasen umgesetzten Stoffe, ständig möglich sein muss.

2.2.3.1 Sulfitoxidase und assimilatorische Nitratreduktase

Sulfitoxidase

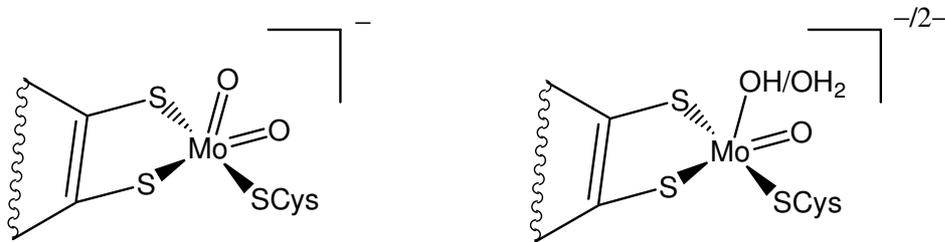


Abbildung 2.7: Aktive Zentren der Sulfitoxidase und der assimilatorischen Nitratreduktase (links: Mo(VI)-Form, rechts: Mo(IV)-Form).

Bei der Sulfitoxidase befinden sich ein Molekül des Molybdopterinliganden, zwei Oxidoliganden und ein Cysteinatrest in der Koordinationssphäre des Molybdäns (Abbildung 2.7). Diese Koordinationsumgebung konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 2.8).^[39]

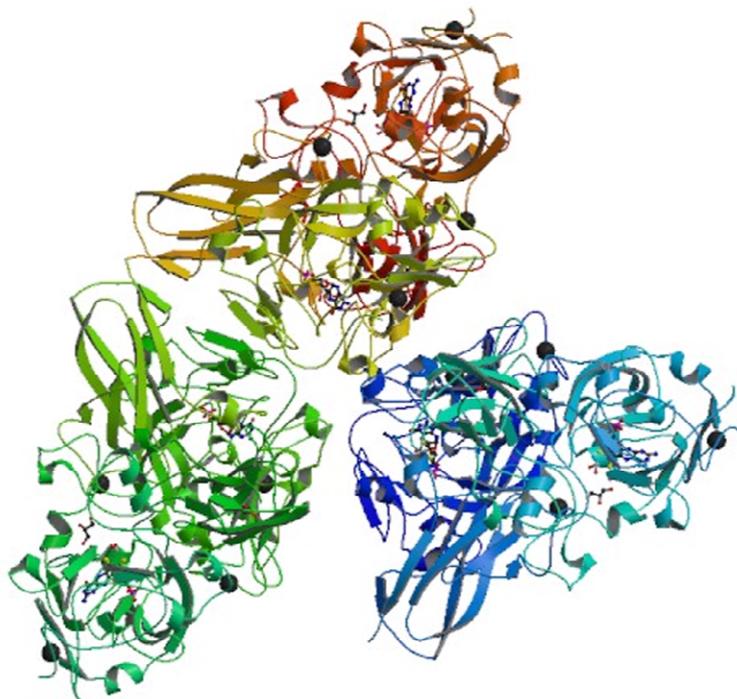


Abbildung 2.8: Kristallstruktur der Sulfitoxidase aus Pflanzen.



Schema 2.8: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der Sulfitoxidasen.

Die Sulfitoxidase^[8,9,32] katalysiert die Reaktion von Sulfit zu Sulfat (Schema 2.8). Dabei werden zwei Äquivalente der oxidierten Form von Cytochrom c reduziert. Da Sulfit ein cytotoxischer Stoff ist, stellt die Sulfitoxidase ein wichtiges Entgiftungsenzym dar. Ein Mangel an Sulfitoxidase kann neurologische Schäden bis hin zum Tod hervorrufen. Die Sulfitoxidase ist auch am oxidativen Abbau von schwefelhaltigen Aminosäuren, wie Cystein und Methionin, beteiligt.^[8]

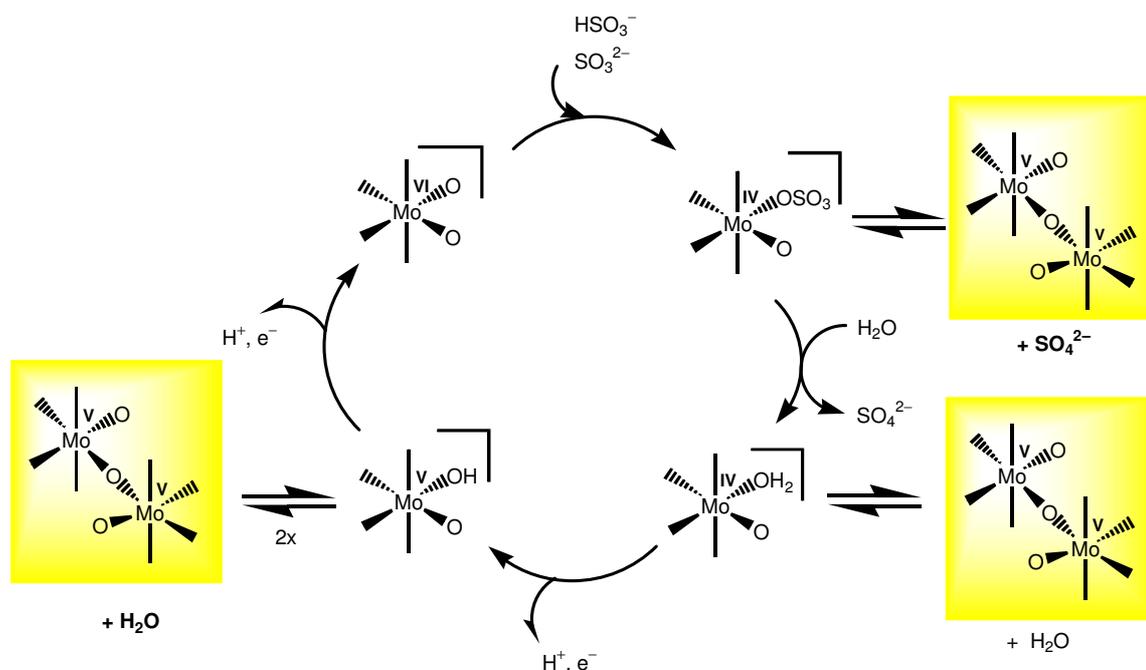


Abbildung 2.9: Postulierter minimaler Katalysezyklus einer Sulfitoxidase.

Ausgehend von einer Dioxido-Mo(VI)-Spezies greift das Substrat (Sulfit) eines der beiden Sauerstoffatome an, dabei findet der OAT statt. Hierbei handelt es sich um eine Zweielektronenreaktion, bei der das Substrat oxidiert (Sulfit zu Sulfat) und das Molybdän (VI) zum Molybdän (IV) reduziert wird. Anschließend wird das gebundene Produkt gegen ein Molekül Wasser substituiert und dieses dann in zwei gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer-Reaktionen (CEPT) über eine oder mehrere paramagnetische Mo(V)-

Zwischenstufen zum Dioxido-Molybdän(VI)-Ausgangsstoff umgesetzt. Die in Abbildung 2.9 gelb hinterlegten Moleküle zeigen, an welchen Stellen des Zyklus das Auftreten von sauerstoffverbrückten $[O=Mo-O-Mo=O]^{4+}$ -Spezies prinzipiell möglich wäre. Diese können sich bilden, wenn eine Mo(IV)-Verbindung mit der noch vorhandenen Dioxido-Mo(VI)-Spezies komproportioniert. Ferner ist es möglich, dass zwei Moleküle einer Hydroxo-Mo(V)-Spezies kondensieren. Zweikernige Mo-Spezies spielen jedoch in enzymatischen Systemen keine Rolle, da eine Aggregation aufgrund der Proteinhülle des Enzyms nicht möglich ist.

Wie bereits erwähnt, ist der Bereich des OAT mit Hilfe von Modellkomplexen intensiv erforscht worden: Nahezu jeder bisher synthetisierte Modellkomplex ist in der Lage, OAT-Reaktionen durchzuführen. Jedoch besteht großer Bedarf, den Bereich der CEPT-Reaktionen besser zu erforschen. Ein Problem, das der hier vorgestellte postulierte minimale Katalysezyklus aufweist, besteht in der Erklärung, warum in biologischen Systemen mitunter eine Vielzahl an verschiedenen paramagnetischen Mo(V)-Spezies auftritt (Abbildung 2.10).^[46] Anhand von EXAFS und EPR-Daten ist versucht worden, die möglichen Strukturen der verschiedenen Mo(V)-Spezies in Molybdoenzymen aufzuklären.^[32]

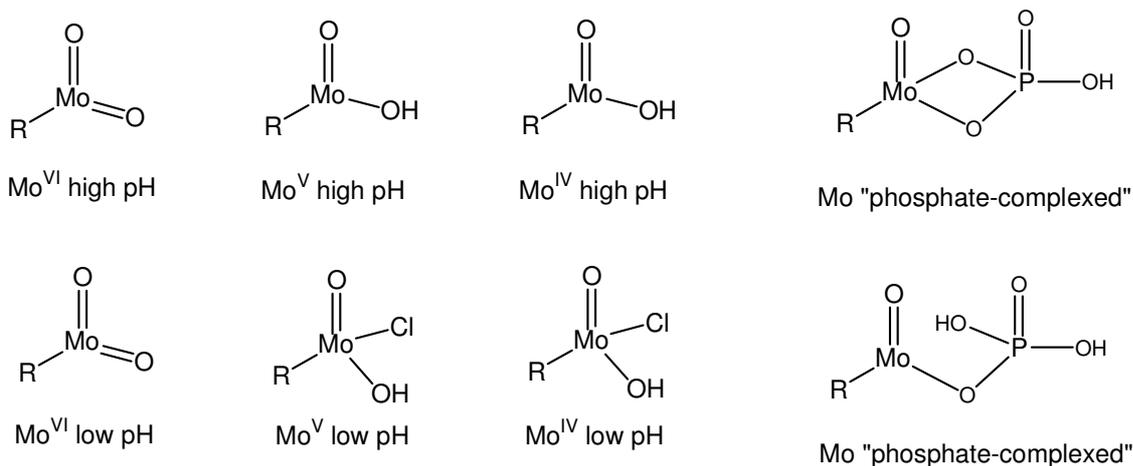


Abbildung 2.10: Minimale Strukturen der „high- und „low-pH“ Formen des aktiven Zentrums der Sulfitoxidase in den Oxidationsstufen VI, V und IV und der „phosphate-complexed“ Form.

Auf der Grundlage der Bedingungen, unter denen sie hergestellt wurden, sind die am häufigsten auftretenden Spezies in eine „high-pH“- , eine „low-pH“- und in eine

„phosphate-complexed“-Form (Phosphat stammt aus dem verwendeten Puffer) eingeteilt worden (Abbildung 2.10). Im Falle der „high-pH“-Form (bei pH = 9.0) soll es sich um eine Hydroxo-Form handeln, bei der „low-pH“-Form (bei pH = 6.0) war Chlorid in der Koordinationssphäre des Molybdäns nachweisbar.^[47] Bei der „phosphate-complexed“-Form kann Phosphat als ein oder zweizähliger Ligand koordiniert sein (Abbildung 2.10).^[48] Weitere mögliche Mo(V)-Spezies könnten produkt- oder auch substratgebundene Verbindungen sein.

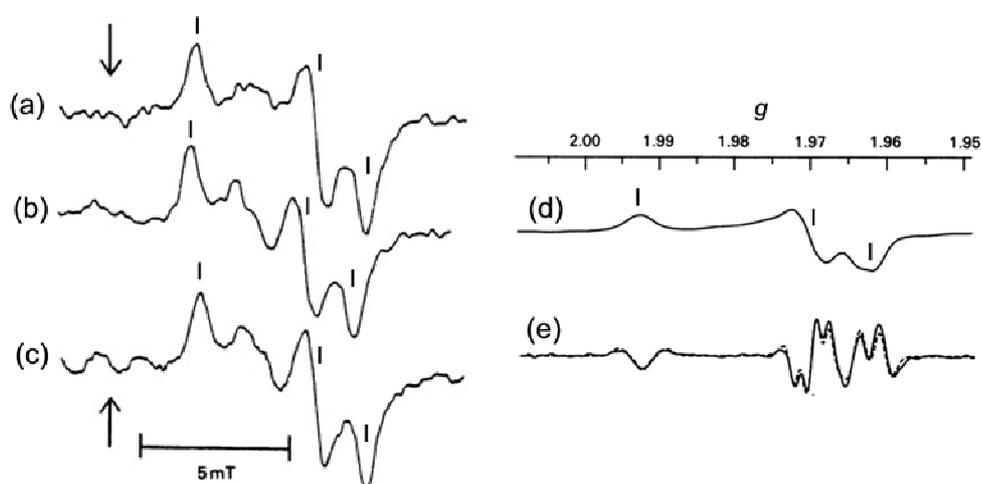


Abbildung 2.11: EPR-Spektren der Sulfitoxidase: links bei verschiedenen pH-Werten und Chloridkonzentrationen aufgenommen bei 295 K, der Pfeil zeigt $g = 2.0023$, pH Werte (bei 20-25 °C) und Konzentrationen an NaCl waren: (a) 6.55, 0.1-1.0 mM, (b) 6.72, 10 mM, (c) 7.60, 100 mM, rechts: phosphate-complexed-Form, (d): ursprüngliches Derivativspektrum, (e): 2. Ableitung.

In Abbildung 2.11 sind im linken Teil die EPR-Spektren der Sulfitoxidase bei verschiedenen pH-Werten und Chloridkonzentrationen gezeigt. Dabei handelt es sich um Spektren von aktiven Zentren mit lokaler rhombischer Symmetrie, d.h. der g -Tensor ist in drei Werte aufgespalten. Auf den ersten Blick ähneln sich die anisotropen Spektren stark, bei genauerer Betrachtung ist jedoch erkennbar, dass sie sich im Bereich von g_2 und g_3 stark unterscheiden. Interessanter erscheinen die Spektren auf der rechten Seite von Abbildung 2.11: Diese zeigen im oberen Teil das EPR-Spektrum der „phosphate-complexed“-Form der Sulfitoxidase, wiederum ist die lokale Symmetrie des aktiven Zentrums von rhombischer Natur. Dabei handelt es sich um ein Spektrum mit stark

verbreiterten Signalen. Um dieses aufzulösen, wurde vom Ursprungsspektrum die zweite Ableitung gebildet und so war die Kopplung des freien Elektrons zum Phosphoratom des gebundenen Phosphates mit Kopplungskonstanten $A(^{31}\text{P}) = 7 - 10 \text{ G}$ zu erkennen. Da diese über zwei Bindungen erfolgt und demzufolge relativ schwach ist kann sie im Derivativspektrum nur erahnt werden.

Assimilatorische Nitratreduktase



Schema 2.9: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der Nitratreduktasen.

Die assimilatorische Nitratreduktase katalysiert die Reaktion von Nitrat zu Nitrit in Pflanzen (Schema 2.9), was einen wichtigen Baustein bei der Umwandlung von Stickstoff zu Ammoniumverbindungen und der damit verbundenen Bioverfügbarkeit des Stickstoffs darstellt. NAD(P)H fungiert hier als Zwei-Elektronen- und Ein-Protonendonator.^[8]

2.2.3.2 DMSO-Reduktase-Familie

DMSO-Reduktase

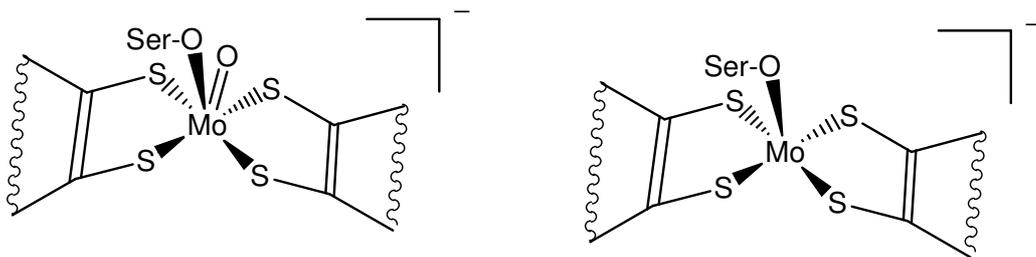
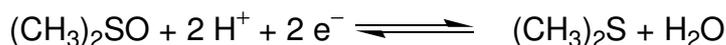


Abbildung 2.12: Aktive Zentren der DMSO-Reduktase (links: Mo(VI)-Form, rechts: Mo(IV)-Form).



Schema 2.10: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der DMSO-Reduktase.

Die DMSO-Reduktase ist ein Enzym, das hauptsächlich bei wasserbewohnenden Bakterien auftritt. Es katalysiert die Reduktion von DMSO zu Dimethylsulfid (Schema 2.10). Auch ist die DMSO-Reduktase kein spezifisches Enzym, sondern in der Lage, eine ganze Reihe von Dialkyl- bzw. Diarylsulfoxiden zu desoxygenieren.^[15]

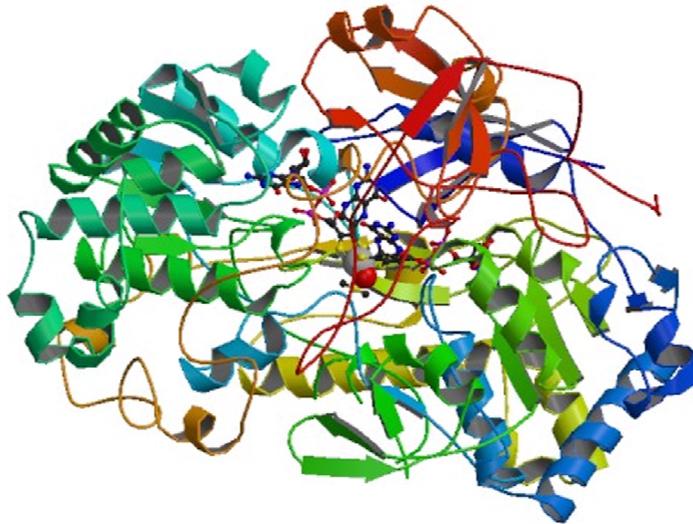
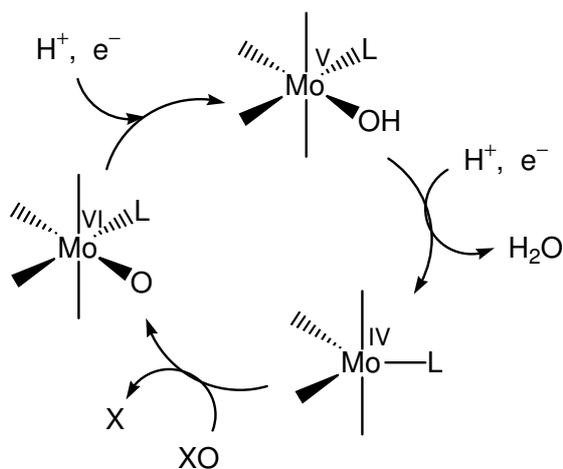


Abbildung 2.13: Kristallstruktur der DMSO-Reduktase.

Der entscheidende Unterschied zwischen der DMSO-Reduktase^[49] und der Sulfitoxidase ist die Koordination des Molybdänzentrums durch zwei Molybdopterinliganden (Abbildung 2.12). Dies konnte durch Kristallstrukturdaten belegt werden (Abbildung 2.13).^[40,41] Weiterhin befinden sich ein Sauerstoffatom und ein Serinatoligand am Molybdän. Während der Enzymreaktion treten keine Dioxido-Molybdän-Spezies auf, sondern die aktiven Spezies sind Monooxy- bzw. Desoxyformen. Wie XAS-Studien belegen, verfügt die Mo(VI)-Form über eine verzerrt trigonal prismatische Koordinationsgeometrie.^[8]



Schema 2.11: Postulierter minimaler Katalysezyklus einer DMSO-Reduktase (XO = DMSO, L = Serinat).

Zu Beginn der Katalyse (Schema 2.11) wird das Sauerstoffatom der Oxido-Mo(VI)-Spezies in zwei CEPT-Schritten über eine Mo(V)-Verbindung unter Dissoziation von Wasser zur Desoxy-Mo(IV)-Spezies umgesetzt. Anschließend erfolgt der OAT von DMSO auf das Molybdänzentrum. Die Produkte des letzten Schrittes sind das reduzierte Substrat und die Ausgangs-Molybdän(VI)-Spezies.^[8] Über die einzelnen Schritte ist noch sehr wenig bekannt. Vergleiche mit Daten der SO-Familie führen zu der Annahme, dass die hauptsächlich auftretende EPR-aktive Mo(V)-Form ein Sauerstoffatom trägt, welches jedoch nicht protoniert ist. Darüber hinaus sind auch Hydroxo-Oxido-Mo(V)-Spezies nachgewiesen worden. Es wird vermutet, dass bei diesen Spezies ein Arm eines Dithiolenliganden dissoziiert ist, und die vakante Koordinationsstelle durch einen Hydroxoliganden besetzt ist. Auch wurden mittels XAS weitere „low-pH“- bzw. „high-pH“-Formen postuliert, die auf eine beachtliche Mo(V)-Speziesvielfalt hinweisen.

Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass dem Prinzip des „entatischen Zustands“^[50,51] bei der Katalyse der molybdänhaltigen Oxotransferasen eine große Bedeutung zukommt. Dabei wird die Struktur des aktiven Zentrums durch die in die Proteinumgebung eingebetteten Molybdopterinliganden präorganisiert, so dass sie der Struktur des Übergangszustands stark ähnelt. Dadurch wird die Aktivierungsenergie der Reaktion herabgesetzt.

Einige Strukturen, die mittels Kristallstruktur nachgewiesen wurden, konnten auf theoretischem Wege nachvollzogen werden.^[52]

Dissimilatorische Nitratreduktase

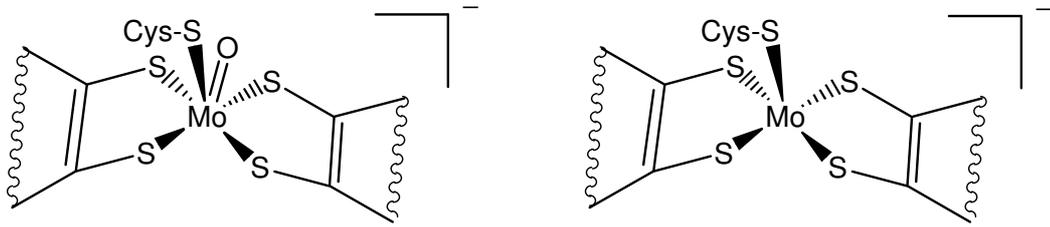


Abbildung 2.14: Aktive Zentren der dissimilatorischen Nitratreduktase (links: Mo(VI)-Form, rechts: Mo(IV)-Form).

Das aktive Zentrum der dissimilatorischen Nitratreduktase unterscheidet sich von dem der Xanthinoxidase nur dadurch, dass der Serinatoligand durch einen Cysteinatoliganden ausgetauscht ist (Abbildung 2.14).^[53] Die dissimilatorische Nitratreduktase hat die gleiche Wirkungsweise wie die assimilatorische, ist jedoch bei Prozessen der Dissimilation (Atmung) beteiligt.

Formiat-Dehydrogenase

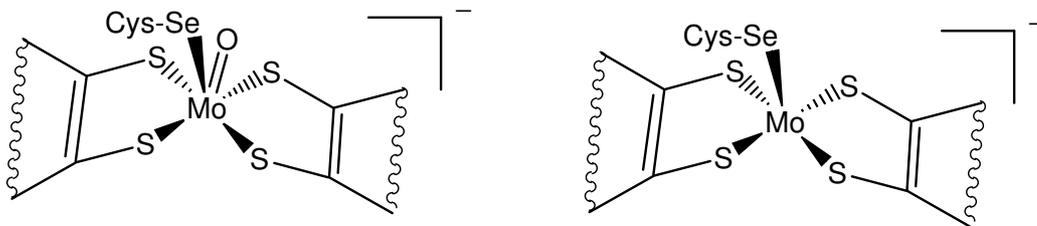


Abbildung 2.15: Aktive Zentren der Formiat-Dehydrogenase (links: Mo(VI)-Form, rechts: Mo(IV)-Form).

Im aktiven Zentrum der Formiat-Dehydrogenase befindet sich statt des Serinato- der Xanthinoxidase ein Selenocysteinatoligand (Abbildung 2.15).^[54]



Schema 2.12: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der Formiat-Dehydrogenase.

Die Formiat-Dehydrogenase katalysiert die Reaktion von Formiat zu Hydrogencarbonat, (Schema 2.12). Die bei der Reaktion frei werdenden Elektronen werden von einem in der Nähe befindlichen FeS-Cluster aufgenommen.^[55]

Zur Familie der DMSO-Reduktase gehören u.a. Enzyme wie die Polysulfid-Reduktase und die Arsenit-Oxidase^[56], deren Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte (Abbildung 2.16).^[57]

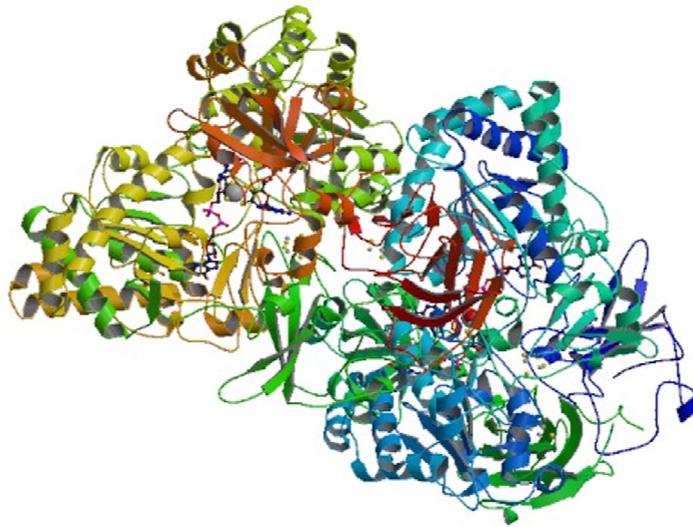


Abbildung 2.16: Kristallstruktur der Arsenit-Oxidase aus *Alcaligenes faecalis*.

2.2.3.3 Xanthinoxidase-Familie

Xanthinoxidase

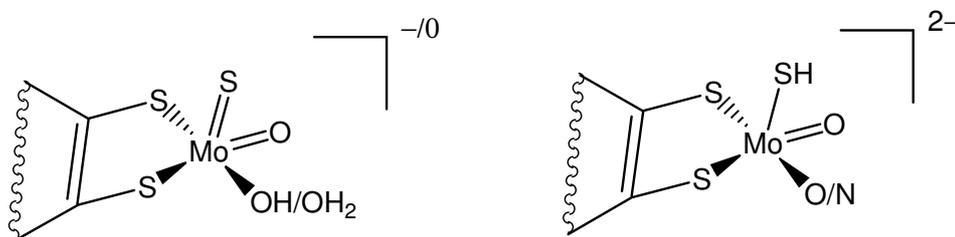
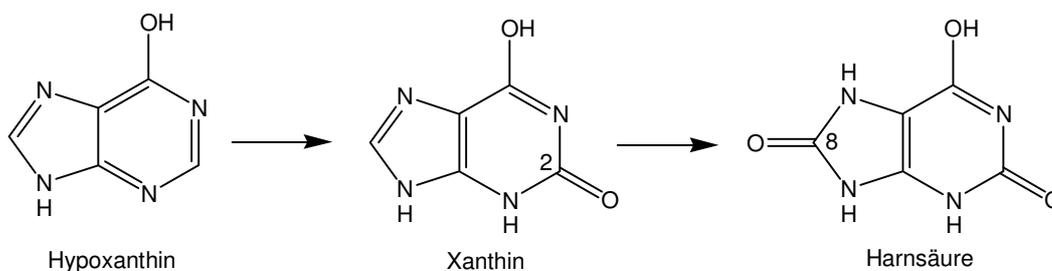
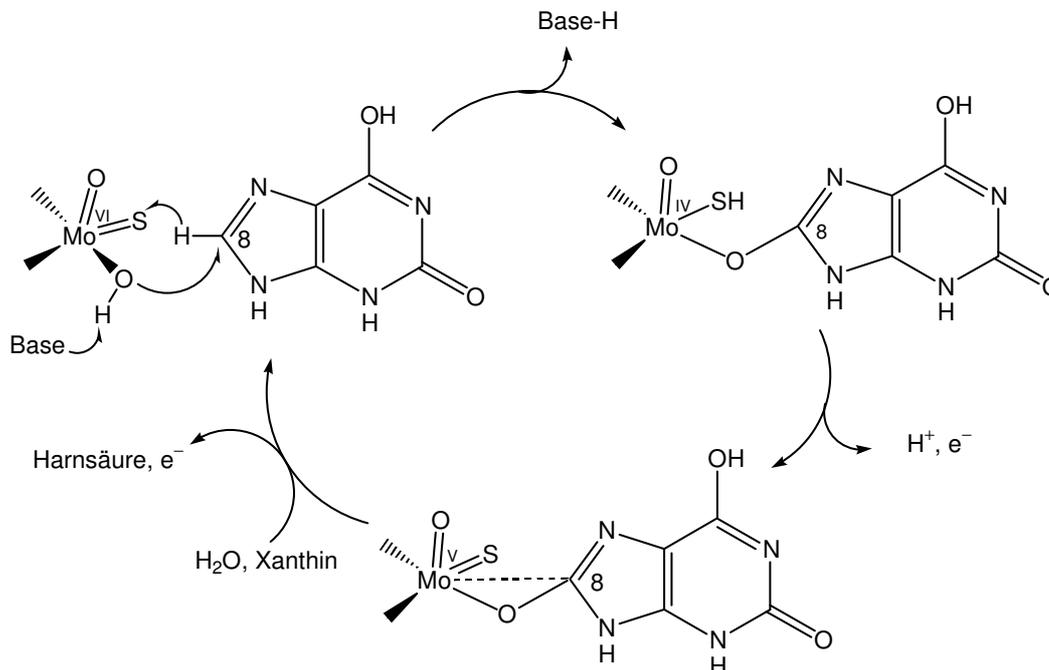


Abbildung 2.17: Aktive Zentren der Xanthinoxidase bzw. der Aldehydoxidoreduktase (links: Mo(VI)-Form, rechts: Mo(IV)-Form).



Schema 2.13: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der Xanthinoxidase.

Die Xanthinoxidase ist ein wichtiges Enzym beim Abbau der Purinbasen bei Reptilien, Vögeln und Hominiden.^[8] Im aktiven Zentrum der Xanthinoxidase bzw. der Aldehydoxidoreduktase befindet sich neben einem Äquivalent des Molybdopterinliganden ein Oxido-, ein Sulfido- und ein Hydroxo- bzw. Aqualigand (Abbildung 2.17). Sie katalysiert die Reaktion von Hypoxanthin zu Xanthin und in einem weiteren Schritt zu Harnsäure (Schema 2.13). Die Harnsäure wird anschließend über die Nieren ausgeschieden.



Schema 2.14: Postulierter minimaler Katalysezyklus der Xanthinoxidase.^[58]

Die Wirkungsweise der Xanthinoxidase ist die einer Hydroxylase (Schema 2.14), d.h. sie ist in der Lage, eine CH-Bindung zu aktivieren und in diese formal ein Sauerstoffatom zu insertieren. Beim Hypoxanthin vollzieht sich der Vorgang am Kohlenstoff C-2 und im weiteren Verlauf am C-8 des Xanthins.

Dabei wird zu Beginn formal ein Hydrid-Ion von C-8 des Xanthins auf den Sulfidoliganden übertragen und gleichzeitig greift der durch eine Base aktivierte Hydroxyligand nukleophil an C-8 an. Dabei entsteht eine Mo(IV)-Verbindung, an die das Xanthin über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Im nächsten Schritt wird das Proton am Hydrogensulfidoliganden entfernt und das Mo(IV) zu Mo(V) oxidiert. Anschließend erfolgt die Substitution des Produkts gegen Wasser, die Oxidation des Molybdänzentrums und somit ist der Ausgangszustand wieder hergestellt.

An den CEPT-Prozessen^[59,60] sind ein FeS-Cluster und FAD beteiligt.

Bei der biomimetischen Modellierung ist es gelungen, Verbindungen zu synthetisieren, welche die $[\text{MoOS}]^{2+}$ -Einheit tragen.^[61] Diese stellen aber keine funktionalen Modelle der Xanthinoxidase-Familie dar, da sie bei Zugabe von Substraten das Schwefelatom

übertragen. Also ist es notwendig, die einzigartige Hydroxo-Oxido-Sulfido-Molybdän-Architektur nachzuempfinden.

Aldehydoxidoreduktase



Schema 2.15: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der Aldehydoxidoreduktase.

Die Wirkungsweise der Aldehydoxidoreduktase ist derjenigen der Xanthinoxidase sehr ähnlich. Es wird die CH-Bindung einer Aldehydfunktion aktiviert und in diese formal ein Sauerstoffatom insertiert. Das Produkt der Reaktion ist die entsprechende Carbonsäure (Schema 2.15). Die Aldehydoxidoreduktase spielt eine große Rolle beim Abbau von Alkoholen. Die bei der Reaktion frei werdenden Elektronen werden von einem in der Nähe befindlichen FeS-Cluster aufgenommen.^[62-63]

CO-Dehydrogenase

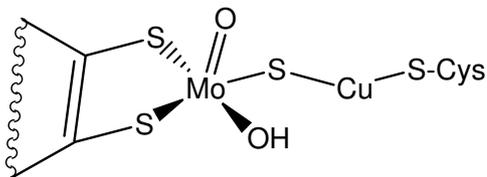


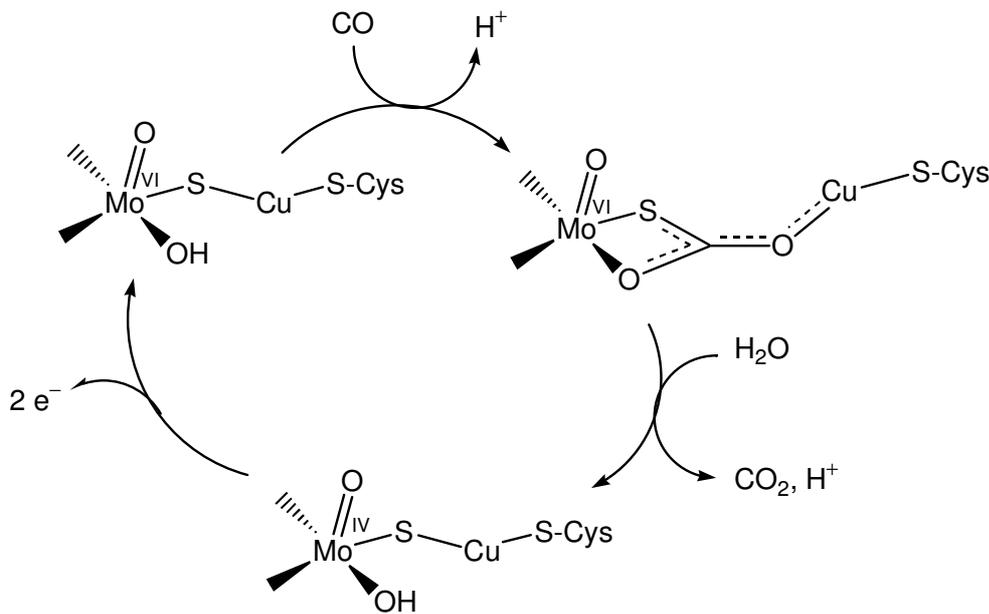
Abbildung 2.18: Aktives Zentrum der CO-Dehydrogenase (Mo(VI)-Form).

Die CO-Dehydrogenase nimmt innerhalb der molybdänhaltigen Oxotransferasen eine Sonderstellung ein, da sich in der Nähe des Molybdäns ein zweites Metall, und zwar Kupfer, befindet (Abbildung 2.18).



Schema 2.16: Nettoreaktion des katalytischen Oxotransfers der CO-Dehydrogenase.

Das Enzym katalysiert die Reaktion von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, wobei auch hier Wasser als Sauerstoffdonor fungiert (Schema 2.16). Noch ist über die genaue Wirkungsweise dieses Enzymtyps wenig bekannt. Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass es viele mögliche Intermediate gibt, die energetisch nahe beieinander liegen.^[64] Das liegt daran, dass zwei redoxaktive Metalle beteiligt sind, und dadurch prinzipiell verschiedene Bindungsmodi des Substrats bzw. des Produkts möglich sind.



Schema 2.17: Postulierter Katalysezyklus der CO-Dehydrogenase.

Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass die aktive Katalysatorspezies höchstwahrscheinlich nicht die im postulierten Katalysezyklus (Schema 2.17) angegebene Hydroxido-Oxido-, sondern eine Dioxidospezies ist. Genauere Untersuchungen am Enzym bzw. anhand von Modellkomplexen stehen noch aus.^[65]

Zur Familie der Xanthinoxidase gehören zudem die Nicotinsäure-Hydroxylase, die Picolinat-Hydroxylase und die Chinolin-2-Oxidoreduktase.

2.2.4 Modellkomplexe

2.2.4.1 Allgemein

Es gibt eine Vielzahl von Modellkomplexen für die Enzymklasse der molybdänhaltigen Oxotransferasen.^[19,66] In diesem Abschnitt soll ein Überblick gegeben werden, wobei die Einteilung über die verwendeten Ligandenklassen erfolgt. Eine vollständige Darstellung aller bekannten Modellkomplexe ist im Hinblick auf die Inhalte dieser Arbeit nicht zielführend. Die gezeigten Komplexe entsprechen biomimetischen Modellen des Sulfitoxidase-Typs. Auf Modelle anderer Enzyme unter Verwendung derselben Ligandenklassen wird im Text eingegangen.

Unterscheidungen werden zwischen strukturellen und funktionellen Modellen getroffen. Bei den strukturellen wird auf das Dithiolenliganden-Strukturmotiv zurückgegriffen.

Funktionelle Modelle sind Verbindungen, die nicht die Architektur der aktiven Zentren der Enzyme nachahmen sollen, sondern sich hauptsächlich auf die möglichen Reaktionen konzentrieren.

2.2.4.2 Trispyrazolylborat-Liganden

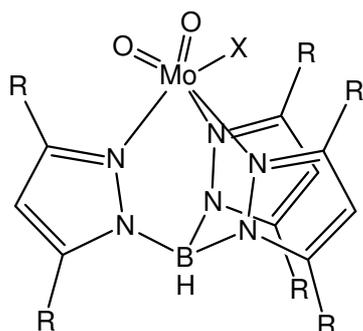


Abbildung 2.19: Trispyrazolylborato-Molybdän-Komplex des Typs TpMoO_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{SR}$).

Der von *Trofimenko*^[67] entwickelte Hydro(trispyrazolyl)borat-Ligand-Typ (Tp^-) ist ein in vielen Bereichen der anorganischen Komplexchemie verwendeter Komplexligand-Typ, so auch bei der Entwicklungen von Modellkomplexen molybdänhaltiger Oxotransferasen

(Abbildung 2.19).^[28,68-84] Durch die Variation des Restes R kann auf die sterische Beanspruchung des Liganden eingewirkt werden. Schon durch die Verwendung von R = Methyl ist es möglich, die beim Sauerstoffatomtransfer (OAT) häufig auftretende Komproportionierung zu zweikernigen, sauerstoffverbrückten Komplexen zurückzudrängen. Dies geschieht jedoch unter Verwendung von koordinierendem Lösungsmittel, wie z.B. DMF oder Acetonitril, das in diesen Fällen die vakante Koordinationsstelle besetzt. Mo(IV)-Komplexe, an denen das OAT-Produkt gebunden ist, konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Die Chemie der Komplexe spielt sich nur am Molybdän ab, wobei durch Variation des Restes X (von Halogeniden zu sauerstoff- bzw. schwefelhaltigen Liganden) die chemischen, strukturellen, spektroskopischen und die Redox Eigenschaften verändert werden. Die bei der elektrochemischen oder chemischen Reduktion entstehenden Komplexe zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus.

Komplexe des Typs $\text{MoTpO}_2(\text{SPh})$ sind unter anderem dazu in der Lage, durch Reduktion mit Cobaltocen als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel stabile monomere Mo(V)-Verbindungen zu bilden. Diese enthalten das $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{TpO}_2]^-$ -Anion, das mit Trimethylsilylchlorid in eine $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Tp}(\text{OTMS})\text{O}$ -Spezies überführt werden kann. Im potentiell protischen Lösungsmittel Dichlormethan bildet sich aus dem Anion eine Hydroxo-Oxido-Molybdän(V)-Spezies.^[84]

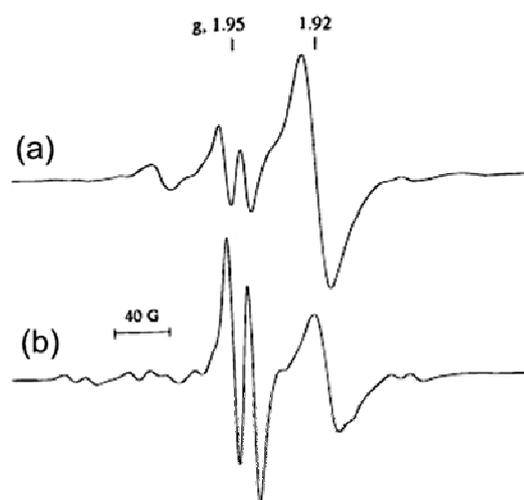


Abbildung 2.20: Isotrope EPR-Spektren der Verbindung $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{Tp})\text{O}_2]^-$ in Dichlormethan bei 293 K, (a): frisch präpariert, (b): nach 20 min.

In Abbildung 2.20 sind zwei isotrope EPR-Spektren der Verbindung $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{TpO}_2]^-$ in Dichlormethan dargestellt.^[84] Spektrum (a) wurde unmittelbar nach Lösen der Substanz aufgenommen und zeigt Signale zweier einkerniger Mo(V)-Spezies. Die ursprüngliche anionische Substanz verursacht das Singulettsignal bei $g \sim 1.92$. Bei $g \sim 1.95$ ist das Dublettsignal der protonierten Spezies zu sehen, dass durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem an einem Sauerstoffatom befindlichen Protons hervorgerufen wird. Im Spektrum (b), das 20 Minuten später als (a) gemessen wurde, hat die Intensität des protonierten Anions weiter zugenommen. Die Kopplungskonstante $A_{\text{iso}}(^1\text{H})$ beträgt 14.0 G.

Weitere Vertreter des Scorpionatligandentyps sind die in Abbildung 2.21 gezeigten Liganden L3S^[85] und L1O^[86].

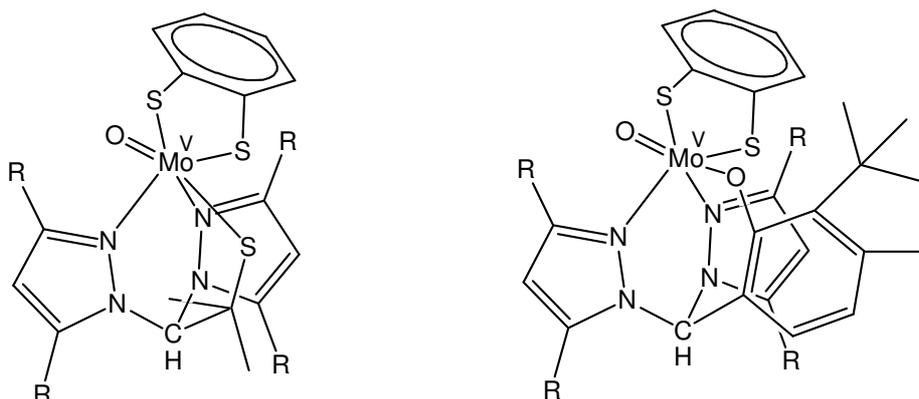


Abbildung 2.21: (L3S)MoO(bdt) (links) und (L1O)MoO(bdt) (rechts), L3S = (2-Dimethyl-ethanethiol)bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methan, bdt = Benzen-1,2-dithiolat, L1O = (3-*tert*-Butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methan.

2.2.4.3. Tridentate NS₂-Liganden

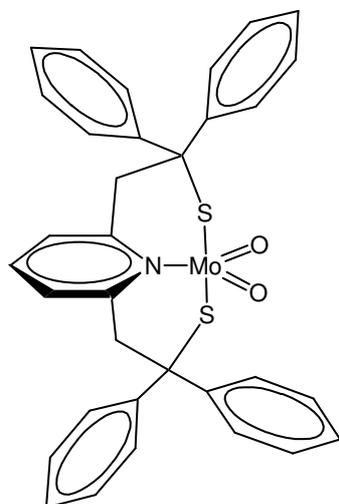


Abbildung 2.22: Komplex MoO₂(L–NS₂), L–NS₂ = 2,6-Bis(2,2-diphenyl-2-mercaptoethyl)pyridin(2-)).

Der in Abbildung 2.22 dargestellte Komplex mit dem tridentaten Liganden L–NS₂ wurde von *Holm et al.* entwickelt.^[87] Der Koordinationspolyeder ist aufgrund der sterischen Beanspruchung des Liganden eine trigonale Bipyramide, wobei die beiden Schwefel-Atome die zwei *trans*-apikalen Positionen, die Sauerstoffatome und das Pyridin-Stickstoffatom die äquatoriale Ebene besetzen. Es sind viele OAT-Untersuchungen zu dieser Verbindung publiziert.^[87-94] Es tritt dabei intermediär ein zweikerniger [O=Mo–O–Mo=O]-Komplex auf, jedoch ist nichts über die Struktur eines Mo(IV)-Produktes bekannt. Ferner konnten bis dato keine paramagnetischen Mo(V)-Spezies nachgewiesen werden.

2.2.4.4 Bis(bidentate) NS-Liganden

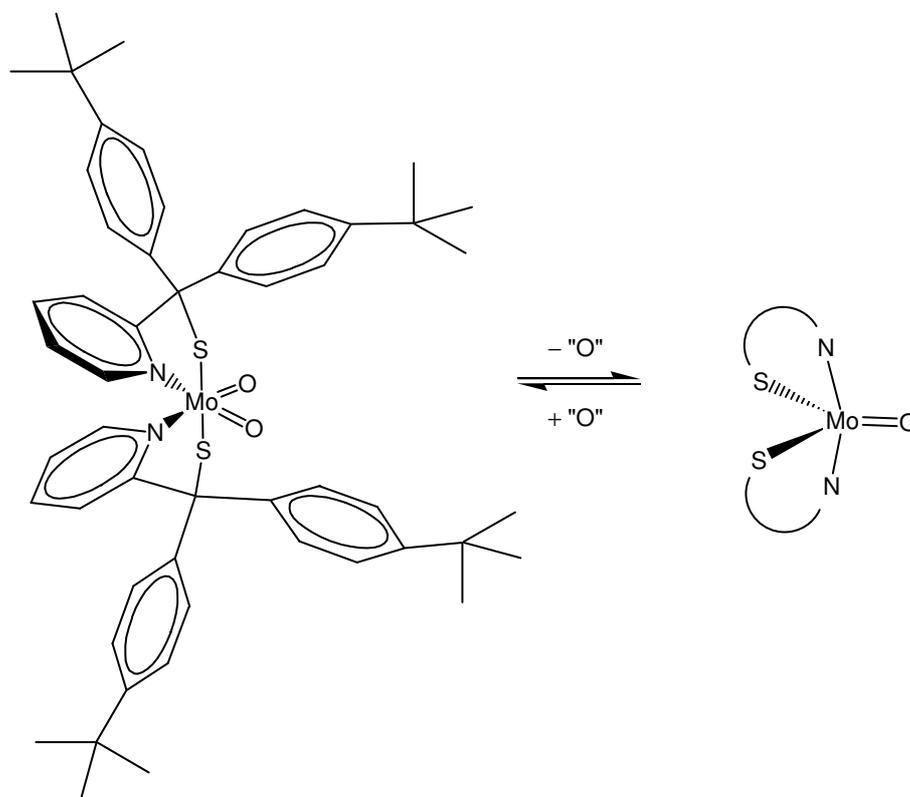


Abbildung 2.23: Komplex $\text{MoO}_2(t\text{BuL-NS})_2$, $t\text{BuL-NS}$ = Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2-pyridylmethanethiolat(1-).

Auch der Dioxido-Molybdän-Komplex mit zwei identischen Liganden des Typus $t\text{BuL-NS}$ (Abbildung 2.23) wurde von *Holm et al.* entwickelt und auf die Wirksamkeit in OAT-Reaktionen hin untersucht.^[95-96] Dabei finden keine Komproportionierungsreaktionen statt. Das Produkt des OAT ist die fünffach-koordinierte Mo(IV)-Spezies $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(t\text{Bu-L-NS})_2$, bei der die Pyridinliganden *trans* zueinander stehen. Das besondere hierbei ist, dass sich die beiden Chelatliganden während der Rückreaktion von Mo(IV) zu Mo(VI) reorganisieren müssen, da anderenfalls eine MoO_2 -Spezies entstehen würde, bei der zwei anionische Ligandendonatoratome nicht *trans* und zwei neutrale Ligandendonatoratome nicht *cis* zueinander stehen.

Der Mo(IV)-Komplex ist in der Lage, mit *N*-Oxiden, Sulfoxiden, Selenoxiden, Arsenoxiden oder auch Nitrat zum Dioxido-Mo(VI)-Komplex zu reagieren.

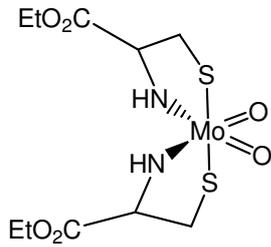


Abbildung 2.24: Modellkomplex von *Speier et al.*

Das von *Speier et al.* entwickelte Modellsystem (Abbildung 2.24) enthält zwei Ethylcysteinatoliganden.^[97-98] Es ist vergleichbar mit dem System von *Holm et al.* Aufgrund der geringen Größe der Liganden erfolgt in diesem Fall jedoch während des OAT die Komproportionierung zu einer zweikernigen $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]^{4+}$ -Spezies. Damit geht unweigerlich eine Verlangsamung der Umsetzung einher.

2.2.4.5 Schiff-Base-Liganden

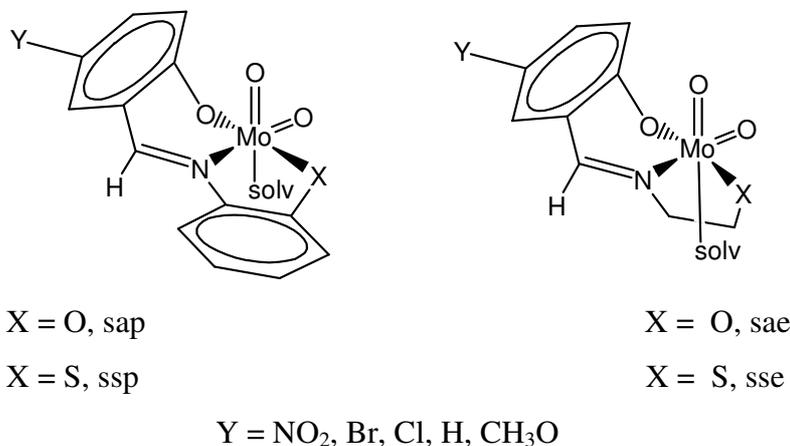


Abbildung 2.25: sap = 2-((Salicyliden)amino)phenolat, ssp = 2-((Salicyliden)amino)benzenthioilat, sae = 2-((Salicyliden)amino)ethanolat, sse = 2-((Salicyliden)amino)ethanthioilat.

Die beiden hier vorgestellten Komplexklassen (Abbildung 2.25) wurden von *Topich et al.* entwickelt und auf ihre Eigenschaften bezüglich des OAT gegenüber Ethyldiphenylphosphan untersucht.^[98] Dabei stand primär die Untersuchung von Ligandeneffekten im Vordergrund, da zusätzlich zu den Donoratomen X innerhalb der Komplexklassen noch die Reste R variiert wurden ($R = NO_2, Br, Cl, H, CH_3O$). Die Komplexklasse mit den ssp- und sap-Liganden ist der Klasse mit den sae- und sse-Liganden bezüglich des OAT weit überlegen. Ferner sind die Komplexe, bei denen R elektronenziehenden Charakter aufweist, den Komplexen mit einer elektronenschiebenden Gruppe im Vorteil. Die Bildung von zweikernigen Komplexen wurde nicht beschrieben, das Produkt ist in jedem Fall die entsprechende Oxido-Mo(IV)- Spezies.

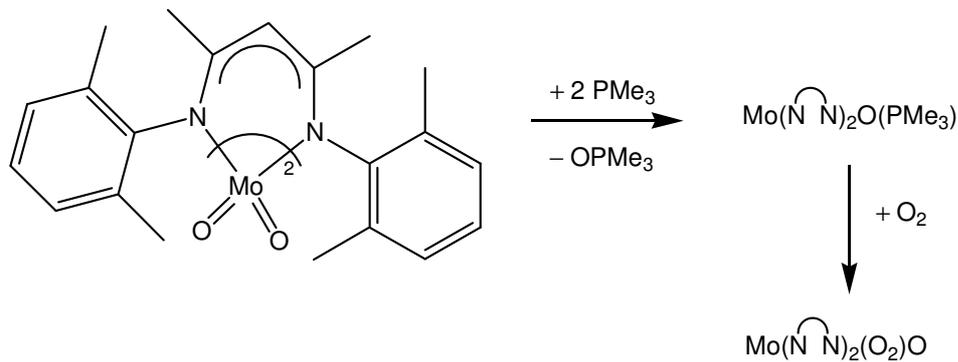


Abbildung 2.26 : Modellkomplex von Mösch-Zanetti *et al.*

Der Dioxido-β-Ketiminato-Molybdän-Komplex (Abbildung 2.26), entwickelt von Mösch-Zanetti *et al.*^[100], reagiert mit einem Überschuss an Trimethylphosphan zum Phosphan-Mo(IV)-Komplex, einer bis dato selten gemachten Beobachtung. Ferner konnte durch die Reaktion des Phosphan-Mo(IV)-Komplexes mit Luftsauerstoff eine Monooxido-Peroxido-Spezies erzeugt werden.

2.2.4.6 Tetradentate Liganden

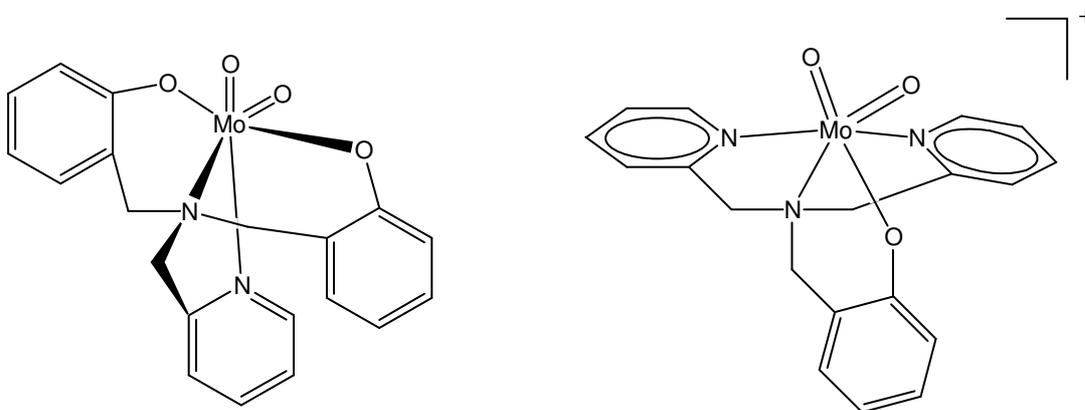


Abbildung 2.27: Sulfitoxidase-Modelle unter Verwendung tetradentater Liganden.

Modellkomplexe unter Verwendung des tetradentaten N₂O₂-Liganden 2-[Bis(2-hydroxybenzyl)aminopyridin] (Abbildung 2.27, links) wurden in der Gruppe von Ng *et al.* synthetisiert.^[101-102] Von diesen Komplexen ist jedoch noch sehr wenig bekannt bzw. untersucht. Sie sind reversibel oxidier- sowie reduzierbar, was darauf schließen lässt, dass sie in der Mo(V)-Stufe nicht zu Aggregation neigen.

Der in Abbildung 2.27 rechts dargestellte Dioxido-Mo(VI)-Komplex reagiert mit einem Äquivalent Triphenylphosphan zur Monooxido-Mo(IV)-Verbindung, bei Einsatz von nur einem halben Äquivalent des Substrats entsteht die zweikernige sauerstoffverbrückte Mo(V)-Spezies.^[103]

2.2.4.7 Bidentate S,S-Liganden

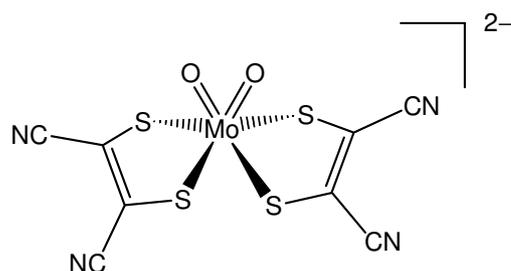


Abbildung 2.28: Komplex $[\text{Mo}(\text{mnt})_2\text{O}_2]^{2-}$, mnt = 1,2-Dicyanoethylendithiolat.

Bei dem in Abbildung 2.28 dargestellten Komplex handelt es sich um ein strukturelles Modell des Sulfitoxidase-Typs, da hier die Koordination des Molybdäns durch zwei Dithiolenliganden imitiert wird. Anhand dieses Modells wurde der OAT ausführlich untersucht, sowohl theoretisch^[104-105] als auch experimentell.^[106] Eine Aggregation wird dadurch verhindert, dass die Verbindungen negativ geladen sind und sich dementsprechend abstoßen. Durch den Austausch eines oder zweier Sauerstoffatome gegen schwefel- bzw. sauerstoffhaltige Liganden sind unter Verwendung des hier gezeigten Chelatligandentyps Modellverbindungen für andere molybdänhaltige Oxotransfer-Enzymklassen zugänglich.

Es gibt eine Vielzahl von ähnlichen Komplexen, die durch Variation am Chelatligandenrückgrat synthetisiert werden können.^[56,107-114] Dies gewährleistet die Variation der spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe in großer Breite. Zahlreiche einkernige EPR-aktive Mo(V)-Verbindungen erlangten Bekanntheit.

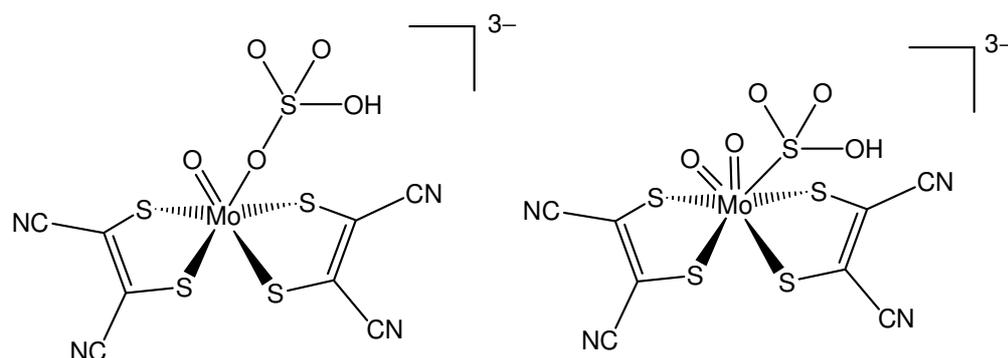


Abbildung 2.29: Mögliche Intermediate für die Reaktion zwischen $[\text{Mo}(\text{mnt})_2\text{O}_2]^{2-}$ und HSO_3^- , $\text{mnt} = 1,2$ -Dicyanoethylendithiolat.

Theoretische Berechnungen an Modellen mit Dithiolenliganden haben gezeigt, dass es durchaus Intermediate geben könnte, bei denen das Substrat (z.B. Hydrogensulfit) neben der Koordination über ein Sauerstoffatom auch direkt über das Schwefelatom am Molybdän gebunden ist (Abbildung 2.29).^[104]

Auch war es möglich, die beiden CEPT-Schritte ausgehend von der Mo(IV)-Spezies nachzuempfinden. Dazu wurde Wasser als Sauerstoffquelle, $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3+}$ als Oxidationsmittel und Kalium-*tert*-butanolat als Base verwendet.^[297]

Modellverbindungen des DMSO-Reduktase- und des CO-Dehydrogenase-Typs^[114] sind unter Einsatz dieses Liganden möglich. Diese Komplexe zeichnen sich durch die Anwesenheit zweier Dithiolenliganden und eines Thiolatoliganden (RS^-) am Molybdän aus.

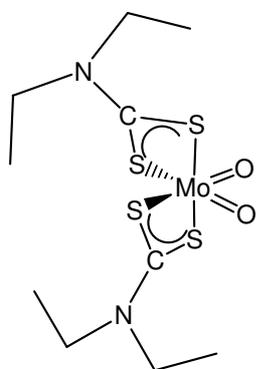


Abbildung 2.30: Komplex $\text{Mo}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{O}_2$.

Der von *Holm et al.* entwickelte Komplex mit zwei Dithiocarbamatoliganden (Abbildung 2.30) wurde genutzt, um die OAT-Eigenschaften gegenüber tertiären Phosphanen genauer zu untersuchen.^[25,115] Dabei bildet sich in allen Fällen zunächst ein zweikerniger Komplex mit der $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Einheit, der sich daraufhin langsam zum Oxido-Molybdän(IV)-Produkt umsetzt. Dabei stellte sich heraus, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des Phosphans und der Geschwindigkeitskonstanten des OAT gibt: Mit stärkerer Nukleophilie des Phosphans steigt die Geschwindigkeit des OAT.

2.2.4.8 Andere Liganden

Zusätzlich zu den gezeigten Ligandentypen existieren einfache Modelle molybdänhaltiger Oxotransferasen unter Verwendung von Liganden wie Acetylacetonato-^[116], Pyridyl-^[27,117], Pyrazolato-^[118] und Carboxylatoderivaten^[119] (Abbildung 2.31).

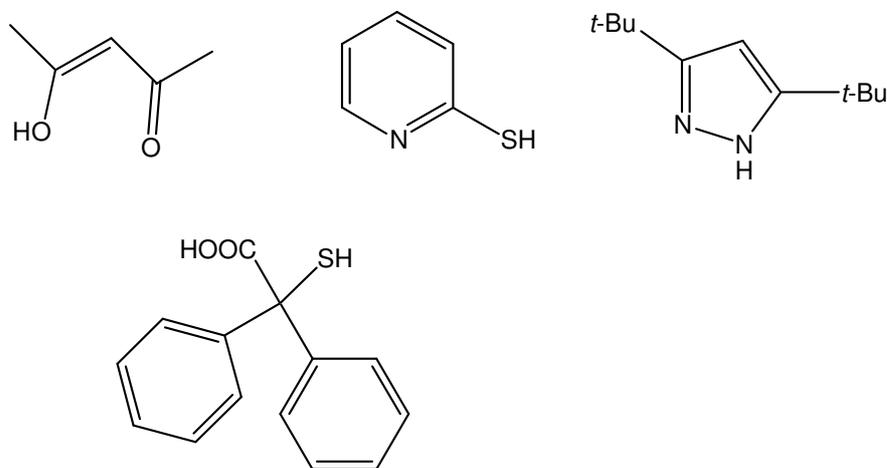


Abbildung 2.31: Weitere Liganden, die bei der Synthese von Modellen molybdänhaltiger Oxotransferasen Verwendung finden.

2.3 Imido-Molybdän-Verbindungen

2.3.1 Allgemein

Imido-Molybdän-Verbindungen sind schon seit längerem bekannt, dabei kann Molybdän in hohen Oxidationsstufen stabilisiert werden.^[120] Es dominiert die Chemie von Bis- und Mono(imido)spezies.

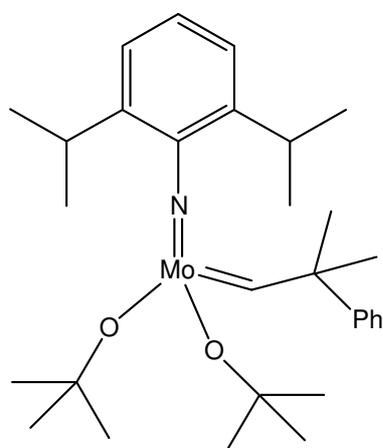
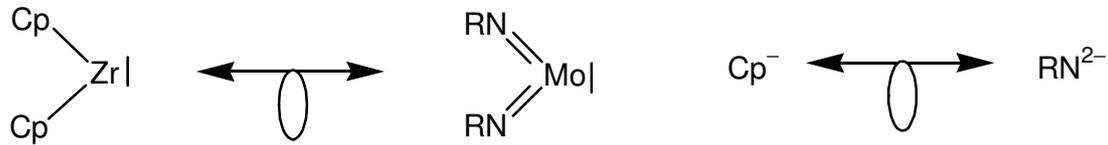


Abbildung 2.32: Von Schrock entwickelter Metathese-Katalysator.

Ein sehr prominenter Komplex des Imido-Molybdän-Typs ist der von Schrock entwickelte Metathese-Katalysator mit einem Alkyliden-Imido-Molybdän-Templat (Abbildung 2.32).^[121,122] Der Vorteil gegenüber anderen Katalysatoren liegt in der hohen π -Donorfähigkeit des Imido-Aryl-Liganden und in der Möglichkeit der sterischen Beanspruchung durch die am Imido-Stickstoff eingeführten Reste (hier durch 2,6-Diisopropylphenyl). Dadurch sind auch elektronenarme Olefine in der Metathese einsetzbar.^[123] Durch Variation des Substituenten am Stickstoffatom des Imidoliganden kann der Kegelwinkel, die π -Basizität und damit indirekt die Lewis-Acidität des Metalls eingestellt werden.

Die Isolobalbeziehung zwischen Zirkonocen- und Bis(imido)-Molybdän-Fragmenten (bzw. die dem innewohnende Isolobalbeziehung zwischen dem Cp- und dem Imidoliganden) machen letzteren Komplextyp interessant bezüglich der möglichen

Verwendungsweise als Polymerisationskatalysator (Schema 2.18).^[124] So sind Bis(imido)-Mo-Verbindungen tatsächlich vielversprechende Ziegler-Natta-Präkatalysatoren.



Schema 2.18: Isolobalbeziehung zwischen dem Zirkonocen- und dem Bis(imido)-Molybdän-Fragment bzw. dem Cp- und dem Imidoliganden.

Durch Verwendung eines allylischen Restes am Imido-Stickstoff konnte eine weitere Koordinationstelle zum Molybdän generiert werden.^[125] In Kombination mit dem Imido-Oxido-Molybdän-Strukturmotiv soll dieses während des SOHIO-Prozesses eine Rolle spielen.^[126-130] Das besondere an diesem Motiv ist die gleichzeitige Anwesenheit eines „weichen“ organischen π -Liganden, wie Allyl, und „harter“ Liganden, wie Imido- bzw. Oxidoliganden.

2.3.2 Synthese von Imido-Molybdän-Verbindungen



Schema 2.19: Möglichkeiten zur Synthese von Imido-Molybdän-Verbindungen.

Die Synthese von Imido-Molybdän-Verbindungen kann auf mehreren Wegen geschehen (Schema 2.19). Zum einen ist es möglich, die Imidogruppe durch ein Alkyl- bzw. Arylazid^[131,132] einzuführen. Desweiteren kann eine Oxido-Molybdän-Spezies durch die Reaktion mit deprotoniertem primärem Amin, einer Phosphaniminat-, Isocyanat-, einer Sulfonamidatverbindung u.a. in die entsprechende Imidospezies umgewandelt werden (Schema 2.19).^[133] Die am Häufigsten eingesetzte Methode ist die der Synthese einer Dichloro-Imido-Molybdän-Vorstufe, die Dimethoxyethan als schwach koordinierenden Chelatliganden enthält.^[121-125,130,134-144] Diese Spezies wird dann mit dem gewünschten Liganden umgesetzt.

Gemischte Imido-Oxido-Molybdän-Verbindungen sind ebenfalls auf analogen, leicht modifizierten Wegen, zugänglich.^[145-147]

2.3.3 Strukturelle Aspekte

Bis(imido)-, Oxido-Imido- und Dioxidverbindungen sind isoelektronisch. Der Imidoligand ist ein π -Donor ähnlich dem Oxidoliganden. Da bekannt ist, dass beim Sauerstofftransfer einer Dioxido-Molybdän-Spezies das zweite Sauerstoffatom die Rolle eines Beobachteratoms („spectator atom“) einnimmt, ist es interessant herauszufinden, wie sich der Imidoligand als „spectator ligand“ im Vergleich zum Oxidoliganden verhält.^[24]

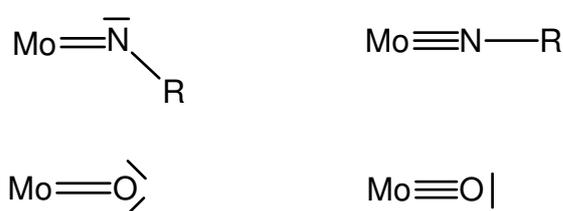


Abbildung 2.33: Mögliche Bindungsmodi von Imido und Oxidoliganden an Molybdän.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Imido-Molybdän-Chemie ist die Natur der Stickstoff-Molybdänbindung, die zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung liegen kann (Abbildung 2.33).^[120,148-151] Dabei ändern sich auch die strukturellen Eigenschaften des Imidoliganden. Liegt eine Doppelbindung vor, fungiert der Ligand als Vier-Elektronen-Donor, dabei verbleibt ein Elektronenpaar am Stickstoff und der Winkel zwischen Molybdän-Stickstoff-Rest wird kleiner als 180° . Bei einer Mo–N-Dreifachbindung fungiert der Ligand als Sechs-Elektronen-Donor und der Winkel ist nahezu ideal 180° . Die Einteilung kann aus Röntgenstrukturdaten geschlossen werden.

2.4 Festphasensynthesen

2.4.1 Allgemeines

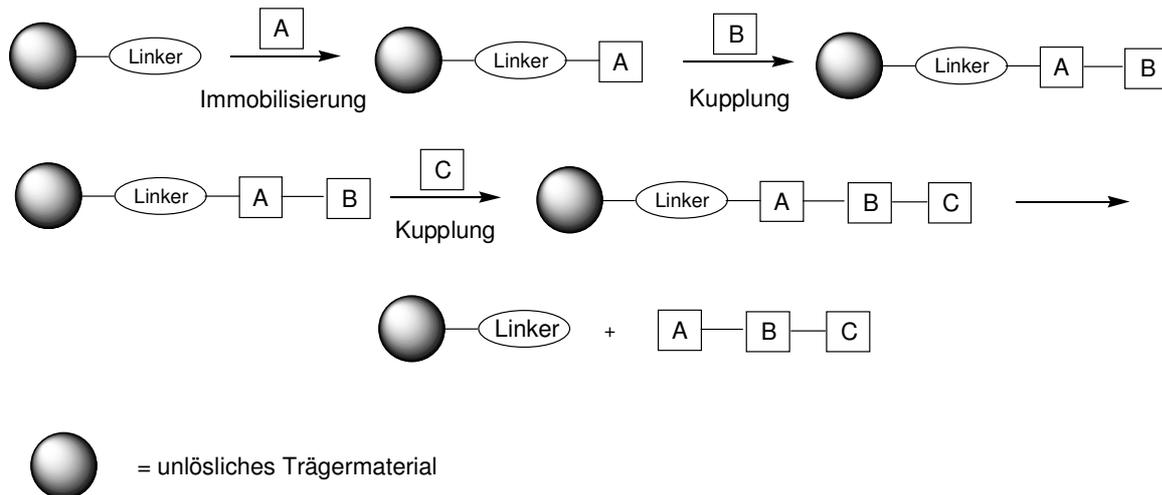


Abbildung 2.34: Grundsätzlicher Verlauf einer Festphasensynthese.

Unter Festphasensynthese (Abbildung 2.34) ist im Allgemeinen die schrittweise Synthese einer Verbindung an einem im verwendeten Lösungsmittel unlöslichem Trägermaterial (z.B. Polystyren, Kieselgel u. a.) zu verstehen.^[152] Dabei wird zwischen verschiedenen Anknüpfungsformen unterschieden: Die direkte Anknüpfung, über einen sogenannten Linker^[153], über elektrostatische Wechselwirkungen usw. Anschließend wird die angeknüpfte Verbindung mit einer weiteren Verbindung umgesetzt, wobei es möglich ist, dass das Polymer von nicht umgesetztem Substrat befreit wird. Die Schritte lassen sich beliebig oft wiederholen. Zum Abschluss der Festphasensynthese erfolgt die Abspaltung des gebildeten Produkts vom Polymer. Im Ergebnis steht ein maßgeschneidertes Oligomer (Abbildung 2.34).

Die Festphasensynthese wurde von *Merryfield et al.* entwickelt, um Peptide aufzubauen.^[154,155] Dabei wird die erste Aminosäure an ein Polymer angeknüpft und anschließend Schritt für Schritt (Schützungs- und Entschützungs-schritte) mit den nächsten

Aminosäuren der gewünschten Sequenz umgesetzt. Die erwähnte Strategie wurde auf die Synthese von Polyamiden, Polynukleotiden, Polysacchariden u.v.m. erweitert.

Heute hat die Festphasensynthese in vielen Bereichen der Chemie Einzug gehalten, unter anderem auch in den Bereich der Koordinations-, oder allgemeiner, der anorganischen Chemie.

Die Vorteile der Festphasensynthese sind:

- der Umsatz wird durch den Einsatz von überschüssigen Reagenzien erhöht
- Reinigungsschritte durch z.B. Chromatographie entfallen, sie werden durch Filtration ersetzt,
- die Immobilisierung kann die kinetische und thermodynamische Stabilität der eingesetzten Substanzen erhöhen,
- es besteht die Möglichkeit der Automation, d.h. die ökologische und ökonomische Syntheseführung kann optimiert werden,
- durch das „Prinzip der großen Verdünnung“ werden Nebenreaktionen zurückgedrängt.

2.4.2 Festphasensynthese in der anorganischen Chemie

Die Festphasensynthese in der anorganischen Chemie ist ein noch sehr junges Forschungsgebiet, in welche die Erfahrungen der organischen Festphasensynthese eingeflossen sind.

In der anorganischen Chemie wird die Festphasensynthese unter anderem zur Synthese definierter anorganischer Komplexe an unlöslichen anorganischen Oxiden genutzt, z.B. in ihrer Funktion als heterogene Katalysatoren. Typische Trägermaterialien sind Kieselgel^[156], Zeolithe^[157], Aluminiumoxid^[158], Magnesiumoxid^[159] oder Titandioxid^[160]. Dabei kann der Komplex mithilfe elektrostatischer Wechselwirkungen im Inneren des Materials gebunden werden, ein Beispiel hierfür ist die Einkapselung (encapsulation).^[161]

Eine Anknüpfung kann ebenfalls über geeignete Linker erfolgen. Der aktive Katalysator wird am anorganischen Oxid gebildet oder an dieses gebunden und kann dann unmittelbar in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden.

Exemplarisch hierfür steht der von *Blümel et al.* synthetisierte Diphosphan-Palladium-Komplex in Abbildung 2.35.^[162] In diesem Beispiel wird der Ligand an seinem Rückrat über ein Silyllinker an Kieselgel fixiert. Der immobilisierte Komplex ist dann in der Lage, als heterogener Katalysator zu fungieren.

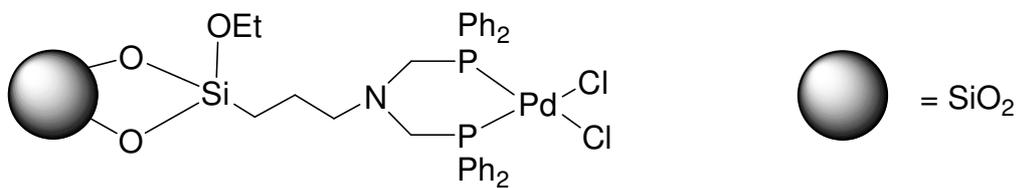


Abbildung 2.35: Immobilisierter Diphosphan-Palladium-Komplex nach *Blümel et al.*

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Immobilisierung von anorganischen Komplexen ist die Möglichkeit zur site-isolation, worunter die räumliche Isolierung des Zentralatoms eines Komplexes durch Immobilisierung verstanden wird. So wird der Abstand der Komplexe vergrößert und dadurch die Aggregation erschwert.

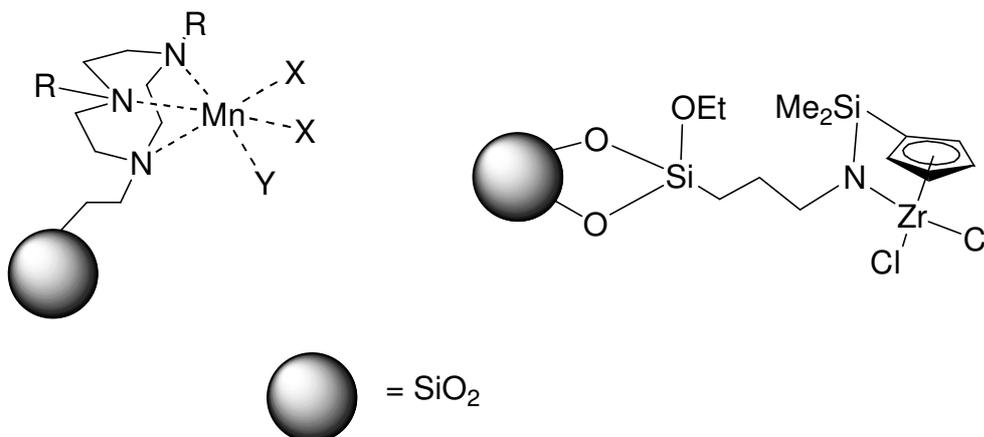


Abbildung 2.36: Immobilisierter Mn-Komplex (links) und Zirkonium-Komplex (rechts).

Für die Anwendung der site-isolation gibt es mehrere Beispiele u.a. der in Abbildung 2.36 gezeigte immobilisierte Mangan-Epoxidierungskatalysator von *Jacobs et al.*^[10] (Abbildung 2.36, links) sowie der immobilisierte Zirconium-Polymerisationskatalysator (Abbildung 2.36, rechts) von *Jones et al.*^[164] Beim heterogenisierten Mn-Komplex wird verhindert, dass sich zwei Manganatome räumlich nahe kommen und zweikernige sauerstoffverbrückte Komplexe bilden. Beim heterogenen Zr-Komplex wird durch die site-isolation die Bildung unerwünschter Metallspezies auf der Oberfläche des Trägers gehemmt. Es gibt weitere zahlreiche immobilisierte Komplexsysteme (u.a. mit Eisen), die sich das Prinzip der site-isolation zunutze machen.^[165-169]

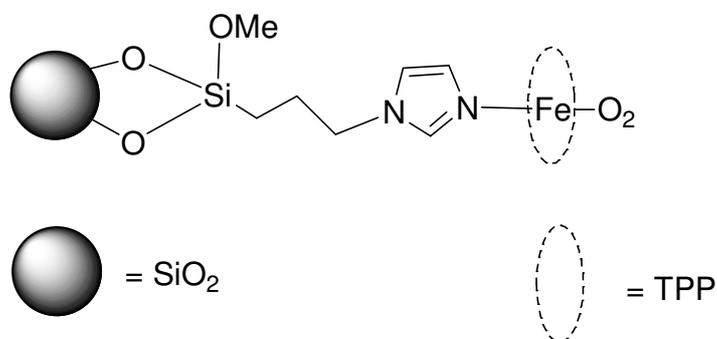


Abbildung 2.37: Immobilisierter TPP-Fe-Komplex von *Burwell et al.*, TPP=Tetraphenylporphyrinato.

Der in Abbildung 2.37 gezeigte an Kieselgel immobilisierte Tetraphenylporphyrinato-Eisen(II)-Komplex von *Burwell et al.* ist in der Lage, reversibel Disauerstoff aufzunehmen. Durch die Anknüpfung an den unlöslichen Träger wird die Bildung zweikerniger $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ -Spezies verhindert.^[167]

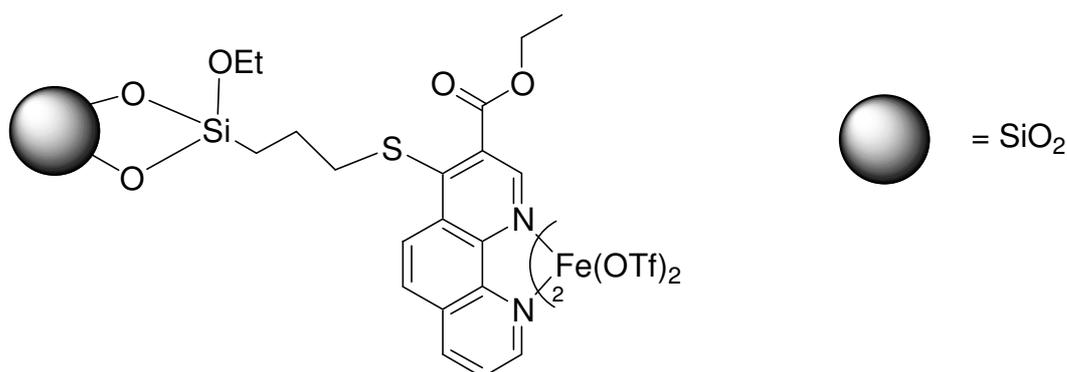


Abbildung 2.38: Immobilisierter Bisphenanthrolin-Fe-Komplex von *Stack et al.*

Ein weiteres Beispiel für einen immobilisierten Fe-Komplex ist der in Abbildung 2.38 gezeigte Epoxidierungskatalysator von *Stack et al.*^[168] Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass ein Eisenion von zwei Äquivalenten eines immobilisierten Phenanthrolinderivats koordiniert wird. Aufgrund dieser Zweipunktfixierung wird das Konzept der site-isolation auf die Spitze getrieben, da die mögliche Nähe zweier Metallzentren im Gegensatz zu den schon gezeigten immobilisierten Komplexen (Abbildung 2.36) noch weiter erschwert wird. Die Bildung zweikerniger sauerstoffverbrückter Eisenspezies wird nahezu unmöglich.

Auch ist ein Polymer-verankerter Molybdän(VI)-Tripeptid-Komplex von *Topich et al.* bekannt. Einkernige Mo(V)-Verbindungen werden stabilisiert, ohne dass es zu nachweisbaren Aggregationen kommt.^[170]

Andere Trägermaterialien für die anorganische Festphasensynthese können organische Polymere sein.^[171-173] Ein Beispiel dafür ist das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte System zur Synthese von Komplex-Oligomeren (Abbildung 2.39).^[174]

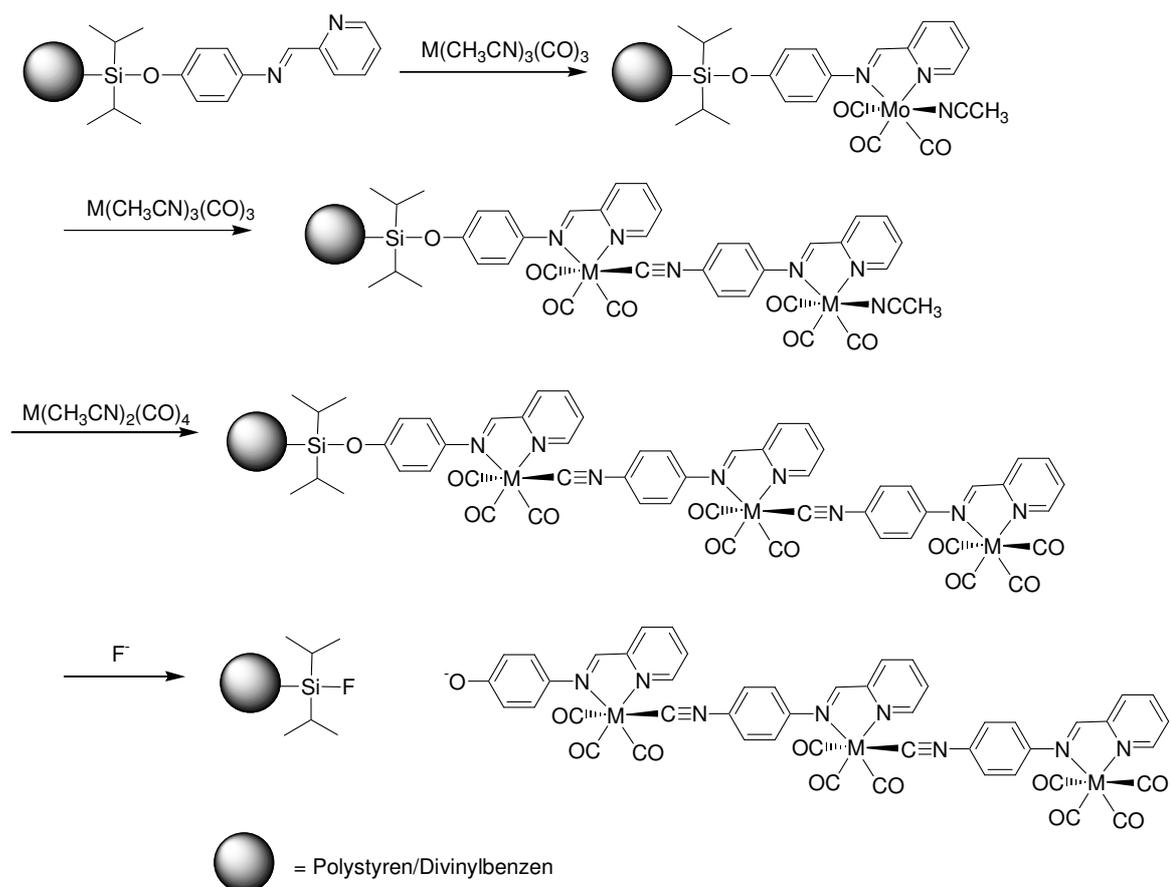
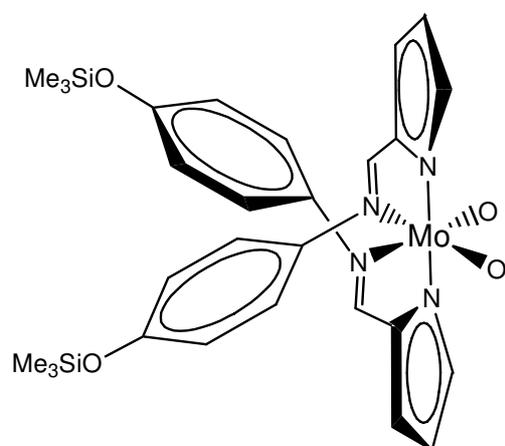


Abbildung 2.39: Die in der Arbeitsgruppe Heinze entwickelte Festphasensynthese einer Bibliothek von metallorganischen Oligomeren (M = Cr, Mo, W).

Dabei wird ein Copolymer aus Polystyren/Divinylbenzen verwendet. Der Iminopyridinligand wird an seiner phenolischen Hydroxygruppe über einen Silyllinker an das Polymer gebunden. Anschließend koordiniert der Ligand ein Metallcarbonylfragment, an das wiederum ein Brückenligand (mit derselben Koordinationssphäre) über eine Isonitrilgruppe gebunden wird. So war eine 3x3 Bibliothek an Komplexoligomeren mit den Metallen Chrom, Molybdän und Wolfram zugänglich.

2.5 Aufgabenstellung

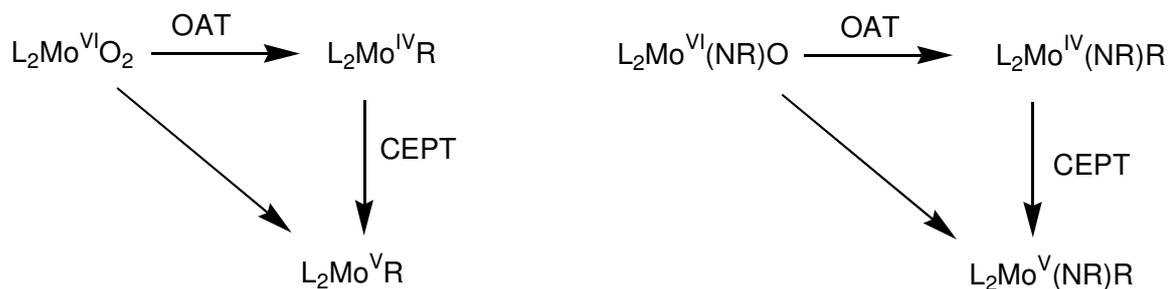
Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, die Synthese einer Dioxido-Molybdän(VI)-Verbindung (Schema 2.20) nachzuvollziehen, die erstmalig in der *AG Heinze* hergestellt wurde.^[175] Diese trägt neben der $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Einheit zwei Äquivalenten eines anionischen, bidentaten $\text{N}\cap\text{N}'$ -Liganden und stellt ein funktionales Modell einer Sulfitoxidase dar.



Schema 2.20: Dioxido-Molybdän(VI)-Komplex.

Ausgehend von dieser Verbindung soll der OAT bezüglich der tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) als Substrate UV/Vis-spektroskopisch untersucht und kinetisch ausgewertet werden. Die daraus gewonnenen kinetischen Parameter, wie die Aktivierungsenthalpie, -entropie und die freie Aktivierungsenthalpie sollen mit literaturbekannten Beispielen verglichen werden. Auch präparativ gilt, es die möglichen einkernigen Mo(IV)-Produkte des OAT zu charakterisieren (Schema 2.21).

Ein weiteres Ziel ist die Synthese einkerniger Mo(V)-Spezies, durch Ein-Elektronen-Oxidation bzw. -Reduktion ausgehend von Mo(IV)- bzw. Mo(VI)-Verbindungen, die mittels EPR-Spektroskopie untersucht werden sollen (Schema 2.21). Dadurch sollen mögliche Rückschlüsse auf den CEPT-Teil der molybdänhaltigen Oxotransferasen gezogen werden, über den noch recht wenig bekannt ist.



Schema 2.21: Geplante Synthesen ausgehend von der Dioxido-Mo(VI)-Spezies (links) in homo- bzw. heterogener Phase und ausgehend von der Imido-Oxido-Mo(VI)-Spezies (rechts) in homogener Phase, L = verwendeter NNN'-Chelatligand, R = Rest.

Weiterhin soll der Dioxido-Mo(VI)-Komplex (Schema 2.20) in die heterogene Phase überführt werden und zwar durch Anbindung an ein unlösliches Polymer. Dazu wird der verwendete Komplex über sein Ligandenrückgrat an Polystyren gebunden. Durch diese Immobilisierung durch Zweipunktfixierung soll die Bildung zweikerniger, sauerstoffverbrückter Verbindungen unterdrückt werden. Der so immobilisierte Komplex soll den identischen OAT- und CEPT-Reaktionen, wie der Komplex in homogener Phase, unterzogen werden. Durch die Verwendung eines geeigneten Linkers soll es möglich sein, reaktive Komplexzwischenstufen, wie einkernige Mo(V)-Spezies vom Polystyren zu trennen und zu charakterisieren.

Im Anschluss sollen die Vor- bzw. Nachteile der homo- bzw. heterogenen Strategie bzgl. der Verwendung des vorgestellten Komplexsystems als biomimetischem funktionalem Modellsystem für Oxotransferasen eruiert werden. Die Elementarschritte eines solchen Enzyms sollen mit diesem System simuliert werden und zwar sowohl der OAT als auch der CEPT-Teil.

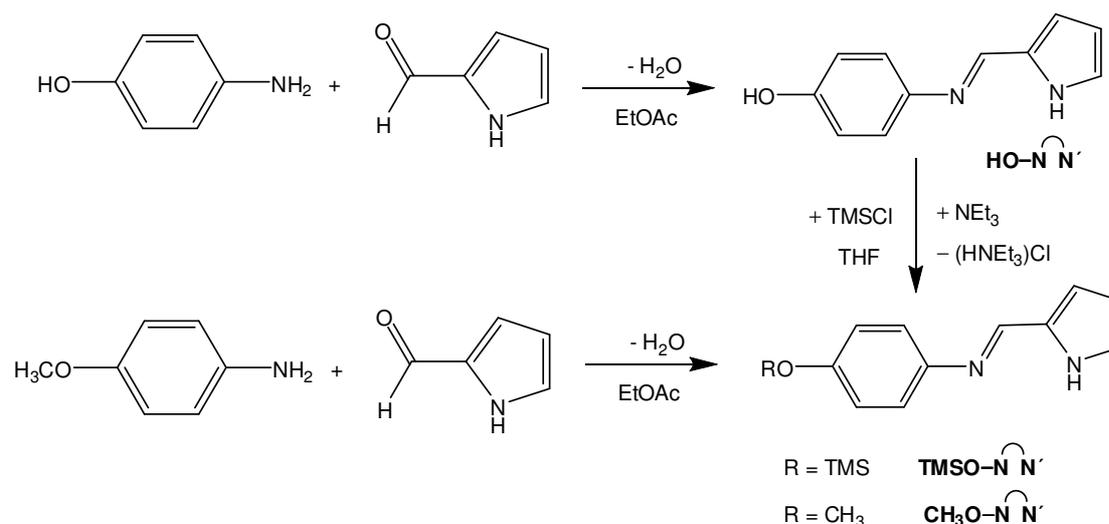
Desweiteren soll eines der Sauerstoffatome am Molybdän der Dioxido-Mo(VI)-Ausgangsverbindung durch einen geeigneten sperrigen Imidoliganden ausgetauscht werden. Durch dessen Platzbedarf soll die Bildung zweikerniger Verbindungen unterdrückt werden. Auch hier ist das Ziel die Synthese neuer Mo(IV)- und Mo(V)-Verbindungen, d.h. die nähere Betrachtung des Imido-Oxido-Mo(VI)-Komplexes in homogener Phase bzgl. seiner OAT- und CEPT-Eigenschaften (Schema 2.21).

3 Allgemeiner Teil

3.1 Dioxido-Molybdän(VI)-Verbindungen

3.1.2 Synthese des Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexes 1

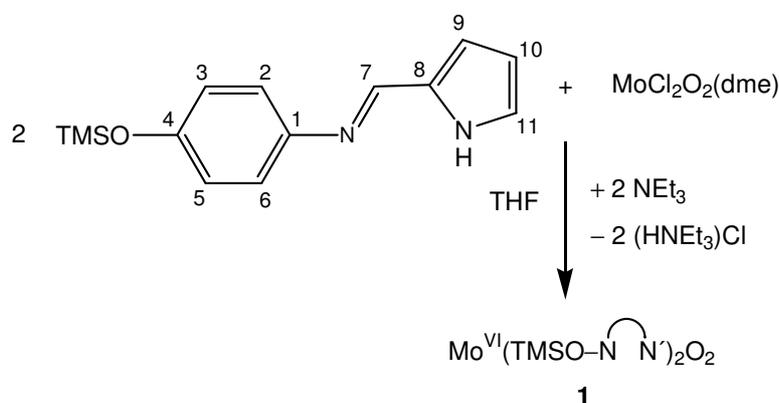
Die Startverbindung aller weiteren Untersuchungen stellt eine neutrale Dioxido-Molybdän(VI)- Spezies dar, bei der das $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Fragment von zwei Äquivalenten eines bidentaten Iminopyrrolatoliganden koordiniert ist. Diese Verbindung wurde in der AG *Heinze* synthetisiert.^[175]



Schema 3.1: Synthese der Liganden HO-N=N' , $\text{CH}_3\text{O-N=N'}$ und TMSO-N=N' .

Die Synthese des zu den Schiff-Base-Liganden gehörenden Liganden HO-N=N' (Schema 3.1) geht aus von *p*-Aminophenol, das mit 2-Pyrrolicarbaldehyd nahezu quantitativ kondensiert. Für Reaktionen in homogener Phase ist es notwendig, die phenolische Hydroxygruppe zu schützen, da diese anderenfalls als Donator für die Koordination an ein Metall dienen könnte. Die Schützung erfolgte durch die Trimethylsilylgruppe, wodurch zugleich die Löslichkeit verbessert wurde. Für alternative

Synthesen wurde der Ligand **CH₃O–N∩N'** durch die Reaktion von *p*-Anisidin und 2-Pyrrolcarbaldehyd gewonnen.



Schema 3.2: Synthese der Verbindung **1**.

Zwei Äquivalente des Liganden **TMSO–N∩N'** wurden unter basischen Bedingungen (in Gegenwart von Triethylamin) mit einem Äquivalent $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ zu **1** umgesetzt (Schema 3.2). Die anfänglich grüne Reaktionslösung verfärbte sich nach kurzer Zeit intensiv rot. Nach mehreren Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird das gebildete Triethylammoniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der entstandene tiefrote Komplex **1** mehrmals aus Diethylether umkristallisiert. Die Synthese dieser Verbindung wurde zuvor in unserer Arbeitsgruppe erarbeitet und im Zuge dieser Dissertation optimiert. In den vorangegangenen Untersuchungen konnte von der Verbindung eine Kristallstruktur erhalten werden.^[175] Die Daten zeigen, dass Komplex **1** eine verzerrt oktaedrische Geometrie besitzt (Abbildung 3.1). Der Ligand fungiert hier als monoanionischer bidentater Ligand mit einem Bisswinkel von 72° und einem normalisierten Biss von 1.18.^[176]

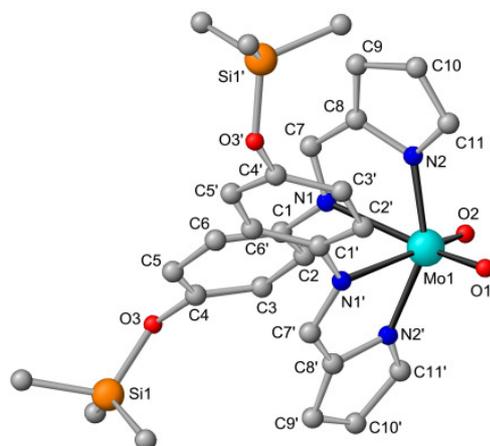


Abbildung 3.1: Struktur der Verbindung **1** im Festkörper.

Die äquatorialen Positionen des Oktaeders werden von der *cis*-[MoO₂]-Einheit und den Imino-Stickstoffatomen der beiden Chelatliganden besetzt, die apikalen Positionen von den Pyrrolato-Stickstoffatomen. Wenn das Koordinationskonzept von Bis(bidentater Ligand)-bis(unidentater Ligand)-Komplexen betrachtet wird, so passt sich Verbindung **1** gut darin ein. Ein normalisierter Biss von kleiner als $\sqrt{2}$ zeigt sehr oft eine *cis*-Struktur an, wie sie auch bei **1** vorhanden ist.

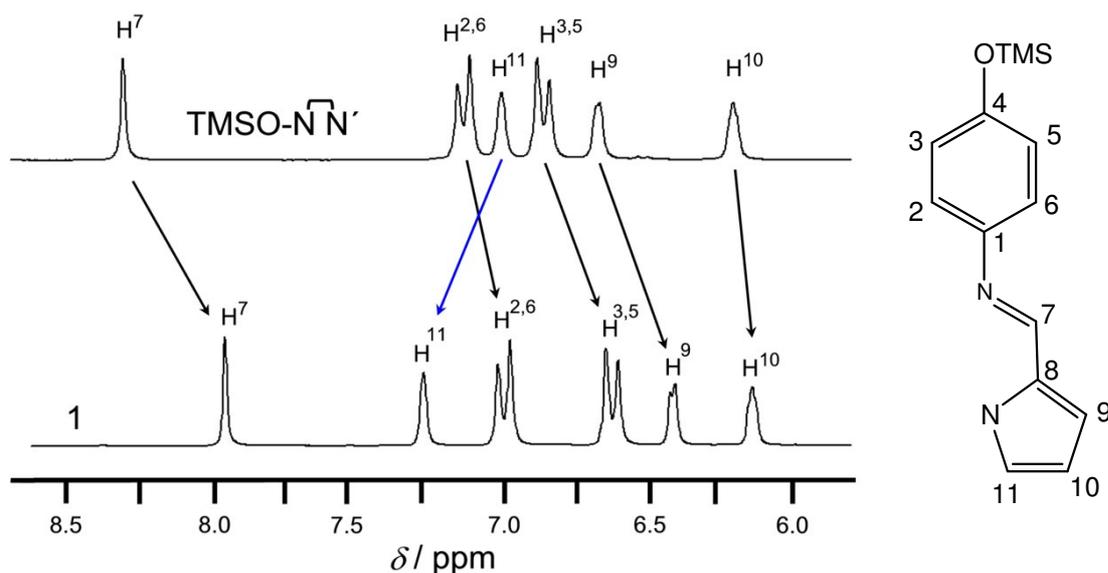


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren des Liganden TMSO-N=N' (oben) und **1** (unten) in D₈-THF, die Beschriftung ist auf der rechten Seite gezeigt.

Aus den ^1H -NMR-Daten von **1** (in D_8 -THF) lässt sich ableiten, dass die beiden Chelatliganden chemisch äquivalent sind (Abbildung 3.2). Das Proton am Pyrrolstickstoff, das im freien Liganden ein Signal bei $\delta = 11.0$ ppm hervorruft, tritt nicht mehr auf. Dies stellt einen eindeutigen Hinweis für die Deprotonierung des N-Atoms und die Koordination dar. Wenn die Resonanzen der Protonen (im aromatischen Bereich) des Liganden beim Übergang vom unkoordinierten zum koordinierten Zustand betrachtet werden, fällt auf, dass außer H^{11} alle Protonen, eine Hochfeldverschiebung erfahren (Abbildung 3.2). Diese Koordinationsverschiebung ist besonders ausgeprägt für das Signal von H^7 . Die Resonanz für H^{11} wird tieffeldverschoben, da in direkter Nachbarschaft das Molybdän koordiniert wird und dadurch Elektronendichte vom elektronenreichen Liganden zum elektronenarmen d^0 -Metall übertragen wird.

Mittels 2D-NMR-Spektroskopie erfolgte die vollständige Zuordnung der Signale zu den Kernen. Im HH-COSY-Spektrum sind Kreuzpeaks zwischen den Signalen der Protonen H^9 und H^{10} , H^{10} und H^{11} und zwischen $\text{H}^{2,6}$ und $\text{H}^{3,5}$ zu erkennen. Im TOCSY-Spektrum kommen dazu Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen von H^9 und H^{11} . Im NOESY-Spektrum sind Kreuzpeaks zwischen den Signalen der Protonen H^7 und H^9 bzw. $\text{H}^{2,6}$ zu erkennen. Mittels HSQC ist eine Zuordnung der Protonensignale zu den Kohlenstoffsignalen möglich. Die HMBC-Methode bietet daraufhin die Möglichkeit der vollständigen Zuordnung der Signale der quartären Kohlenstoffatome. So sind in diesem Spektrum Kreuzpeaks zwischen den Signalen von H^7 zu C^1 und C^8 , $\text{H}^{2,6}$ und $\text{H}^{3,5}$ zu C^1 und C^4 und H^7 , H^9 , H^{10} und H^{11} zu C^8 zu sehen.

Das NH-HSQC-Spektrum von **1** (in D_8 -THF, Abbildung 3.3) zeigt im ^{15}N -Abschnitt zwei Signale, die den beiden identischen Pyrrolato- bzw. Iminostickstoffatomen zugeordnet werden können. Dabei zeigt das Signal mit der geringeren chemischen Verschiebung ($\delta = 217.4$ ppm) Kreuzpeaks zu den Resonanzen der Protonen H^7 , H^9 , H^{10} und H^{11} , es muss sich also um die Resonanz des Pyrrolatostickstoffatoms handeln. Das Signal von H^7 zeigt darüber hinaus noch eine Kopplung zum Signal bei $\delta = 250.8$ ppm im ^{15}N und dies wiederum zudem zu den Resonanz von $\text{H}^{2,6}$. So ist eine vollständige Zuordnung der Signale aller NMR-aktiven Kerne möglich.

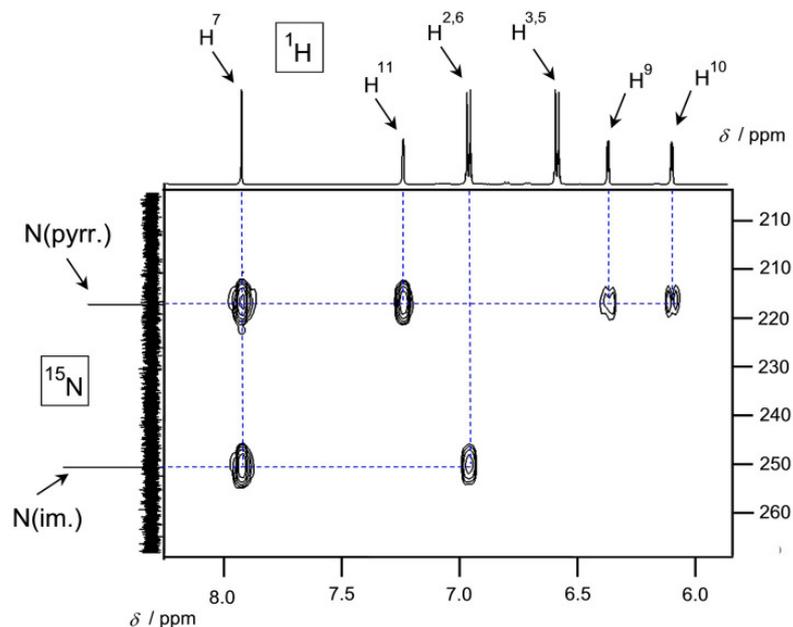


Abbildung 3.3: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **1** in D_8 -THF.

Im IR-Spektrum der Verbindung **1** (in CsI, Abbildung 3.4, blau) sind beide Schwingungen im für Mo–O-Schwingungen typischen Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 850 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, nämlich die symmetrische Mo–O-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 930 \text{ cm}^{-1}$ und die asymmetrische bei $\tilde{\nu} = 903 \text{ cm}^{-1}$. Beide sind durch starke Absorptionen des Liganden **TMSO–N∩N'** in diesem Bereich jedoch schwer zu erkennen (Abbildung 3.4, rot).

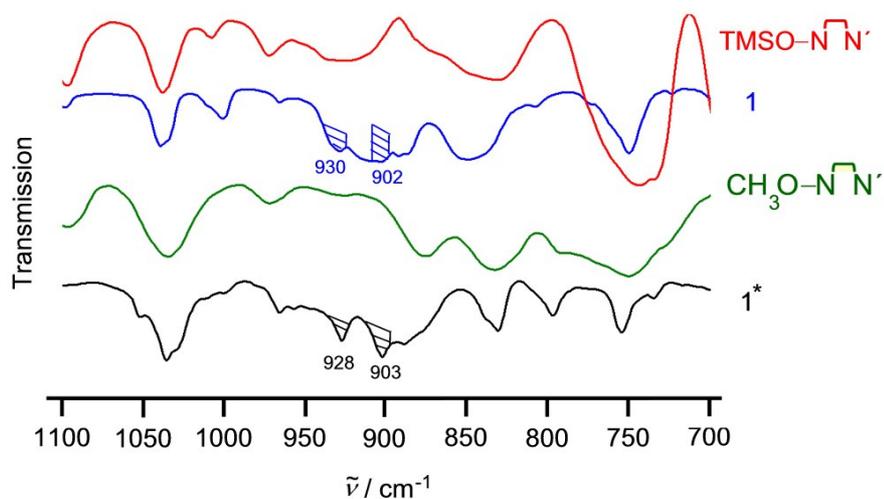


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus den IR-Spektren von **TMSO–N∩N'** und **CH₃O–N∩N'** sowie der Verbindungen **1** und **1*** in CsI.

Da bekannt war, dass der Ligand $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}'$ in diesem Bereich nicht stark absorbiert (Abbildung 3.4, grün), wurde die zu **1** analoge, den Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}'$ beinhaltende Verbindung $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}_2$ (**1**^{*}) synthetisiert, deren IR-Spektrum (Abbildung 3.4, schwarz) die gut aufgelösten Mo–O-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 903 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 928 \text{ cm}^{-1}$ zeigt.^[72,80,96,99,117]

Das Cyclovoltammogramm von **1** zeigt zwei irreversible Reduktionsprozesse bei $E_p = -1.09 \text{ V}$ bzw. $E_p = -1.36 \text{ V}$ und zwei ebenso irreversible Oxidationsprozesse bei $E_p = -1.10 \text{ V}$ bzw. $E_p = +0.12 \text{ V}$ (Abbildung 3.5). Dabei gehören die erste Reduktion und die zweite Oxidation zusammen, d.h. nach der ersten Reduktion von Mo(VI) zu Mo(V) schließt sich eine Folgereaktion an. Die zweite Reduktion ist dann wahrscheinlich die von Mo(V) zu Mo(IV) und erscheint fast reversibel (obwohl die Peakmaxima mit 0.26 V für eine reversible Reaktion zu weit auseinanderliegen).

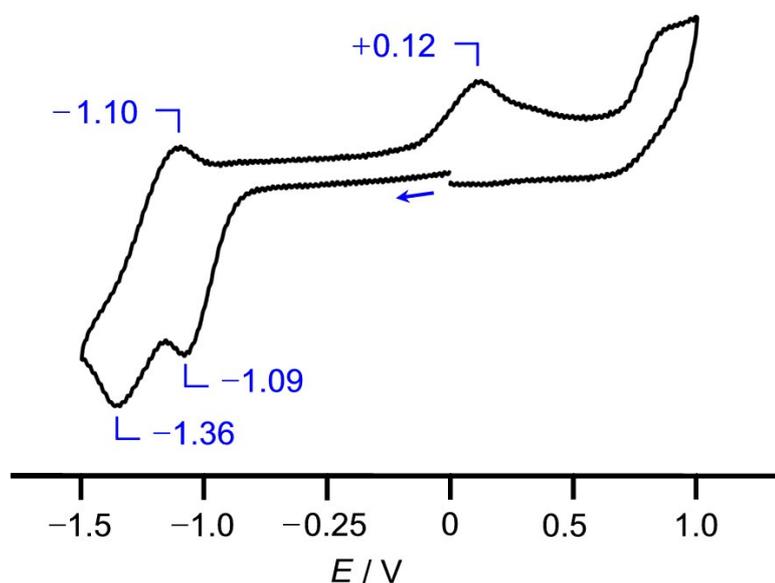
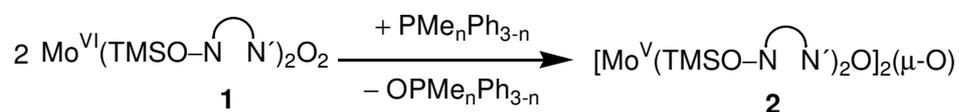


Abbildung 3.5: Cyclovoltammogramm von **1** (in THF, vs. SCE).

3.2. Sauerstoffatomtransfer-OAT

3.2.1. OAT-unvollständig

Für die Untersuchung der Sauerstoffatomtransferaktivität von **1** wurde als Substratklasse die Reihe der tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) ausgewählt. Komplex **1** wurde mit den genannten Substraten in THF umgesetzt (Schema 3.3). Dabei war die Besonderheit zu beobachten, dass sich zu Beginn der Reaktion unabhängig vom eingesetzten Substrat rasch die gleiche, stark violett gefärbte Komplexspezies **2** bildete.



Schema 3.3: Synthese der Verbindung **2**.

Komplex **2** wurde isoliert und spektroskopisch charakterisiert, wonach sich anhand der massenspektrometrischen Analyse (Abbildung 3.6) zeigte, dass es sich um eine zweikernige, sauerstoffverbrückte Molybdänverbindung handelte. Die Bildung zweikerniger Komplexe wurde schon in anderen ähnlichen Systemen beobachtet, und zwar wenn eine solche Aggregation offenbar nicht zu verhindern war.^[25-28,115]

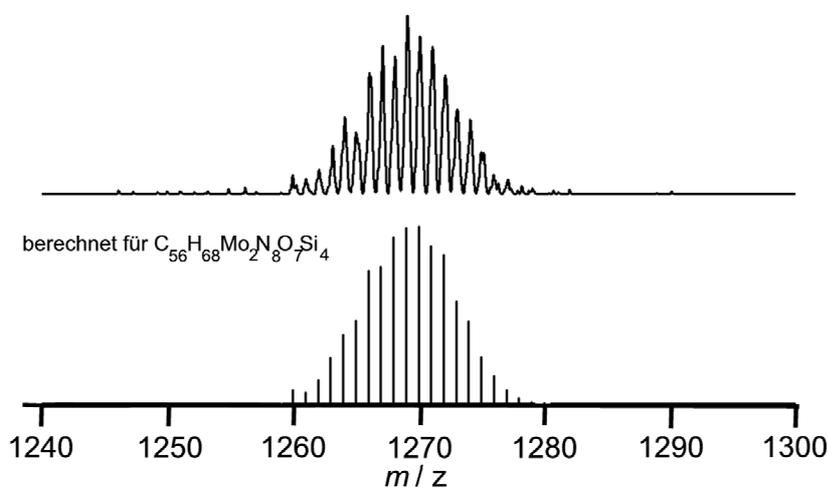


Abbildung 3.6: EI-Massenspektrum der Verbindung **2**, Molpeak mit Simulation (unten).

Demzufolge wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass im vorliegenden Fall eine Aggregation mittels Komproportionierung möglich und unter den Bedingungen thermodynamisch günstig ist. Bei der Bildung der zweikernigen Verbindung handelt es sich um eine Reaktion mit Elektronenübergang nach einem Innensphären-Mechanismus. Zu Beginn wird ein Sauerstoffatom der Dioxido-Mo(VI)-Spezies **1** auf ein Phosphanmolekül $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$), unter Bildung des entsprechenden Phosphanoxids $\text{OPMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$), übertragen. Das gebildete Phosphanoxid wurde jeweils mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die entstehende Monooxido-Mo(IV)-Spezies ist nun in der Lage, mit dem noch in der Reaktionsmischung vorhandenen Komplex **1** zu **2** mit der Zentraleinheit $[\text{MoO}_2(\mu\text{-O})]$ zu komproportionieren.

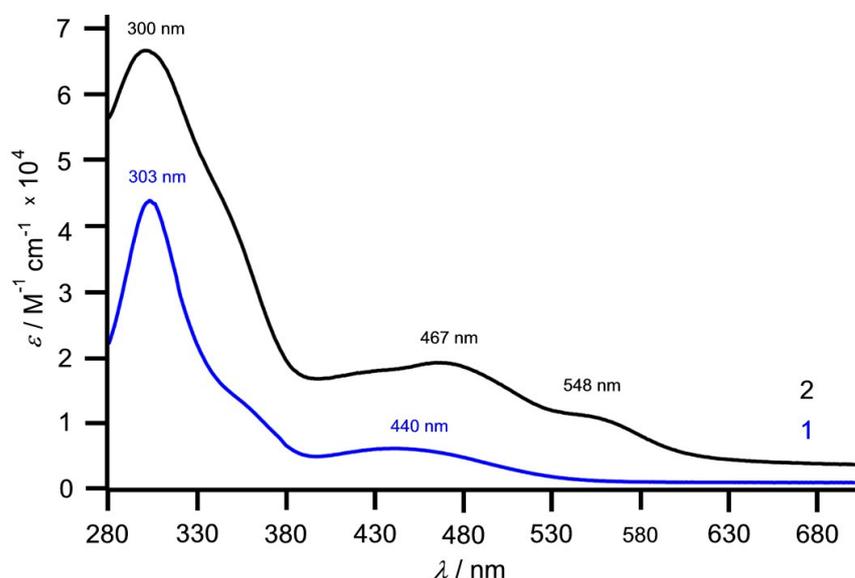


Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **1** und **2** (in THF).

Literaturquellen ist zu entnehmen, dass eine solche $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-O})]$ -Spezies einen elektronischen Übergang im UV/Vis-Bereich, genauer im Bereich zwischen $\lambda = 400 - 600$ nm, mit einem hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 10000 - 30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweisen sollte.^[25-28,115] Und tatsächlich verfügt auch die entstandene Spezies **2** über einen solchen Übergang (bei $\lambda = 548$ nm mit $\epsilon = 11150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 3.7). Neben dieser Anregung ist weiterhin ein $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 300$ nm mit $\epsilon = 66645 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ein LMCT-Übergang bei $\lambda = 467$ nm mit $\epsilon = 19170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Im UV/Vis-

Spektrum von **1** ist ein π - π^* -Übergang bei $\lambda = 303$ ($\epsilon = 43260 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und ein LMCT-Übergang bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. (Abbildung 3.7).

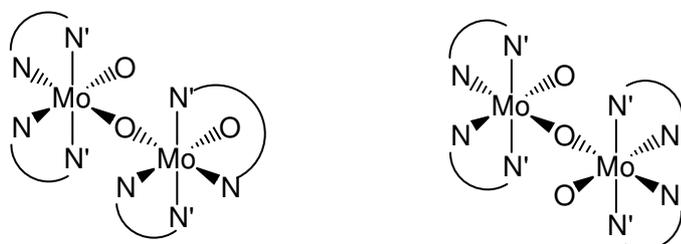


Abbildung 3.8: Erwartete Stereoisomere von **2**, links: $\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -Racematpaar, rechts: *meso*-Form, $\Delta\Delta$ -Isomer mit Inversionszentrum.

Prinzipiell sind drei verschiedene Stereoisomere von **2** vorstellbar (Abbildung 3.8), je nachdem ob sich die zwei Ligandenpaare auf der gleichen Seite befinden ($\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -Racematpaar) oder sich gegenüberstehen (*meso*-Form, $\Delta\Delta$ -Isomer).

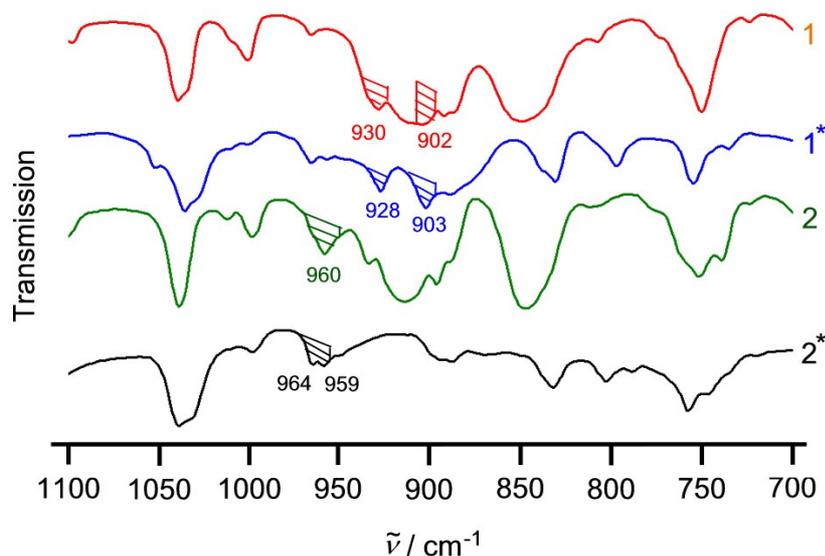


Abbildung 3.9: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen **1**, **1***, **2** und **2*** in CsI.

Das IR-Spektrum (als CsI-Pressling) der Verbindung **2** (Abbildung 3.9, grün) weist im Gegensatz zu dem von **1** (bzw. **1***) (Abbildung 3.9, rot bzw. blau) die Anwesenheit einer Mo–O-Schwingung nach, und zwar in Form der asymmetrischen Mo–O-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 960 \text{ cm}^{-1}$. Wie auch bei Verbindung **1** wurde bei **2** die den

Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}'$ beinhalten analoge Verbindung $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}')_2\text{O}]_2(\mu\text{-O})$ ($\mathbf{2}^*$) synthetisiert, um die IR-Spektren der analogen Komplexe vergleichen zu können. So zeigt sich im Spektrum von $\mathbf{2}^*$ (Abbildung 3.9, schwarz) ebenfalls die asymmetrische Mo–O-Valenzschwingung, jedoch aufgrund einer besseren Auflösung in zwei Banden (bei $\tilde{\nu} = 964 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 959 \text{ cm}^{-1}$) aufgespalten, was gemäß DFT-Rechnungen durch die Kopplung mit CH-Deformationsschwingungen (berechnet bei $\tilde{\nu} = 960 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 955 \text{ cm}^{-1}$) verursacht wird.

Demzufolge besitzt die Verbindung $\mathbf{2}$ im Festkörper ein Inversionszentrum. Die symmetrische Mo–O-Valenzschwingung sollte Raman-aktiv sein. Da $\mathbf{2}$ unter den Raman-Versuchsbedingungen jedoch nicht stabil war, konnte diese Schwingung nicht beobachtet werden.

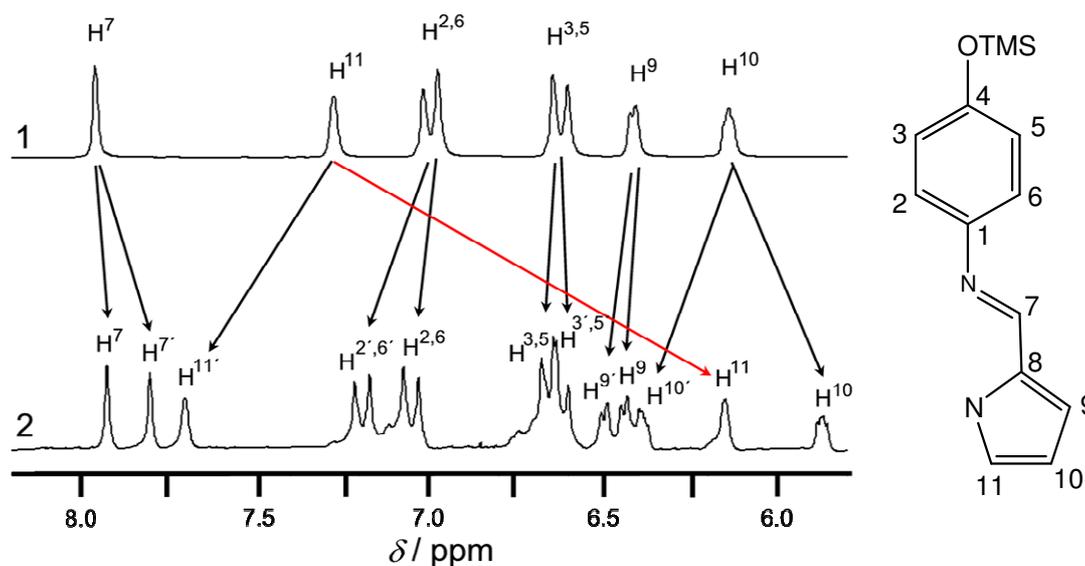


Abbildung 3.10: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $\mathbf{1}$ (oben) und $\mathbf{2}$ (unten) in D_8 -THF, die Beschriftung ist auf der rechten Seite gezeigt.

Aus den ^1H -NMR-Daten der Verbindung $\mathbf{2}$ (in D_8 -THF) ist zu entnehmen, dass zwei Paare identischer Liganden vorliegen (Abbildung 3.10). Im Vergleich zu Verbindung $\mathbf{1}$ zeigt dabei einer der Liganden mit seinem Pyrrolatoring in Richtung des Anisotropiekegels des Phenylrings des anderen Liganden. Durch den Aromaten-Ringstrom erfährt H^{11} dieses Liganden dabei eine erhebliche Hochfeldverschiebung von mehr als 1 ppm verglichen mit

dem entsprechenden Proton des zweiten Liganden. Die genaue Zuordnung der Protonen gelang durch die Auswertung der 2D-NMR-Spektren. So sind im HH-COSY-Spektrum von **2** (siehe Anhang) Kreuzpeaks sowohl zwischen den jeweiligen Resonanzen der Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ und $H^3/H^{3'}$ bzw. $H^5/H^{5'}$ als auch zwischen den jeweiligen Signalen von $H^9/H^{9'}$ – $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{10}/H^{10'}$ – $H^{11}/H^{11'}$ zu erkennen. Im TOCSY sind zusätzlich zu diesen Kopplungen (Abbildung 3.11, blau umrahmt) noch Kreuzpeaks zwischen den jeweiligen Resonanzen der Protonen $H^9/H^{9'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ sichtbar (Abbildung 3.11, rot umrahmt).

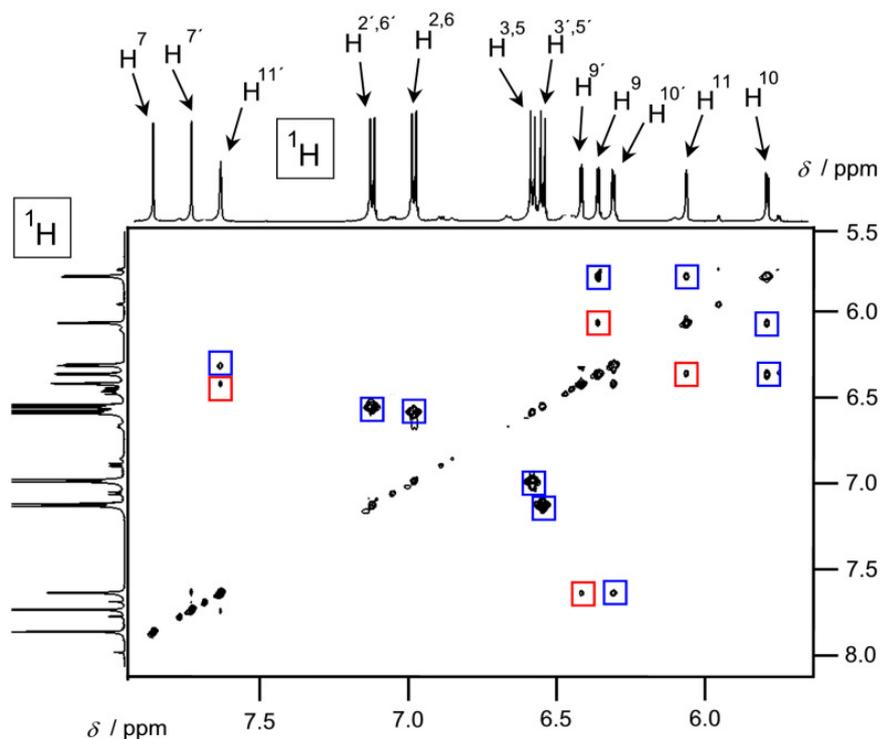


Abbildung 3.11: Ausschnitt aus dem TOCSY-Spektrum der Verbindung **2** in D_8 -THF.

Mit Hilfe der HSQC-Methode ist es möglich, den Protonensignalen die zugehörigen Resonanzen in der ^{13}C -Domäne zuzuordnen. Dabei war auffällig, dass die Resonanz von C^{11} im Vergleich zu der von $C^{11'}$ keineswegs ungewöhnlich hochfeldverschoben ist, wie es bei der Resonanz des zugehörigen Protons H^{11} der Fall gewesen ist. Die Resonanz von C^{11} ($\delta = 147.6$ ppm) erscheint demzufolge sogar bei tieferem Feld als die von $C^{11'}$ ($\delta = 140.2$ ppm).

Die HMBC-Methode lieferte für **2** die Resonanzen aller quartären Kohlenstoffatome. So sind in diesem Spektrum (Abbildung 3.12) Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen der Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ (und $H^3/H^{3'}$ bzw. $H^5/H^{5'}$) und den Kohlenstoffkernen $C^1/C^{1'}$ und $C^4/C^{4'}$ zu erkennen. Zudem besteht eine Kopplung zwischen den Protonen $H^7/H^{7'}$ und den Kohlenstoffatomen $C^1/C^{1'}$. Hinzu kommen Kopplungen der Protonen $H^7/H^{7'}$, $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ mit den Kohlenstoffatomen $C^8/C^{8'}$. Alle diese Kopplungen sind in Abbildung 3.12 rot umrahmt. Die Informationen über Kopplungen der Kohlenstoffatome $C^9/C^{9'}$, $C^{10}/C^{10'}$ und $C^{3,5}/C^{3',5'}$ bzw. $C^{2,6}/C^{2',6'}$ mit den jeweiligen Protonen untereinander, die schon durch die HH-COSY- und TOCSY-Spektren zugänglich waren, sind in Abbildung 3.12 blau umrahmt.

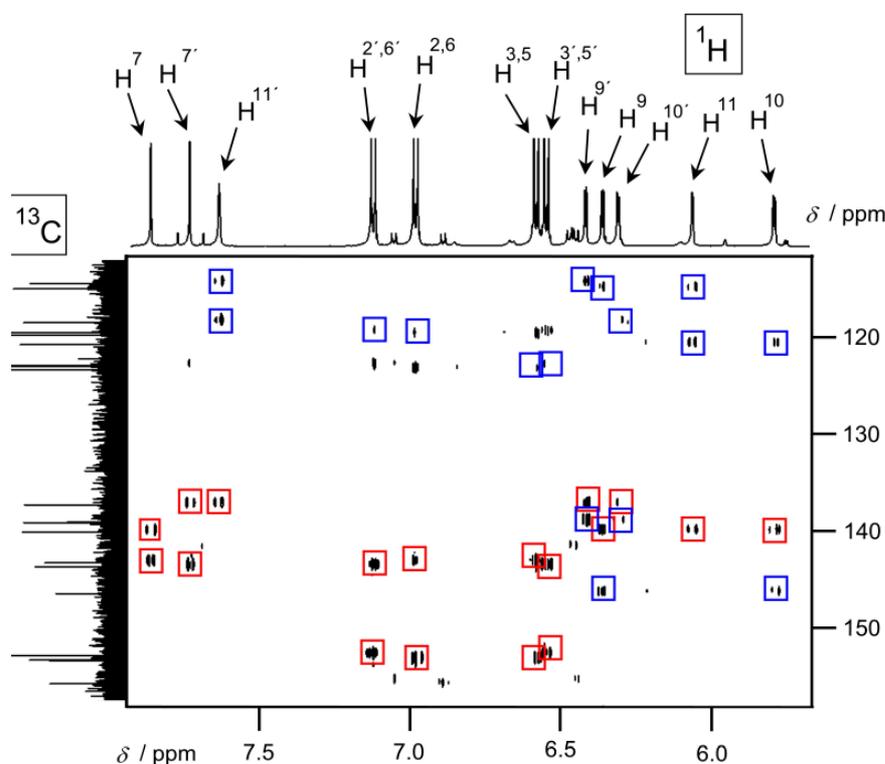


Abbildung 3.12: HMBC-Spektrum der Verbindung **2** in D_8 -THF.

Anhand des NH-HSQC-Spektrums von **2** (Abbildung 3.13) war es außerdem möglich, alle vorher gewonnen NMR-Daten zu validieren und die ^{15}N -Resonanzen der vier verschiedenen Stickstoffatome in **2** zuzuordnen. Dabei sind die Korrelationen der Stickstoffatome des gleichen Liganden rot bzw. blau unterlegt. So koppeln die beiden Protonen $H^7/H^{7'}$ mit zwei verschiedenen Stickstoffatomen, und zwar mit denen innerhalb

eines der zwei verschiedenen Chelatliganden. Die Signale der Iminostickstoffatome erscheinen jeweils bei tieferem Feld als die der Pyrrolatostickstoffatome. Außerdem zeigen die Signale der Pyrrolatostickstoffatome jeweils Kreuzpeaks mit den Protonen $H^7/H^{7'}$, $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$, die Resonanzen der Iminostickstoffatome zusätzlich zu den Kreuzpeaks zu $H^7/H^{7'}$ noch zu $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$. Die geometrische Struktur von **2** wird im Laufe dieser Arbeit im Rahmen von entsprechenden DFT-Berechnungen näher betrachtet werden (Kapitel 3.2.2.6).

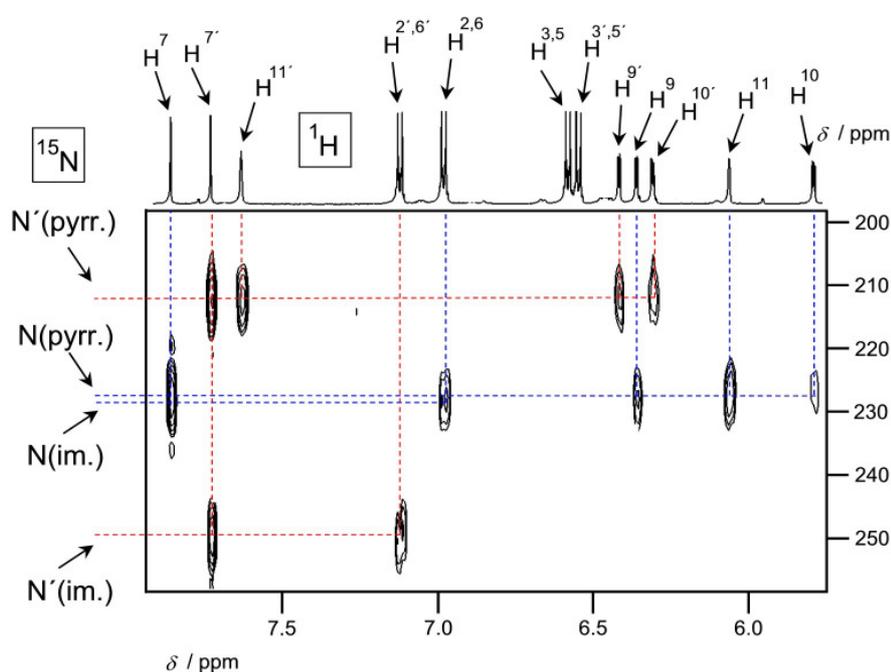


Abbildung 3.13: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **2** in D_8 -THF.

Wird bei der OAT-Reaktion (Schema 3.3), bezogen auf Verbindung **1**, ein Äquivalent Phosphan verwendet, bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe der zweikernigen Verbindungen stehen, ein einheitliches Produkt ist jedoch ebenso nicht zugänglich. Deswegen wurden die im Folgenden beschriebenen Reaktionen mit einem Überschuss an Phosphan (mind. zwei Äquivalente) durchgeführt. Diese Reaktionsführung ermöglicht die Synthese eines nahezu einheitlichen Produktes, die Bildung etwaiger Nebenprodukte kann vermieden werden.

3.2.2. OAT-vollständig

3.2.2.1 Reaktion von 1 mit Trimethylphosphan

In der Reaktion von **1** mit Trimethylphosphan in THF bildet sich nach einigen Stunden aus der violetten Lösung der zweikernigen Verbindung **2** eine grüne Lösung. Sie enthält eine sehr sauerstoffempfindliche Substanz, die durch Sauerstoffzugabe rasch zur $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]^{4+}$ -Spezies **2** und langsam weiter zur Dioxido-Mo(VI)-Spezies **1** zurückreagiert. Die ersten Überlegungen bezüglich dieser Substanz gingen in Richtung einer einkernigen Mo(IV)-Spezies. Aus der Literatur waren im Zusammenhang mit biomimetischen Modellen der Sulfitoxidase bis dato nur Oxido-Mo(IV)-Spezies bekannt, die entweder keinen weiteren Liganden (Fünffach-Koordination)^[56,89,94,96,99], das Produkt selbst (in den meisten Fällen ein Phosphanoxid)^[71,80,86] oder ein Lösungsmittelmolekül^[68] anstelle des zweiten Sauerstoffatoms tragen. Nach Auswertung der ersten Analysen konnten diese Szenarien ausgeschlossen werden. Gegen eine fünffachkoordinierte Spezies sprach das ¹H-NMR-Spektrum (in D₈-THF, Abbildung 3.15), das Signale für zwei inäquivalente Liganden zeigt. Auch wurden keine Anzeichen für ein koordiniertes THF-Molekül gefunden. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist neben den Signalen des freien Trimethylphosphans bei $\delta = -62.4$ ppm bzw. -phosphanoxids bei $\delta = 32.0$ ppm eine weitere Phosphorspezies mit einer Resonanz bei $\delta = 2.4$ ppm zu sehen. Diese Resonanz liegt jedoch für koordiniertes Trimethylphosphanoxid, wie am Beispiel von $\text{Mo}(\text{Tp}^*)\text{O}(\text{SPh})(\text{OPMe}_3)$ ^[75] ($\delta = 62.9$ ppm) gezeigt werden kann, bei zu geringer chemischer Verschiebung. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung eines Trimethylphosphan-Mo(IV)-Komplexes, wobei die ³¹P-Resonanz eines solchen Komplexes, eines Trimethylphosphan- β -Ketiminato-Dioxido-Mo(IV)-Komplexes von *Mösch-Zanetti et al.* bei $\delta = -5.7$ ppm erscheint, und somit vergleichbar ist.^[144]

Die Spezies mit der ³¹P-Resonanz von $\delta = 2.4$ ppm zeigt im PH-HSQC-Spektrum (in D₈-THF) Korrelationssignale zu den Protonen H⁷ und H^{7'} von L und L' in unterschiedlicher Stärke, sowie zum Proton H^{11'} (Abbildung 3.14). Auch besteht eine weitere Kopplung zu den Protonen der am Phosphor gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 1.29$ ppm (im ¹H-NMR beobachtet). Die Kopplungen zu den Ligandenprotonen H⁷ und H^{7'} deuteten auf eine direkte Anbindung einer Phosphorspezies an Molybdän.

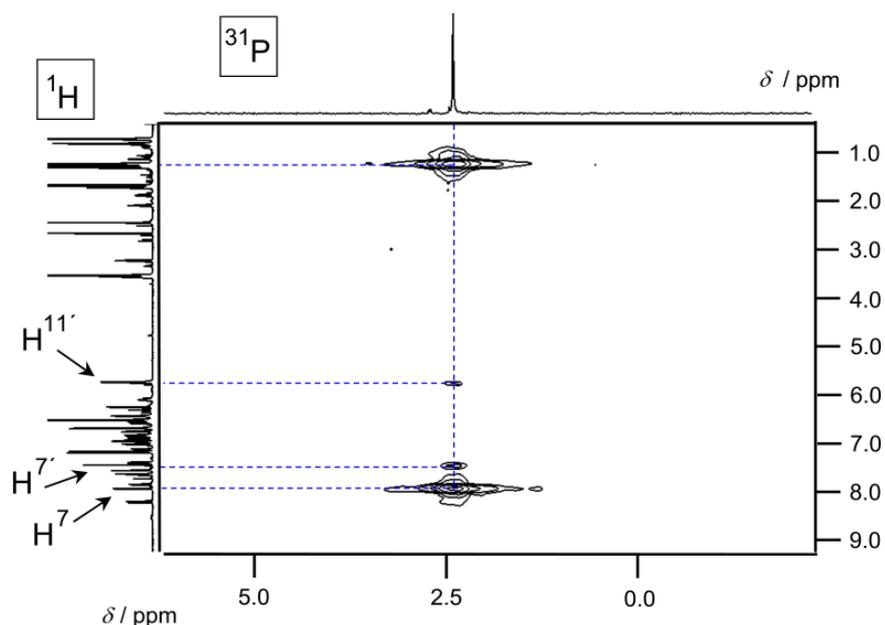
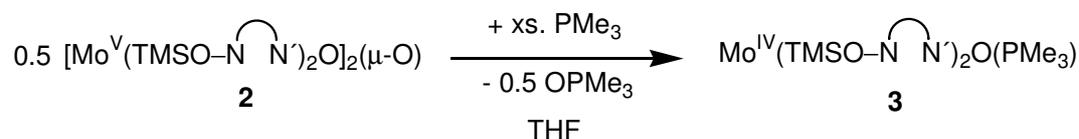


Abbildung 3.14: PH-HSQC-Spektrum der Verbindung **3** in D_8 -THF.



Schema 3.4: Synthese der Verbindung **3**.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (in D_8 -THF) der Verbindungen **1** und **3** (Abbildung 3.15) zeigt, dass durch die Koordination des Phosphans in **3** die beiden Chelatliganden nicht mehr chemisch äquivalent sind. Das Signal eines der beiden Protonen H^7 bleibt ungefähr bei der gleichen Resonanz ($\delta \sim 8$ ppm) wie in **1**, spaltet allerdings in ein Dublettsignal mit einer Kopplungskonstanten $J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz auf (siehe Anhang). Die Ursache hierfür ist die zum Phosphan *trans*-ständige Geometrie des Protons, da durch diese die Kopplung stärker ist (*trans*-Einfluss) als bei einer *cis*-Geometrie. Das *cis*-ständige Proton zeigt ein Singulett (eigentlich Dublett), wobei hier die Kopplungskonstante kleiner als 1 Hz ist und unter den angewandten Messbedingungen nicht aufgelöst wurde.

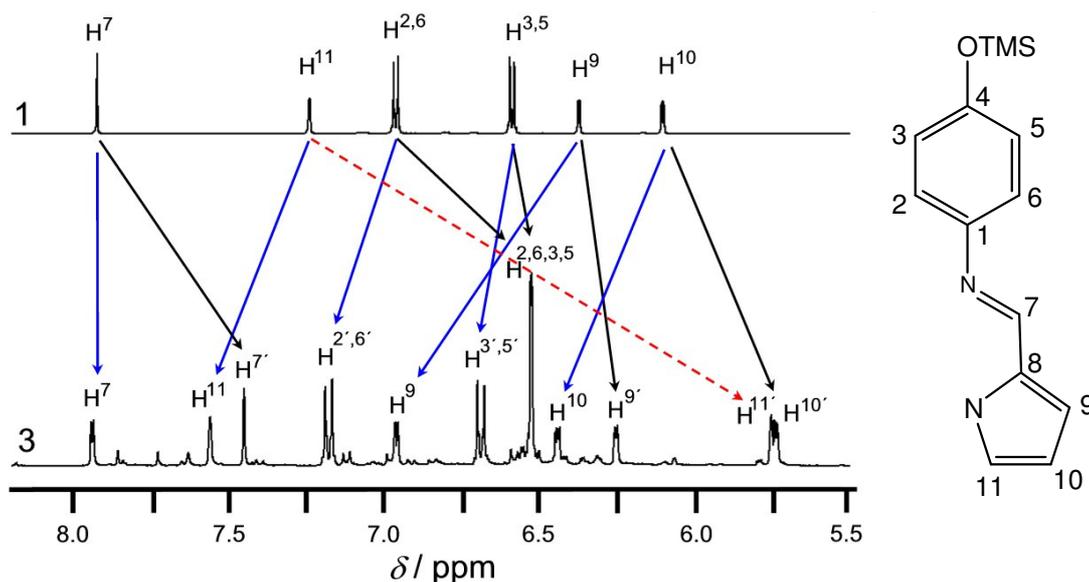


Abbildung 3.15: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1** (oben) und **3** (unten) in D_8 -THF, die Beschriftung ist auf der rechten Seite gezeigt.

Desweiteren fällt auf, dass bei den anderen Protonen relativ zu denen von **1** immer eines der beiden hochfeld- und das andere tieffeldverschoben ist. Dabei gehören stets alle hochfeld- bzw. tieffeldverschobenen Protonen zum selben Chelatliganden. Die Ursache hierfür ist, dass die Möglichkeit der π -Rückbindung des Phosphans stärker auf den zum Phosphan *trans*-ständigen Chelatliganden wirkt und so eine Tieffeldverschiebung verursacht, beim *cis*-ständigen Liganden ist der Effekt weniger wirkungsvoll ausgeprägt. Besonders auffällig ist die Hochfeldverschiebung von $\text{H}^{11'}$ mit einem Wert von ca. 2 ppm. Dieses Proton ist höchstwahrscheinlich, wie H^{11} von **2**, dem Anisotropiekegel eines aromatischen Systems ausgesetzt (siehe Abbildung 3.19, Seite 68). Eine weitere Besonderheit besteht zudem in der zufälligen Isochronie der Resonanzen der aromatischen Protonen $\text{H}^{2,6}$ bzw. $\text{H}^{3,5}$, d.h. deren Signale zufällig zusammen fallen und ein Singulett bei $\delta = 6.57$ ppm bilden.

Die Zuordnung der Atome in einem Chelatliganden gelang durch die Auswertung aller verfügbaren 2D-NMR-Spektren. Dabei waren im HH-COSY-Spektrum Kreuzpeaks sowohl zwischen den jeweiligen Resonanzen der Protonen $\text{H}^2/\text{H}^{2'}$ bzw. $\text{H}^6/\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^3/\text{H}^{3'}$ bzw. $\text{H}^5/\text{H}^{5'}$ als auch zwischen den jeweiligen Signalen von $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ – $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ – $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$ zu erkennen. Im TOCSY-Spektrum von **3** sind zusätzlich zu diesen Kopplungen

(Abbildung 3.16, blau umrahmt) noch Kreuzpeaks zwischen den jeweiligen Resonanzen der Protonen $H^9/H^{9'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ sichtbar (Abbildung 3.16, rot umrahmt).

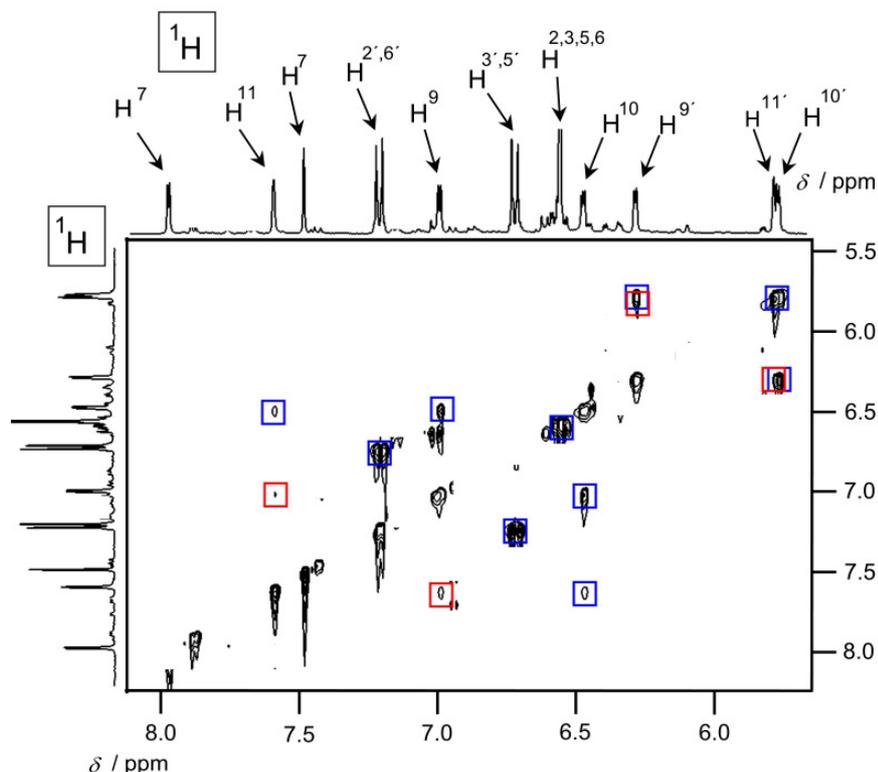


Abbildung 3.16: TOCSY-Spektrum der Verbindung **3** in D_8 -THF.

Anhand der HSQC-Methode war es möglich, allen Wasserstoffresonanzen die dazugehörigen ^{13}C -Resonanzen zuzuordnen. Die HMBC-Methode lieferte für **3** die Resonanzen aller quartären Kohlenstoffatome. So sind in diesem Spektrum (Abbildung 3.17) Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen der Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ (und $H^3/H^{3'}$ bzw. $H^5/H^{5'}$) und den Kohlenstoffkernen $C^1/C^{1'}$ und $C^4/C^{4'}$ zu erkennen. Zudem besteht eine Kopplung zwischen den Protonen $H^7/H^{7'}$ und den Kohlenstoffatomen $C^1/C^{1'}$. Hinzu kommen Kopplungen der Protonen $H^7/H^{7'}$, $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ mit den Kohlenstoffatomen $C^8/C^{8'}$. Alle diese Kopplungen sind in Abbildung 3.17 rot umrahmt. Die Informationen über Kopplungen der Kohlenstoffatome $C^9/C^{9'}$, $C^{10}/C^{10'}$ und $C^{3,5}/C^{3',5'}$ bzw. $C^{2,6}/C^{2',6'}$ mit den jeweiligen Protonen untereinander, die schon durch die HH-COSY- und TOCSY-Spektren zugänglich waren, sind in Abbildung 3.17 blau umrahmt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = 16.4$ ppm die Resonanz der am koordinierten Trimethylphosphan befindlichen Methylkohlenstoffatome als Dublettsignal mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz (siehe Anhang).

Aus dem NOESY-Spektrum von **3** lassen sich drei Kreuzpeaks zwischen Resonanzen verschiedener Liganden erkennen und zwar zwischen den Methylprotonen des Trimethylphosphanliganden und H^{11} , $\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{2',6'}$, außerdem erscheinen Kreuzpeaks zwischen $\text{H}^7/\text{H}^{7'}$ und $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ bzw. $\text{H}^{2,6}/\text{H}^{2',6'}$.

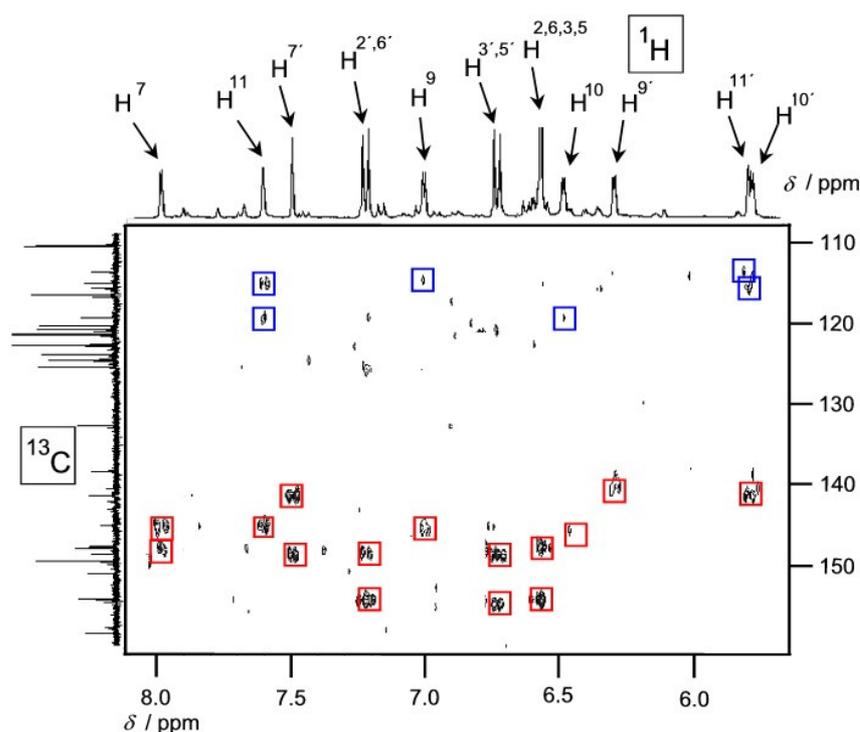


Abbildung 3.17: HMBC der Verbindung **3** in D_8 -THF.

Im NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **3** (in D_8 -THF, Abbildung 3.18) treten vier verschiedene Stickstoffsignale auf, dabei koppeln beide Protonen H^7 mit jeweils zwei dieser Kerne, so dass eine Zuordnung der Stickstoffatome innerhalb der beiden Chelatliganden stattfinden kann. Dabei sind die Korrelationen der Stickstoffatome des gleichen Liganden rot bzw. blau unterlegt. Es koppeln zwei der Stickstoffsignale mit jeweils einem der Protonen $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$, eines zusätzlich mit den Protonen H^9 und H^{10} . Diese beiden Stickstoffatome sind demnach die beiden Pyrrolatostickstoffatome. Das Stickstoffatom, das mit dem Proton H^7 koppelt und dessen ^{15}N -Resonanz bei $\delta = 238.1$ ppm erscheint, koppelt darüber hinaus mit den aromatischen Protonen $\text{H}^{2',6'}$.

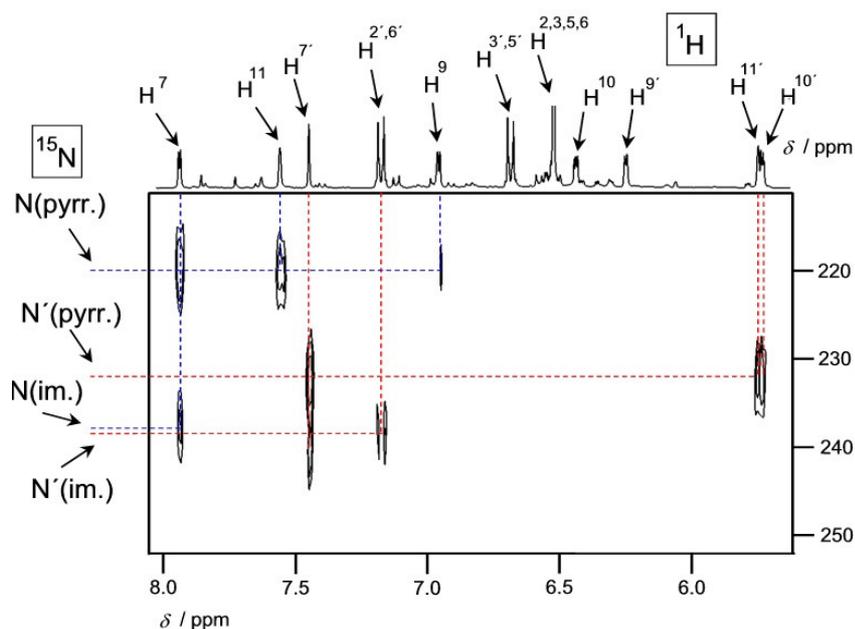


Abbildung 3.18: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **3** in D_8 -THF.

Werden die Daten aller erhaltenen NMR-Spektren zusammengefügt, so ist eine schlüssige Struktur der Verbindung **3** (Abbildung 3.19) ersichtlich. Die starke Hochfeldverschiebung von $\text{H}^{11'}$ wird demnach dadurch verursacht, dass das Proton der Wirkung des Anisotropiekegels des Pyrrolatoringes des Liganden L ausgesetzt ist.

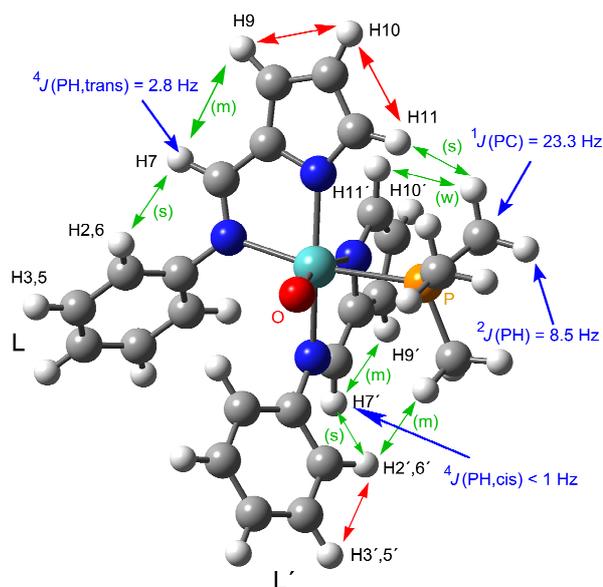


Abbildung 3.19: Durch NMR-Daten abgeleitete Struktur der Verbindung **3** (rot: H-H-Kopplung, blau: P-X-Kopplung, grün: NOE-Kontakte).

Der Oxido- und der Phosphanligand liegen *cis*-ständig in einer Ebene des verzerrten Oktaeders. Weiterhin befinden sich dort das Pyrrolatostickstoffatom des Liganden L und das Iminostickstoffatom des anderen Chelatliganden L'. Die Spitzen des Oktaeders werden von den zwei weiteren Donoratomen der beiden Liganden L und L' besetzt.

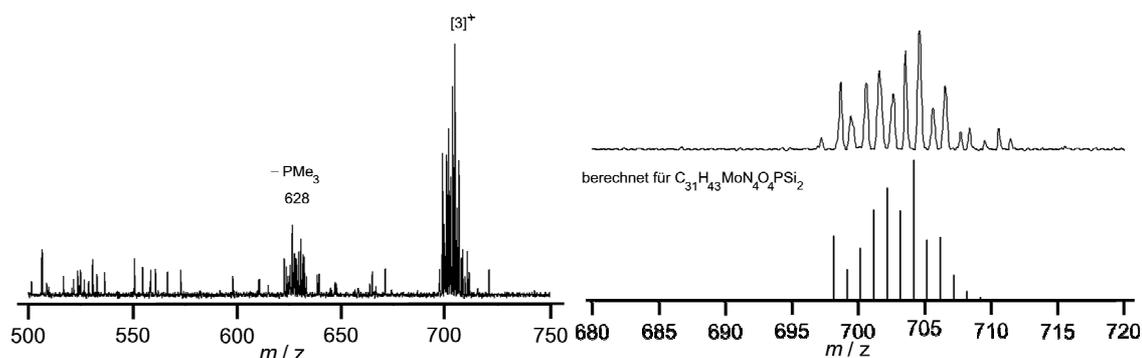
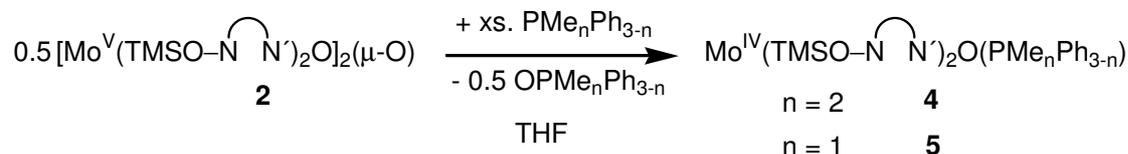


Abbildung 3.20: LIFDI-Massenspektrum der Verbindung **3**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten).

Massenspektrometrische Methoden, wie EI- oder FAB-MS erbrachten aufgrund der Sauerstoffempfindlichkeit von **3** keine verwertbaren Ergebnisse. Schließlich konnte mittels der LIFDI-Methode^[177] ein Massenspektrum der Verbindung erhalten werden (Abbildung 3.20), aus dem abgeleitet wurde, dass es sich tatsächlich um einen Trimethylphosphan-Oxido-Mo(IV)-Komplex **3** handelt (Schema 3.4). Der Molpeak von **3** erscheint bei $m/z = 704$ mit dem korrekten Isotopenmuster (Simulation auf der rechten Seite in Abbildung 3.20), ein weiterer Peak bei $m/z = 627$ stammt von einer durch Dissoziation von PMe_3 aus **3** entstandenen Spezies.

3.2.2.2 Vergleich der Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Verbindungen 3-5



Schema 3.5: Synthese der Verbindungen **4** und **5**.

Bei der Reaktion von **1** mit einem Überschuss an Dimethylphenylphosphan bzw. Methylphenylphosphan bilden sich aus der zweikernigen Verbindung **2** die entsprechenden Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Spezies **4** und **5** (Schema 3.5). Diese sind jedoch im Vergleich zur Verbindung **3** noch empfindlicher gegenüber Sauerstoff, d.h. die vollständige Charakterisierung mittels analytischer Methoden wie IR- oder UV/Vis-Spektroskopie gestaltet sich zunehmend schwierig. So sind diese Verbindungen nur in Gegenwart eines Überschusses der freien Phosphane stabil, was aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (siehe Anhang) ersichtlich ist. Eine vollständige Reinigung der Verbindungen **4** und **5** ist unter diesen Voraussetzungen nicht möglich. Auch ist das vollständige Entfernen der entstandenen Phosphanoxide nicht zu erreichen, weil bei jedem Versuch das zur Stabilisierung der Verbindungen nötige Phosphan in das entsprechende Phosphanoxid umgewandelt wird.

Jedoch konnte auch bei **4** und **5** die Koordination des jeweiligen tertiären Phosphans direkt am Molybdän unter Zuhilfenahme der ^{31}P -NMR-, PH-HSQC-NMR-, NOESY-NMR und LIFDI-MS-Technik nachgewiesen werden, was letztendlich Beweise für die Existenz der Verbindungen lieferte.

Die Reaktion von **1** mit Triphenylphosphan bleibt auf der Stufe von **2** stehen, da entweder a) das Phosphan offensichtlich zu groß ist, den zweikernigen Komplex anzugreifen (kinetische Hemmung) oder b) der mögliche Mo(IV)-PPh₃-Komplex aus sterischen Gründen nicht existent ist (thermodynamische Hemmung).

Allgemeiner Teil

Tabelle 3.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5**, δ [ppm] (in $\text{D}_8\text{-THF}$).

	3	4	5		3	4	5
$\text{H}^{2,6}$	6.57 [pd, 4H]	6.62 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]	6.65 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]	$\text{H}^{2,6'}$	7.22 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	7.07 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.56 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]
$\text{H}^{3,5}$	6.57 [pd, 4H]	6.57 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]	6.58 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]	$\text{H}^{3,5'}$	6.73 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.65 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.43 [d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H]
H^7	7.98 [d, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 1H]	8.00 [d, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 1H]	8.04 [br, s, 1H]	$\text{H}^{7'}$	7.50 [br, s, 1H]	7.43 [s, 1H]	7.27
H^9	7.00 [dvd, $^3J = 3.4$ Hz, 1H]	6.98 [d, $^3J = 3.7$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1H]	7.01 [br, s, 1H]	$\text{H}^{9'}$	6.30 [d, $^3J = 3.4$ Hz, 1H]	6.34 [d, $^3J = 3.4$ Hz, 1H]	6.38 [br, s, 1H]
H^{10}	6.49 [dvd, $^3J = 3.6$ Hz, 1.9 Hz, 1H]	6.35 [dvd, $^3J = 3.7$ Hz, 1.9 Hz, 1H]	6.32 [m, 1H]	$\text{H}^{10'}$	5.78 [dvd, $^3J = 3.3$ Hz, 1.7 Hz, 1H]	5.83 [dvd, $^3J = 3.4$ Hz, 1.7 Hz, 1H]	5.89 [m, 1H]
H^{11}	7.61 [br, s, 1H]	7.18 [m, 1H]	7.07 [br, s, 1H]	$\text{H}^{11'}$	5.80 [br, s, 1H]	5.82 [s, 1H]	5.86 [s, 1H]
PCH_3^1	1.29 [d, $^2J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, 9H]	1.49 [d, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 3H]	1.44 [d, $^2J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, 3H]	PCH_3^2	–	1.36 [d, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 3H]	–
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$	0.29 (s, 9H)	0.26 (s, 9H)	0.23 (s, 9H)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$	0.24 (s, 9H)	0.22 (s, 9H)	0.21 (s, 9H)

Im Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3**, **4** und **5** (in $\text{D}_8\text{-THF}$, Tabelle 3.1) ist zu erkennen, dass in allen Fällen das Proton H^7 eine Resonanz im Bereich von $\delta \sim 8$ ppm zeigt. Dieses ist das zum Phosphan *trans*-ständige Iminoproton mit einer 4J -Kopplung zum Phosphor von ungefähr 3 Hz. Die Signale der Protonen $\text{H}^{7'}$ erfahren in der Reihe **3-5** eine Hochfeldverschiebung. Dies ist auch bei den Protonen H^{11} der Fall, deren Resonanz von $\delta = 7.61$ ppm bei **3** auf ca. $\delta = 7.1$ ppm bei **4** und **5** fällt. Die Resonanzen der Protonen $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{11'}$ erfahren von **3** zu **5** einen geringen Hochfeldshift. Weiterhin sind die Signale der Methylgruppen, die sich an den koordinierten Phosphanen befinden, im Bereich von $\delta = 1.3 - 1.5$ ppm angesiedelt. Bei Verbindung **4** sind zwei Signale für die beiden Methylgruppen vorhanden. Das bedeutet, dass die Rotation des Dimethylphenyl-

phosphanliganden eingeschränkt ist, ganz im Gegenteil zu Verbindung **3**, bei der das Trimethylphosphan freier rotierbar ist. In **5** ist nur eine Methylgruppe am Phosphan vorhanden, folglich gibt es nur ein Methylsignal.

Zusammenfassend ist die Ähnlichkeit der magnetischen Daten der Verbindungen **4** und **5** festzuhalten. Alle Protonen, die den Substituenten des Phosphans am nächsten kommen, d.h. H^{11} , $H^{11'}$ und $H^{9'}$ erfahren durch die Einführung von Phenylgruppen am Phosphan eine deutliche Verschiebung. Dies wird durch eine deutliche Geometrieänderung ausgelöst, die durch den größeren Platzbedarf der Phenylsubstituenten bedingt ist.

Tabelle 3.2: Spektroskopische Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5**, [a] in THF, [b]: Koordinationsverschiebung [ppm], $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Phosphan})$, [c] in $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{THF}$ vs. SCE.

	λ_{max} [nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ^[a]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF) δ [ppm]	$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF) δ [ppm]	$E_{\text{p.Ox}}$ [V] ^[c]	$E_{\text{p.Red}}$ [V] ^[c]
3	294 (26090), 335 (27970),	2.4 (frei -62.4),	238.1, 237.7,	+0.42	-0.24
	410 (9060), 478 (3170),	$\Delta\delta = 64.8^{\text{[b]}}$	232.4, 219.6		
	629 (1050)				
4	330 (19230), 408 (10705),	13.7 (frei -46.3),	239.7, 237.2,	+0.47	-0.18
	476 (5245)	$\Delta\delta = 60.0^{\text{[b]}}$	232.7, 221.1		
5	329 (25950), 423 (5725),	29.9 (frei -27.2),	241.4, 238.6,	+0.49	-0.17
	466 (5560), 552 (3000)	$\Delta\delta = 57.1^{\text{[b]}}$	233.6, 220.8		

In Tabelle 3.2 sind einige spektroskopische Daten der Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Verbindungen **3**, **4** und **5** dargestellt. Die ^{31}P -NMR-Daten der drei Spezies zeigen, dass der Unterschied $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebungen zwischen freiem und koordiniertem Phosphan in allen Fällen mit $\Delta\delta \approx 60$ ppm beträchtlich ist. Dies kann mittels der Tatsache begründet werden, dass infolge der koordinativen Bindung des Phosphans Elektronendichte zum Molybdän übertragen wird. Dadurch kann die Abschirmung am Phosphoratom nicht mehr in demselben Maße gegeben sein.

Zudem scheint sich ein Trend abzuzeichnen, wonach dieser Unterschied ($\Delta\delta$) in der Reihe 3-5 abnimmt. Die zunehmende Größe bei gleichzeitig abnehmender Basizität der koordinierten Phosphate führen vermutlich zu einer schwächeren Mo-P-Bindung und damit zu einer geringeren Koordinationsverschiebung.

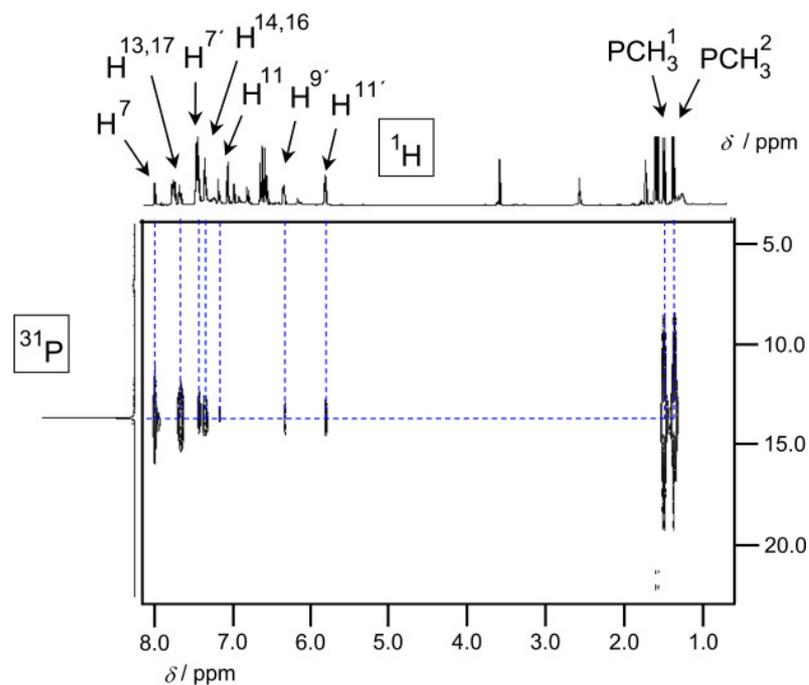


Abbildung 3.21: PH-HSQC-Spektrum der Verbindung 4 in D_8 -THF.

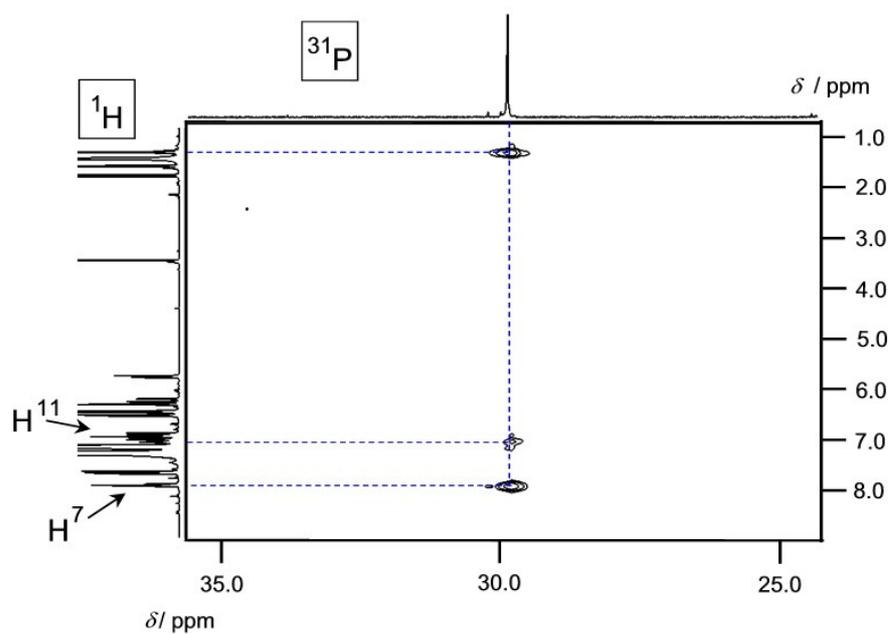


Abbildung 3.22: PH-HSQC-Spektrum der Verbindung 5 in D_8 -THF.

Aus den PH-HSQC-Spektren der Verbindungen **4** (Abbildung 3.21) und **5** (Abbildung 3.22) in D_8 -THF wird ersichtlich, dass das Phosphoratom des am Molybdän koordinierten Phosphans jeweils mit den beiden Protonen H^7 und H^{11} koppelt, bei **4** noch zu $H^{7'}$, $H^{9'}$, $H^{11'}$ und zu den Protonen der sich am koordinierten Phosphan befindlichen Phenylgruppe ($H^{13,17}$ und $H^{14,16}$). Auch besteht eine weitere Kopplung zu den Protonen der am Phosphor gebundenen Methylgruppen bei ungefähr $\delta = 1.0$ ppm (im 1H), im Falle von **4** sind dies zwei, bei **5** eine Methylgruppe. Die Kopplungen zu den Protonen der Chelatliganden deuteten auch hier auf eine Koordination des Phosphans am Molybdän.

Die ^{15}N -NMR-Daten von **3-5** (Tabelle 3.2) zeigen in allen Fällen Signale, die vier chemisch nicht äquivalenten Stickstoffatomen zuzuordnen sind, wie es bei der Anwesenheit zweier chemisch unterschiedlicher Liganden L und L' zu erwarten ist. Dabei gehören die Signale mit den größten Verschiebungen ($\delta \sim 240$ ppm) zu den Iminostickstoffatomen und die anderen ($\delta \sim 230/220$ ppm) zu den Pyrrolatostickstoffatomen. Zusätzlich gehören die am weitesten tieffeld- bzw. hochfeldverschobenen Signale innerhalb einer Stickstoffatomgruppe zum gleichen Liganden. Diese Beobachtungen bekräftigen die strukturelle Verwandtschaft der hier vorgestellten Komplexe **3-5**.

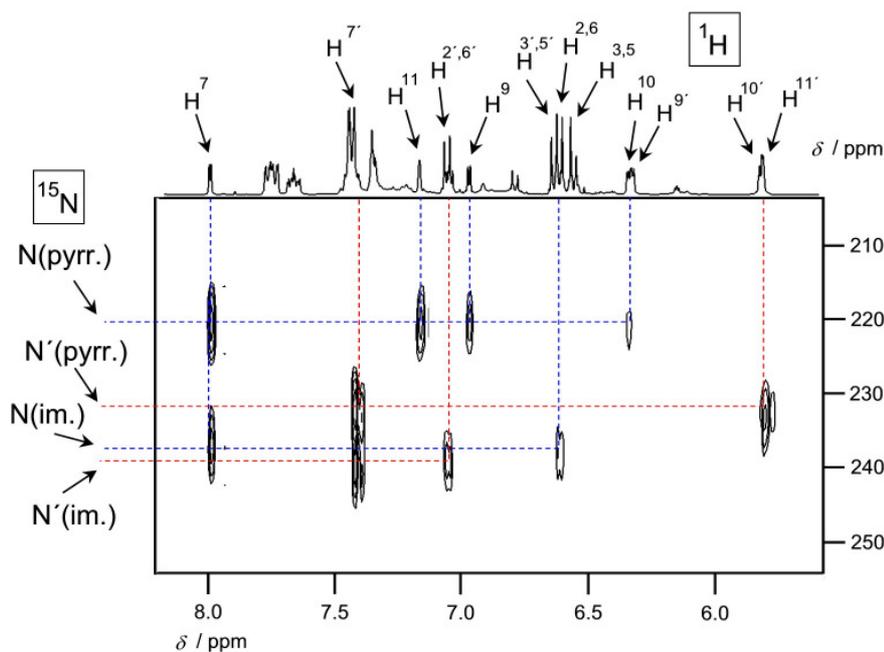


Abbildung 3.23: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **4** in D_8 -THF.

In den NH-HSQC-Spektren der Verbindungen **4** (Abbildung 3.23) und **5** (Abbildung 3.24) in D_8 -THF sind im Vergleich zu dem der Verbindung **3** (Abbildung 3.18) zusätzlich die Kopplungen der beiden Iminostickstoffatome zu den aromatischen Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ der Phenolgruppe zu erkennen, so dass in diesen Fällen auch ohne NOE-Kontakte eine genaue Zuordnung zum jeweiligen Liganden möglich ist. Wiederum koppeln die Pyrrolatostickstoffkerne mit den jeweiligen Protonen $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$. Die $H^7/H^{7'}$ -Protonen koppeln mit beiden Stickstoffatomen des jeweiligen Chelatliganden.

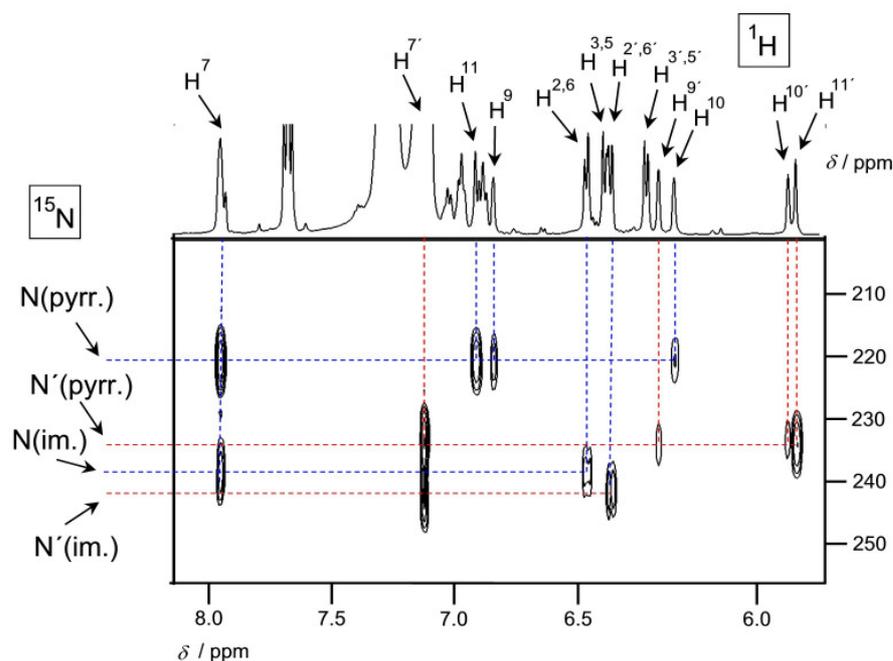


Abbildung 3.24: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **5** in D_8 -THF.

Auch konnten die Verbindungen **4** und **5** mit der LIFDI-Methode massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Im LIFDI-Massenspektrum von **4** (Abbildung 3.25) ist bei $m/z = 764$ der Molpeak der Verbindung mit korrektem Isotopenmuster zu sehen (Simulation auf der rechten Seite der Abbildung 3.25). Weiterhin ist ein Peak bei $m/z = 627$ angedeutet, der einer Spezies zuzuordnen ist, die aus **4** durch Dissoziation des Dimethylphenylphosphans entsteht.

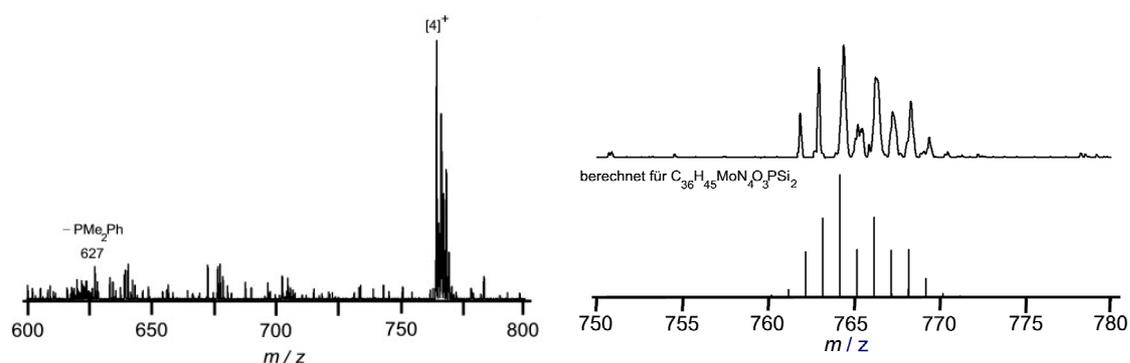


Abbildung 3.25: LIFDI-MS der Verbindung **4**, Molpeak mit Simulation (unten).

Im LIFDI-MS von **5** (Abbildung 3.26) ist bei $m/z = 827$ der Molpeak der Verbindung mit dem korrekten Isotopenmuster zu sehen, wie es auch auf der rechten Seite der Abbildung 3.26 die entsprechende Simulation beweist. Weiterhin sind Peaks bei $m/z = 844$ (entspricht $\mathbf{5} + \text{O}$), $m/z = 766$ (nicht zugeordnet) und $m/z = 627$ ($\mathbf{5} - \text{PMePh}_2$) zu erkennen.

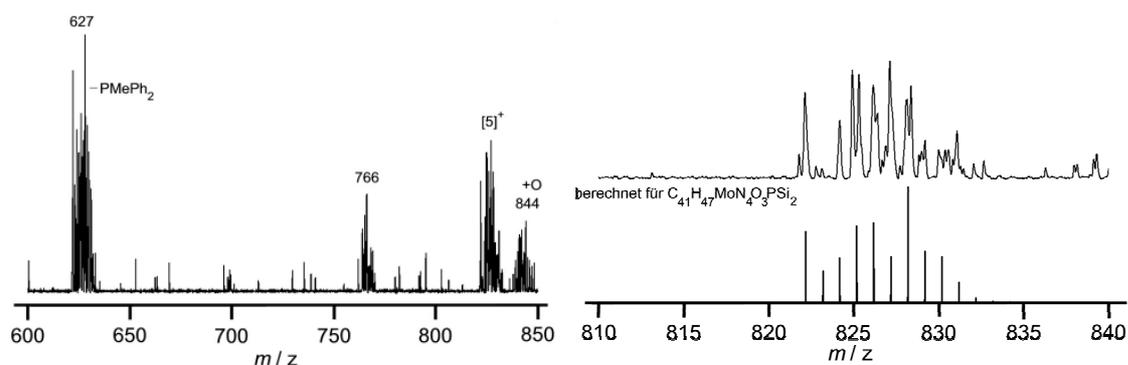


Abbildung 3.26: LIFDI-MS der Verbindung **5** (links), Molpeak mit Simulation (rechts).

Verbindung **3** zeigt im UV/Vis-Spektrum zwei π - π^* -Übergänge im Bereich zwischen $\lambda = 290$ nm und $\lambda = 340$ nm (Abbildung 3.27). Bei Verbindung **4** ($\lambda = 330$ nm) und **5** ($\lambda = 329$ nm) ist nur noch einer dieser Übergänge sichtbar (Abbildung 3.27). Dies ist durch die Zunahme der Anzahl anwesender Phenylgruppen (an den Phosphanen) zu erklären, die diesen Bereich abdecken. Weiterhin zeigen alle drei hier besprochenen Spezies zwei LMCT-Übergänge, einen im Bereich zwischen $\lambda = 405 - 425$ nm und den anderen zwischen $\lambda = 465 - 480$ nm (Tabelle 3.2).

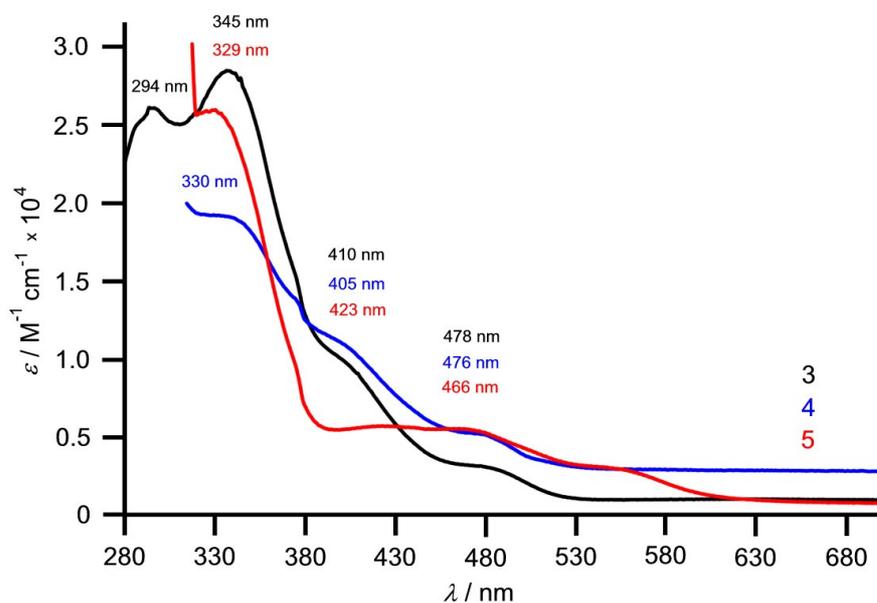


Abbildung 3.27: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **3**, **4** und **5** in THF.

Für die Spezies **3** und **5** sind d-d-Übergänge zu beobachten und zwar im Bereich zwischen $\lambda = 550 - 630$ nm.

Einen Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von **3**, **4** und **5** zeigen die Cyclovoltammogramme (Abbildung 3.28). Alle drei Spezies werden im Bereich zwischen $E = +0.4$ V und $E = +0.5$ V irreversibel oxidiert und Folgeprodukte werden gebildet.

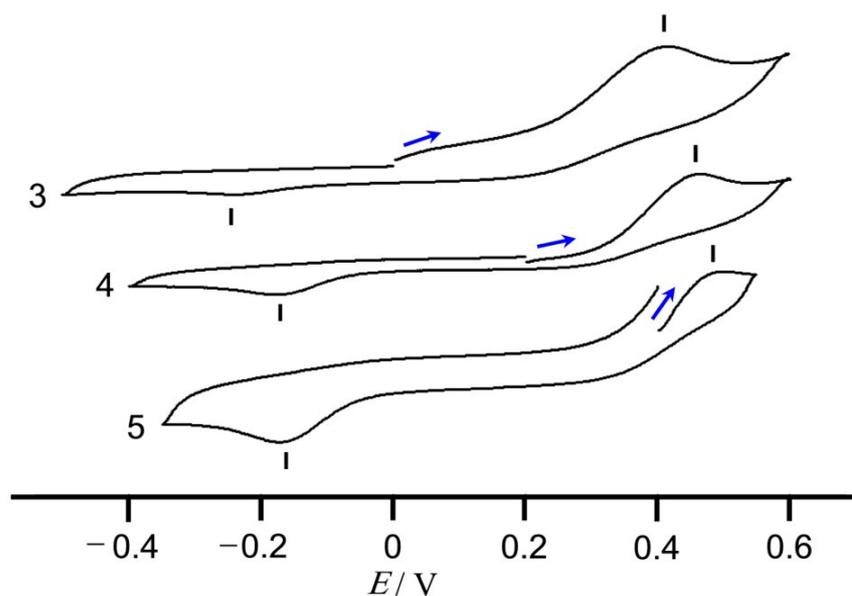


Abbildung 3.28: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **3**, **4** und **5** in THF (mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, vs. SCE).

Dabei steigt das Potential für die Oxidation mit zunehmender Größe bzw. abnehmender Basizität des Phosphans, d.h. durch die Zunahme der Zahl der Phenylsubstituenten am Phosphan wird weniger Elektronendichte auf das koordinierte Phosphan „geschoben“, woraus resultiert, dass die Oxidation des Molybdäns schwieriger wird. Die darauf folgende Rückreduktion des Folgeprodukts liegt im Bereich zwischen $E = +0.15$ und $E = +0.25$ V.

Ein wichtiger Marker für die Charakterisierung der Molybdän-Sauerstoffbindung ist die Energie der Mo–O-Schwingung, die typischerweise im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 800 - 1000$ cm^{-1} angesiedelt ist.^[80] In der hier vorgestellten Reihe an Spezies variieren die Werte von $\tilde{\nu} = 954$ cm^{-1} (**3**), über $\tilde{\nu} = 933$ cm^{-1} (**4**) bis hin zu $\tilde{\nu} = 881$ cm^{-1} (**5**). Dies ist wiederum über die zunehmende Größe und die abnehmende Basizität der koordinierten Phosphane zu erklären. In der Reihe der Verbindungen **3-5** sinkt die Basizität der koordinierten Phosphane, d.h. durch die Verminderung der Elektronendichte am Phosphan durch Einführung von Phenylsubstituenten erfährt die Mo–P- σ -Hinbindung eine Schwächung. Das sterische Kriterium ist der Tolman-Kegelwinkel^[178] der koordinierten Phosphane (118° für Trimethylphosphan, 122° für Dimethylphenylphosphan und 136° für Methylphenylphosphan), d.h. also, dass ebenfalls mit zunehmender Größe dieses Winkels die Mo–P-Bindung schwächer wird.

3.2.2.3 Die Geschwindigkeit des OAT

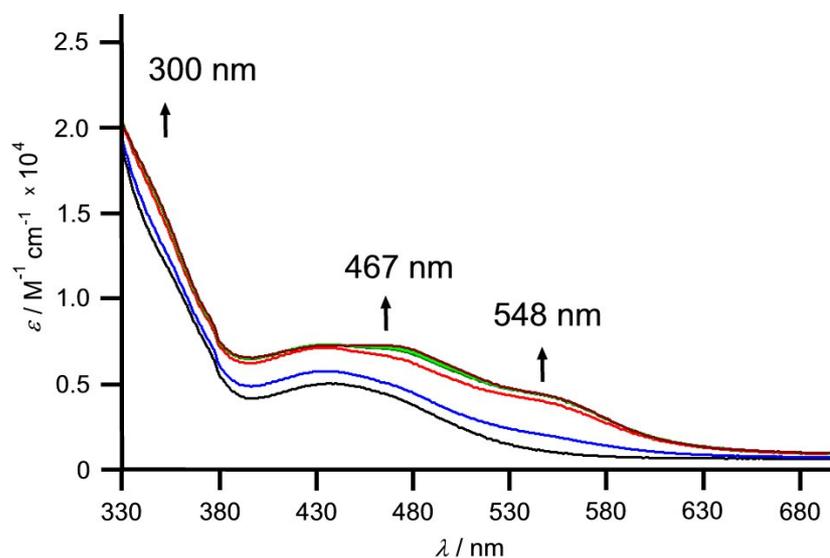
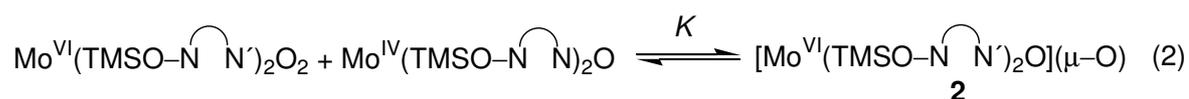
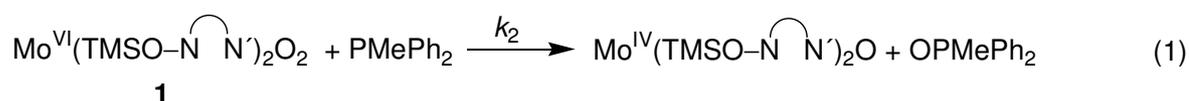


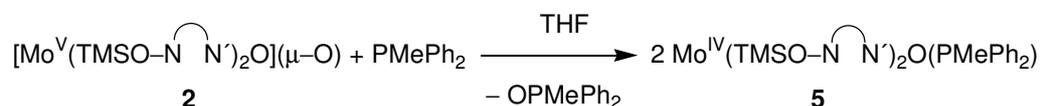
Abbildung 3.29: UV/Vis-Spektren während der Reaktion von **1** mit PMePh_2 bei 328 K zwischen 0–16 min (in THF).

Die UV/Vis-Spektren während der Reaktion von **1** mit PMePh_2 in THF bei 328 K in der Zeitspanne zwischen 0 und 16 Minuten sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Erkennbar ist dabei ein rascher Anstieg der Absorption bei $\lambda = 467$ und $\lambda = 548$ nm. Da Komplex **2** die einzige Verbindung darstellt, die bei 548 nm ein solches Maximum besitzt, muss sich **2** sehr schnell bilden. In dieser Zeitspanne sind die beiden Reaktionen (1) und (2) aus Schema 3.6 abgelaufen. Dabei ist k_2 die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, so dass sie von der Konzentration des Mo(VI)-Komplexes und der des eingesetzten Phosphans abhängt.^[25,95,106] Die Gleichgewichtskonstante K zur Bildung des zweikernigen Komplexes **2** ist groß, d.h. die Hinreaktion von (2) ist schneller als der OAT selbst.



Schema 3.6: Reaktionen zur Bildung der Verbindung **2** ausgehend von **1**.

Der weitere Verlauf der Reaktion (Schema 3.7) ist in Abbildung 3.30 anhand der UV/Vis-Spektren in THF im Zeitraum zwischen 16 min – 30 Stunden dargestellt.



Schema 3.7: Bildung von **5** ausgehend von Verbindung **2**.

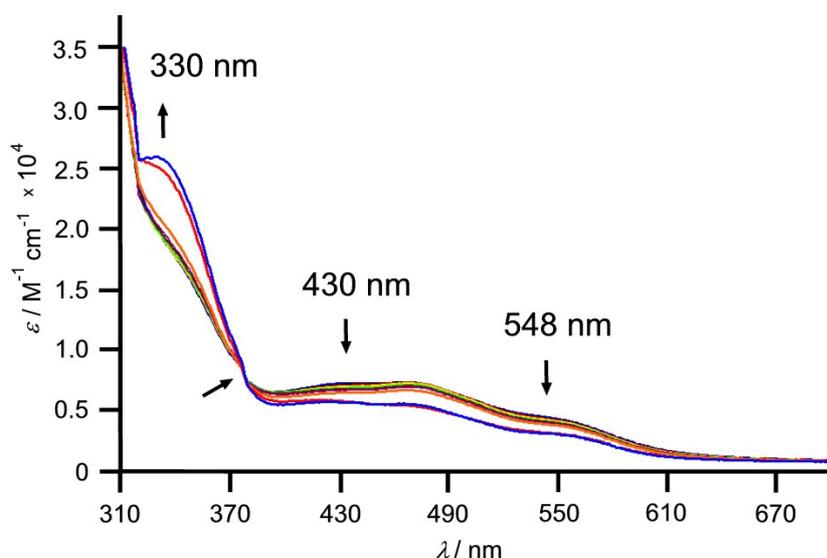


Abbildung 3.30: UV/Vis-Spektren während der Reaktion von **1** mit PMePh_2 bei 328 K zwischen 16 min–30 h (in THF).

Dabei nimmt das Maximum bei $\lambda = 548 \text{ nm}$ sehr langsam ab und es tritt ein isosbestischer Punkt bei $\lambda = 380$ in Erscheinung. Dies deutet auf eine ausgeprägte Stabilität der Verbindung **2** gegenüber Disproportionierung (Rückreaktion der zweiten Reaktion aus Schema 3.6) hin. Diese konnte zusätzlich durch eine Verdünnungsreihe bewiesen werden, wobei **2** in einem Konzentrationsbereich von $c = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ mM}$ dem Lambert-Beer-Gesetz folgt.

Die Kinetik des Sauerstoffatomtransfers von **1** bezüglich der Reihe an Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ wurde untersucht, indem bei $\lambda = 548 \text{ nm}$, bei der Komplex **2** ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum besitzt, zeitabhängig die Absorption gemessen wurde. Dies geschah unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung, d.h. mit einem großen Überschuss an Phosphan.

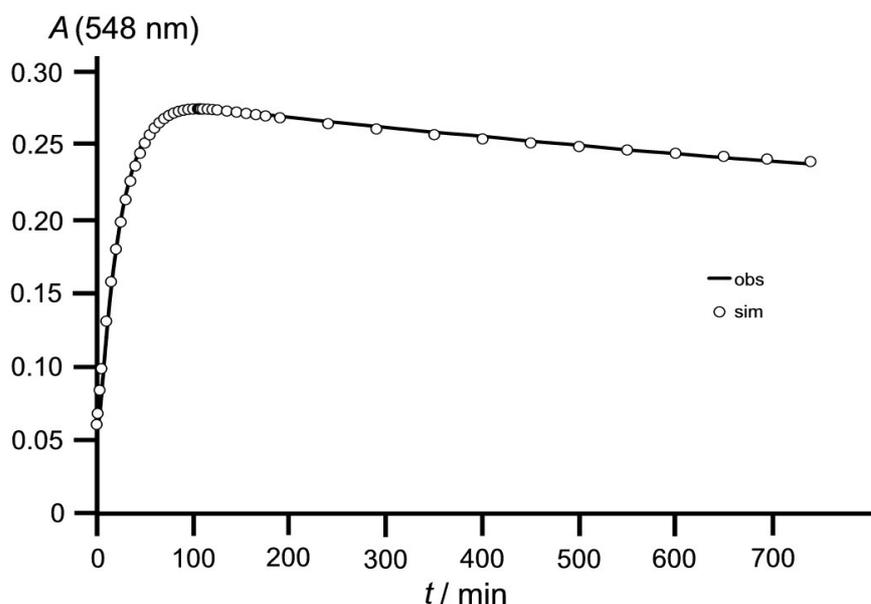


Abbildung 3.31: Auftragung von A gegen t während der Reaktion von **1** mit 100 Äquivalenten Triphenylphosphan bei 323 K (o = simulierte Kurve) bei $\lambda = 548\text{ nm}$.

Die erhaltenen Kurven (Absorption über Zeit) wurden nun mit dem Kinetiksimulationsprogramm Kinfite 7 numerisch simuliert und angepasst (ein Beispiel befindet sich in Abbildung 3.31). Dazu wurden die beiden in Schema 3.6 gezeigten Reaktionen herangezogen. Als Startwerte für die Simulationen dienten die Extinktionskoeffizienten der bekannten Mo(VI)-, Mo(V)- und Mo(IV)-Spezies bei $\lambda = 548\text{ nm}$. Die Gleichgewichtskonstante K der Komproportionierungsreaktion von Mo(IV) und Mo(VI) zum zweikernigen Komplex **2** wurde ebenfalls für die Simulationen herangezogen. Dabei ist das Komproportionierungsgleichgewicht zu allen Zeiten der Reaktionskoordinate sehr schnell eingestellt.

Nach Messungen bei Temperaturen zwischen 293 – 333 K konnte durch die numerischen Simulationen die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2 (Gleichung 1, Schema 3.6) des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (der Angriff des Phosphans an einem der beiden Sauerstoffatome von Verbindung **1**) erhalten werden und aus dieser die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_1 ($k_1 = k_2 * c(\text{Phosphan})$) berechnet werden. Durch anschließende Eyring-Analyse (Abbildung 3.32) sind die Aktivierungsparameter der Reaktion zugänglich (siehe Tabelle 3.3 und Experimenteller Teil).

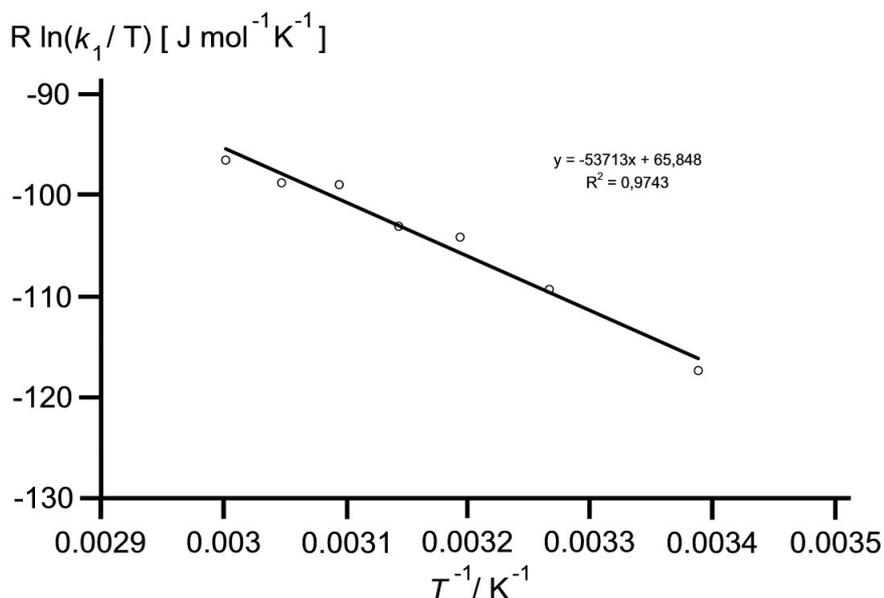


Abbildung 3.32: Eyring-Plot für die Reaktion von **1** mit Methylphenylphosphan im Temperaturbereich 293 – 333 K.

Anhand der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit zunehmender Größe des Phosphans und abnehmender Basizität sinkt (Tabelle 3.3).

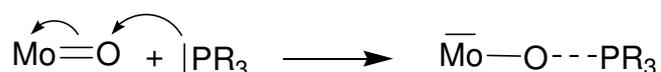
Tabelle 3.3: Kinetische Daten der Reaktion der Verbindung **1** mit $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0-3$) in THF.

Phosphan	k_2 (295 K) [(M s) ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG_{298}^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
PMe_3	1.1×10^{-1}	50 ± 5	-138 ± 20	91 ± 10
PMe_2Ph	1.0×10^{-1}	50 ± 5	-135 ± 20	90 ± 10
PMePh_2	4.2×10^{-2}	54 ± 5	-132 ± 20	93 ± 10
PPh_3	1.0×10^{-2}	49 ± 5	-162 ± 20	97 ± 10

Eine quantitative Analyse der Ligandeneffekte^[179,180] ergab, dass es bei der Reaktion von **1** mit den Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) einen linearen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_2 (bzw. $\log k_2$) und sowohl dem elektronischen ($\text{p}K_a$ -Wert) als auch dem sterischen Parameter θ (Tolman-Kegelwinkel) der Phosphane gibt (graphische Darstellung, siehe Anhang). So ist davon auszugehen, dass beide Effekte in dieselbe Richtung wirken, z. B. ist die Reaktion mit dem kleinsten und basischsten Phosphan (Trimethylphosphan) bei $T = 295$ K ungefähr 10 Mal schneller als die mit dem größten (Triphenylphosphan).

Die in allen vier Fällen stark negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger weist auf einen assoziativen Mechanismus der Reaktion zwischen **1** und den Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0\dots 3$) hin. Diese Beobachtung steht in Analogie zu bekannten Modellsystemen.^[25,95,99,106]

Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger selbst ist bei Verwendung von PMe_3 , PMe_2Ph und PMePh_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich und wird erst bei PPh_3 stärker negativ. Die Phosphane PMe_2Ph und PMePh_2 sind aufgrund der Anwesenheit von Methylsubstituenten offensichtlich in der Lage, sich (und damit ihre(n) Phenylsubstituenten) bei der Ausbildung des Übergangszustandes so günstig anzuordnen, dass der vorhandene Platz ausreicht, um im Vergleich zu Trimethylphosphan keine messbare Veränderung von ΔS^\ddagger zu beobachten. Da PPh_3 durch drei Phenylsubstituenten nicht zu einer solchen günstigen Anordnung in der Lage ist, besitzt das betreffende System im Vergleich dazu weniger Freiheitsgrade im Übergangszustand. Oder anders ausgedrückt: Bei der Verwendung von PPh_3 ist der Übergangszustand geordneter.



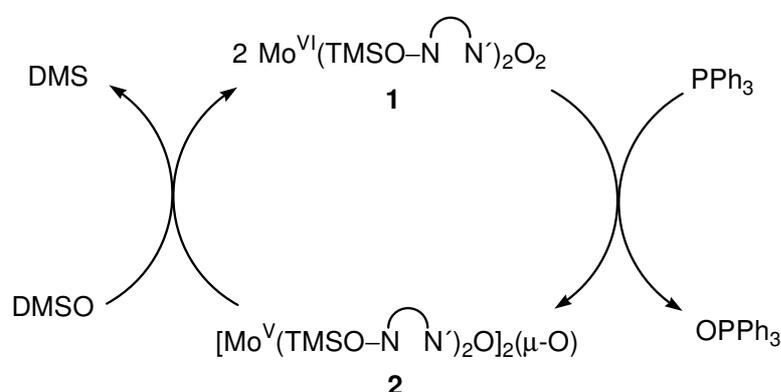
Schema 3.8: Ausbildung des Übergangszustands beim Angriff eines tertiären Phosphans PR_3 an eine Mo–O-Bindung.

Die Werte der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger sind im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle untersuchten Phosphane gleich. Dies wird vermutlich dadurch verursacht, dass sich bei der Ausbildung des Übergangszustandes (Schema 3.8) die Unterschiede im Verlust der Mo–O- π -Bindungsenergie und der Summe aus dem Gewinn der P–O- σ -Bindungsenergie mit der Energie der Mo–O- σ -Bindung der einzelnen Reaktionen gegenseitig in etwa aufheben. Zum Beispiel ist die Energie zur P–O-Bindungsbildung bei einem stärker nukleophilen Phosphan wie Trimethylphosphan im Vergleich zu einem weniger starken Nukleophil wie Triphenylphosphan größer. Da in allen Fällen der Energieverlust der Mo–O- π -Bindung gleich ist, wird der Unterschied dadurch kompensiert, dass die Mo–O- σ -Bindung im Falle von Triphenylphosphan stärker als bei Trimethylphosphan ist.

Infolge der vergleichbaren Werte der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und der Entropien ΔS^\ddagger sind die Werte der freien Enthalpien ΔG_{298}^\ddagger des OAT von **1** auf die Reihe der verwendeten Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 1 \dots 3$) ebenfalls von vergleichbarer Größe. Bei Verwendung von PPh_3 ist dagegen eine erhebliche Erhöhung von ΔG_{298}^\ddagger zu beobachten, ein Vorgang dem bei diesem System insgesamt eine Erhöhung der Energie des Übergangszustands korrespondiert.

3.2.2.4 OAT der Trimethylphosphan-Oxido-Mo(IV)-Spezies **3** mit DMSO

In einer vorangegangenen Arbeit^[175] wurde der doppelte OAT zwischen Triphenylphosphan und DMSO unter Mitwirkung der Verbindung **1** untersucht. Dazu wurden die beiden Substrate und Verbindung **1** in einem NMR-Röhrchen vermischt, bei verschiedenen Temperaturen über einen längeren Zeitraum erhitzt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Umsatz des Triphenylphosphans bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass **1** grundsätzlich dazu in der Lage ist für diesen doppelten OAT (Schema 3.9) als Katalysator zu fungieren. Es wurde davon ausgegangen, dass der Molybdänkatalysator während der Reaktion zwischen den Oxidationsstufen +VI, +V und +IV wechselt. Die Erfahrungen aus der hier vorliegenden Arbeit führten zu der Veranlassung, dieses Bild zu revidieren. Da herausgefunden wurde, dass beim OAT von **1** auf Triphenylphosphan der zweikernige Komplex **2** das Endprodukt darstellt, wobei keine Mo(IV)-Spezies auftritt, ist dieses Verhalten auch beim doppelten OAT von Triphenylphosphan und DMSO folgerichtig.



Schema 3.9: Doppelter OAT zwischen PPh_3 und DMSO.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde gezeigt, dass beim OAT von **1** bezüglich der Reihe der Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 1 \dots 3$) zwar ebenfalls in allen Fällen der zweikernige Komplex **2** durch Komproportionierung entsteht, dieser jedoch mit einem zweiten Äquivalent der Phosphane zu den Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Spezies **3-5** weiterreagiert.

An dieser Stelle galt es nun herauszufinden, was geschieht, wenn den besagten Mo(IV)-Spezies ein geeignetes Substrat für einen OAT angeboten wird, d.h. ein Sauerstoffübertragungsreagenz. In einem NMR-Röhrchen wurde dazu Verbindung **3** in $\text{D}_8\text{-THF}$ gelöst und mit einem Überschuss an DMSO versetzt. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte der Reaktionsverlauf des bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführten Versuchs nachvollzogen werden (Abbildung 3.33).

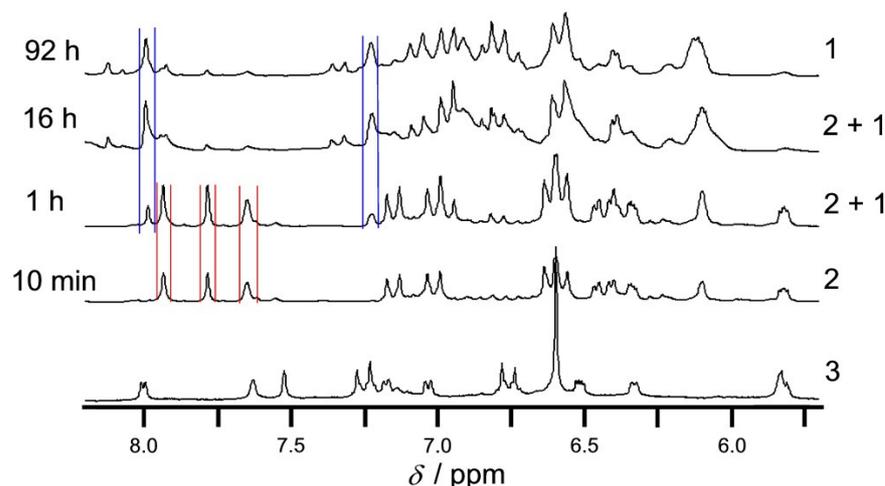


Abbildung 3.33: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren während der Reaktion von **3** mit DMSO über einen Zeitraum von 92 h.

Dabei zeigte sich, dass **3** schon nach 10 min Reaktionszeit komplett verschwunden ist, mittlerweile hat sich der zweikernige Komplex **2** gebildet. Dabei gehören die in Abbildung 3.33 rot eingefassten Resonanzen im zweiten Spektrum von links nach rechts zu den Protonen H^7 , $\text{H}^{7'}$ und H^{11} von **2**. Nach insgesamt 1 h sind bei $\delta = 7.94$ (H^7) und $\delta = 7.24$ (H^{11}) Signale von Protonen der Verbindung **1** auszumachen (blau eingefasst), deren Anteil immer mehr zunimmt. Nach 16 h Reaktionszeit ist fast nur noch **1** nachzuweisen, jedoch auch nach 92 h sind immer noch Spuren von **2** zu sehen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der OAT ausgehend von **3** mit DMSO ähnlich abläuft wie der OAT von **1**

auf PR_3 . Im ersten Schritt erfolgt der eigentliche Sauerstoffatomtransfer von DMSO auf die Mo(IV)-Verbindung. Die entstehende DMSO-Oxido-Mo(IV)-Verbindung verliert das Dimethylsulfid innerhalb kürzester Zeit, dabei frei werdendes **1** komproportioniert sehr schnell mit der noch vorhandenen Mo(IV)-Verbindung zum zweikernigen Komplex **2**, der thermodynamisch günstigsten Verbindung in diesem System. Diese ist dann in der Lage, mit dem Überschuss an DMSO zu Verbindung **1** weiterzureagieren, jedoch wesentlich langsamer im Vergleich zur ersten Reaktion.

3.2.2.5 Qualitative Versuche zur Substitution der Phosphane von **3** und **4**

(a) Da es bei einigen Modellsystemen molybdänhaltiger Oxotransferasen möglich ist, eine Aqua-Mo(IV)-Verbindung auszubilden, wurde dies mit dem hier vorgestellten System nachvollzogen. Dazu wurde eine Lösung der Spezies **3** in THF einem Überschuss an Wasser ausgesetzt und die Reaktion bei erhöhter Temperatur über einen längeren Zeitraum (52 h) mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Exemplarisch dafür sind in Abbildung 3.34 die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von **3** mit Wasser.

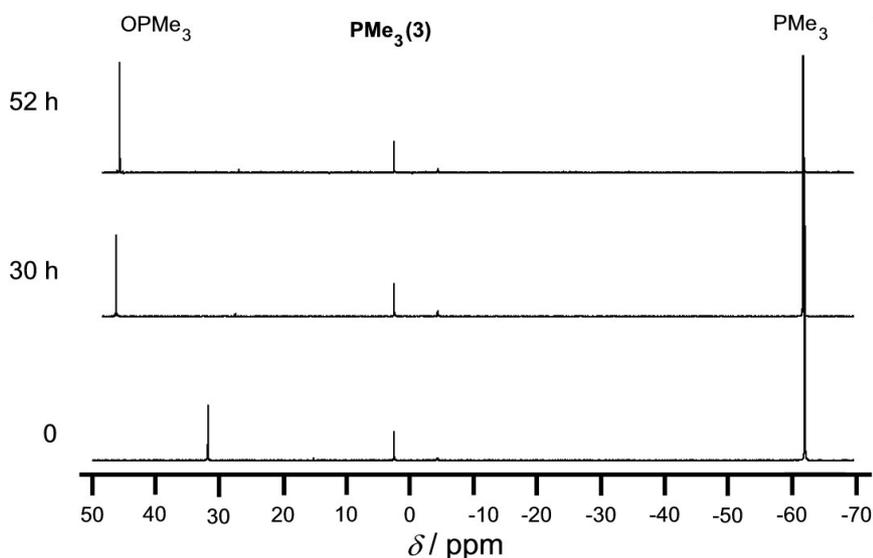


Abbildung 3.34: ^{31}P -NMR-Spektren während der Reaktion von **3** mit H_2O über einen Zeitraum von 52 h.

Dabei ist zu erkennen, dass neben dem Überschuss an Wasser (5 Äquivalente bzgl. **3**) auch mit einem Überschuss an Phosphan gearbeitet wurde, so dass die möglichen

Liganden (Phosphan und Wasser) im gleichen Maße konkurrieren konnten. Die Erkenntnis dieses Versuchs ist die Stabilität des Signals des koordinierten Trimethylphosphans unter den gegebenen Umständen, so dass davon auszugehen ist, dass es keine Substitution des Phosphans gegen Wasser gibt. Folglich kommt es nicht zur Ausbildung einer Aqua-Oxido-Mo(IV)-Spezies. Es kann jedoch nach längerer Reaktionszeit bei 50°C eine gewisse Instabilität des gesamten Komplexes gegenüber Wasser beobachtet werden. Dies stützt sich auf die mittels ^1H -NMR beobachtbare Freisetzung des Chelatliganden während der Reaktion, die anhand des Erscheinens der charakteristischen Resonanz des Protons H^7 (bei $\delta = 8.2$ ppm) desselben gemacht werden kann.

(b) Auch war bei einigen Modellkomplexen das Abfangen der Mo(IV)-Stufe durch starke π -Akkzeptorliganden wie Nitril- bzw. Isonitrilverbindungen oder sogar CO möglich. Um den Einfluss solcher Verbindungen auf die Mo(IV)-Verbindungen dieser Arbeit zu untersuchen, wurde zu frisch hergestellten Lösungen der Verbindungen **3** und **4** in THF in einem NMR-Röhrchen ein Überschuss an *tert*-Butylisonitril gegeben und der Verlauf der Reaktion bei erhöhter Temperatur mittels ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

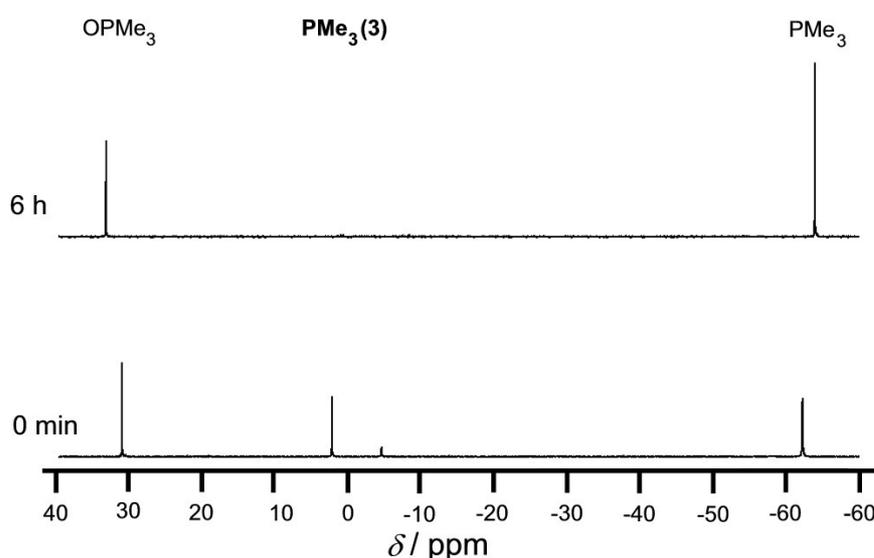


Abbildung 3.35: ^{31}P -NMR-Spektren während der Reaktion von **3** mit *tert*-Butylisonitril über einen Zeitraum von 6 h.

In Abbildung 3.35 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von **3** mit *tert*-Butylisonitril über einen Zeitraum von 6 h abgebildet. Dabei ist das Resonanzsignal für das koordinierte Trimethylphosphan bei $\delta = 2.4$ ppm nach 6 h komplett verschwunden. Offenbar ist das *tert*-Butylisonitril in der Lage, den Phosphanliganden zu verdrängen.

(c) In einem weiteren Versuch sollte getestet werden, ob es möglich ist, den Phosphanliganden durch ein Schwefelatom zu ersetzen. Das [MoOS]-Strukturmotiv wäre dann wahrscheinlich in der Lage, als Ausgangsverbindung eines CO-Dehydrogenase-Modellkomplexes zu fungieren.^[65] Damit könnten die Anwendungsmöglichkeiten des hier vorgestellten Komplex-Ligandensystems erweitert werden. Aus einigen Literaturstellen war bekannt, dass Propylensulfid in der Lage ist, Oxido-Mo(IV)-Verbindungen zu Oxido-Sulfido-Mo(VI)-Spezies oxidativ umzuwandeln.

Es wurden daher frisch angesetzte Lösungen der Verbindungen **3** und **4** in NMR-Röhrchen mit einem leichten Überschuss Propylensulfid versetzt und die Reaktion bei erhöhter Temperatur mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei zeigte sich, dass schon nach kurzer Zeit die Signale der koordinierten Phosphane verschwinden und sich das entsprechende Phosphansulfid bildet.

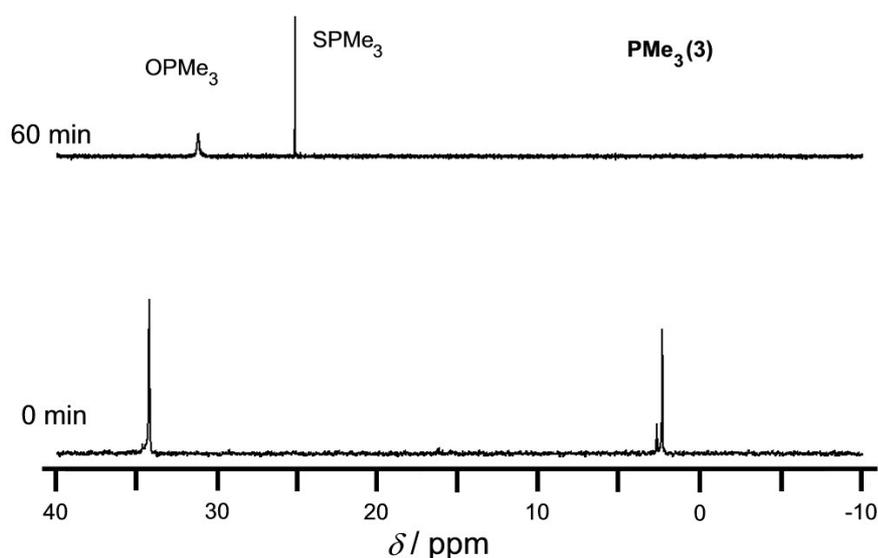


Abbildung 3.36: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren während der Reaktion von **3** mit Propylensulfid über einen Zeitraum von 60 min.

Exemplarisch hierfür steht die Abbildung 3.36, in der die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von Verbindung **3** mit Propylensulfid über einen Zeitraum von 60 min gezeigt werden. Das Signal des koordinierten Trimethylphosphans bei $\delta = 2.4$ ppm ist nach 1 h vollständig verschwunden, das Signal des in der Lösung vorhandenen Trimethylphosphanoxids bei $\delta = 31.2$ ppm ist noch vorhanden und bei $\delta = 25.2$ ppm erscheint ein neues Signal, das dem Trimethylphosphansulfid zugeordnet werden kann. Ähnliches kann auch bei der Reaktion der Verbindung **4** (SPMe_2Ph : $\delta = 31.9$ ppm) mit Propylensulfid beobachtet werden. Die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen waren leider nicht auszuwerten, da die Löslichkeit der entstehenden Verbindungen sehr viel geringer ist als die der Ausgangskomponenten. Auch erscheint eine Vielzahl von Resonanzsignalen, wie es für eine $[\text{MoOS}]$ -Verbindung mit zwei magnetisch verschiedenen Chelatliganden zu erwarten wäre, eine Zuordnung jedoch erschwert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Reaktion zwischen den Verbindungen **3** und **4** und Propylensulfid stattfindet. Dabei wird das koordinierte Phosphan jeweils abgespalten und in das Phosphansulfid überführt. Den genauen Reaktionsverlauf müssen spätere Untersuchungen näher beleuchten.

3.2.2.6 DFT-Berechnungen

Verbindung **1** ist Ausgangspunkt für die Untersuchungen zum OAT in dieser Arbeit.

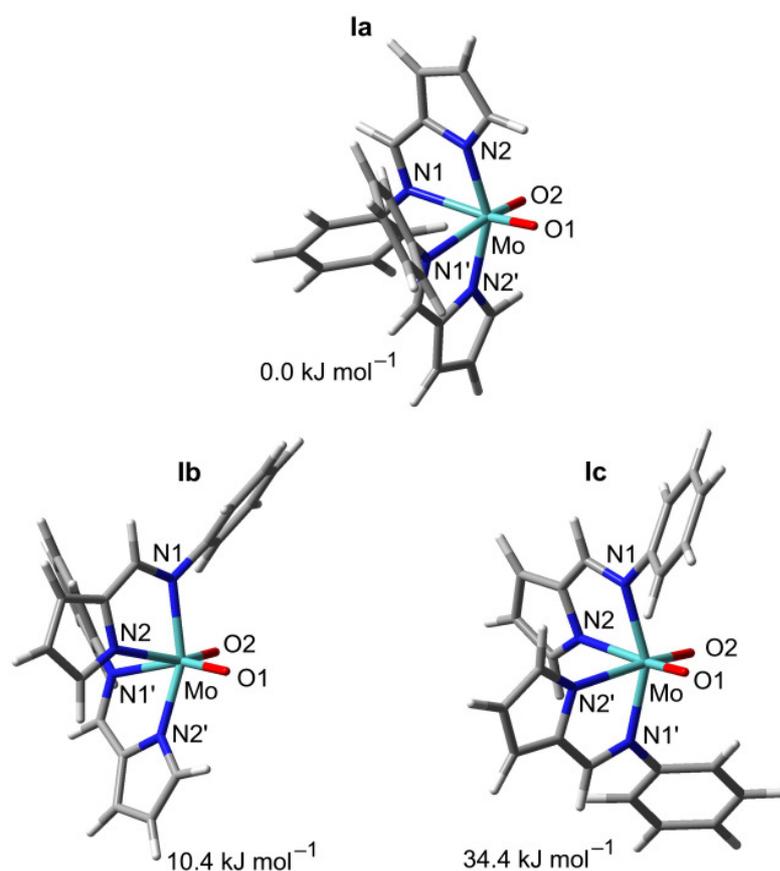


Abbildung 3.37: DFT-optimierte Strukturen von **I**.

Die Bindungslängen und -winkel von **1** (Tabelle 3.4) werden sehr gut in der DFT^[181,182]-berechneten Struktur des Gegenstücks **Ia** wiedergegeben (Abbildung 3.37). In **Ia** sind die beiden Oxidoliganden *cis*-ständig, die Iminodonoratome *trans* zu den Oxidoliganden und die beiden Pyrrolatostickstoffatome *trans*-ständig zueinander angeordnet.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **1** und ausgewählte berechnete Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **1a**.

	1	1a (DFT)
Mo–O1	1.695(6)	1.713
Mo–O2	1.695(6)	1.715
Mo–N1	2.352(6)	2.413
Mo–N1′	2.352(6)	2.442
Mo–N2	2.066(6)	2.095
Mo–N2′	2.066(6)	2.091
O1–Mo–O2	106.6(4)	105.4
O1–Mo–N1	158.4(3)	160.0
O1–Mo–N2	91.5(3)	91.5
O1–Mo–N1′	91.5(2)	87.2
O1–Mo–N2′	105.9(3)	105.5
O2–Mo–N1	91.5(3)	90.0
O2–Mo–N2	105.9(3)	104.3
O2–Mo–N1′	158.4(3)	161.1
O2–Mo–N2′	91.5(3)	90.5
N1–Mo–N2	71.9(2)	72.1
N1–Mo–N1′	73.7(3)	81.4
N1–Mo–N2′	84.8(2)	86.6
N2–Mo–N1′	84.8(2)	89.1
N2–Mo–N2′	151.0(3)	153.8
N1′–Mo–N2′	71.9(2)	72.3

Exemplarisch sind hier die Mo–O1-(**1**: 1.695 Å, **1a**: 1.713 Å) und Mo–N1-(**1**: 2.352 Å, **1a**: 2.413 Å)-Bindungslängen und die O1–Mo–O2-(**1**: 106.6(4)°, **1a**: 105.4°) und N1–Mo–N2-(**1**: 71.9°, **1a**: 72.1°)-Bindungswinkel genannt, die im Rahmen der Messungengenauigkeit bei der Bestimmung der Werte für **1** als nahezu identisch betrachtet werden können (Tabelle 3.4).

Die anderen möglichen Stereoisomere von **1** mit einem (**Ib**) oder zwei (**Ic**) Pyrrolatodonoratomen *trans*-ständig zur Oxido-Einheit wurden mit einer 10 bzw. 34 kJ mol⁻¹ höheren Energie in Bezug auf **1a** berechnet.

Die beiden Mo–O-Schwingungen von **1a** wurden mit 940 cm⁻¹ bzw. 914 cm⁻¹ berechnet (skaliert mit 0.9614)^[183] und sind nahezu mit den experimentell ermittelten Werten von **1** (930 cm⁻¹ bzw. 902 cm⁻¹) identisch.

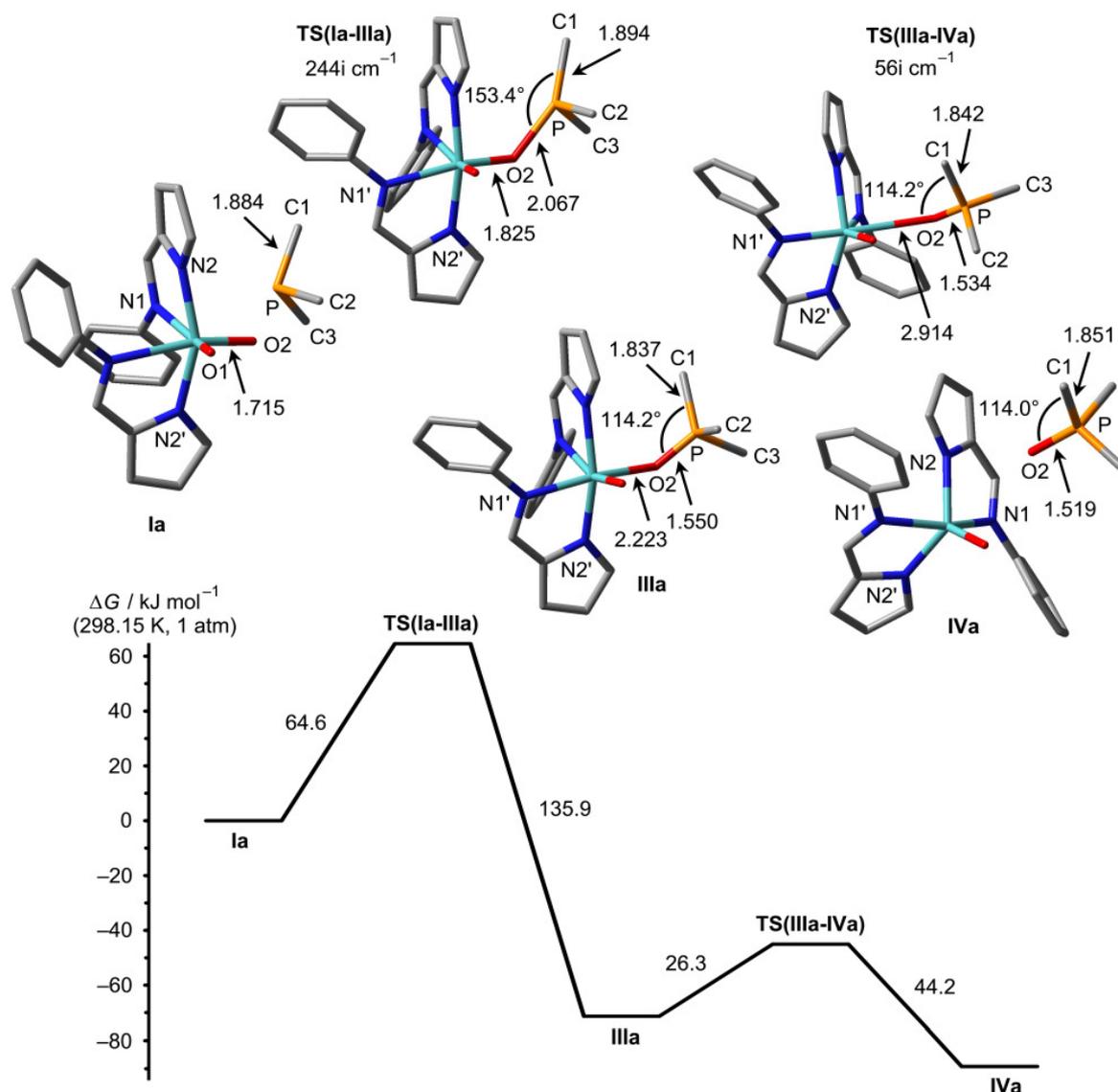


Abbildung 3.38: Reaktionspfad des Sauerstoffatom-Transfers von **Ia** auf PMe_3 und anschließender Dissoziation des Produktes (H-Atome wurden bei der Darstellung weggelassen).

Aus DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ)^[182] des Reaktionspfads des OAT von **Ia** auf Trimethylphosphan ist ersichtlich, dass die Energie des ersten Übergangszustands $\Delta G^\ddagger = 64.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt und damit die Aktivierungsbarriere für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit dem experimentell ermittelten Wert ($\Delta G^\ddagger = 91 \text{ kJ mol}^{-1}$) relativ gut übereinstimmt (Abbildung 3.38). Zu Beginn der Reaktion nähert sich das Phosphan von oben einem Oxidoliganden der Verbindung **Ia** fast senkrecht zur $[\text{MoO}_2]$ -Ebene. Die

angegriffene Mo–O2-Bindung verlängert sich dadurch von 1.715 zu 1.825 Å. Infolge dessen erfolgt eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des HOMO-Orbitals des Phosphans und des antibindenden Mo–O-LUMOs von **Ia**. Im Übergangszustand **TS(Ia-IIIa)** beträgt der O2–P–C1-Winkel 153.4° und die P–C1-Bindung ist zu 1.894 Å verlängert. Nach dem Durchlaufen des Übergangszustands ist der produktgebundene Komplex **IIIa** gebildet. In diesem ist die Mo–O2-Bindung eine Einfachbindung und die P–O2-Bindung hat sich herausgebildet. Der O2–P–C1-Winkel verkleinerte sich auf den Wert von 114.2°, der P–O2–Mo–O1-Torsionswinkel besitzt noch einen Wert von –53.6° und die Mo–O1-Bindung ist auf das Niveau einer formalen Dreifachbindung verkürzt. Die darauf folgende Dissoziation des Trimethylphosphanoxids erfolgt mit einer Barriere von $\Delta G^\ddagger = 26.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die bei der Bildung des produktgebundenen Komplexes freigeordnete Energie ($135.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) reicht aus, um die um 17.9 kJ mol^{-1} thermodynamisch bevorzugte fünffach-koordinierte Spezies **IVa** und Trimethylphosphanoxid zu bilden. Die Lebensdauer des Zwischenprodukts **IIIa** liegt in der Größenordnung von Nanosekunden, so dass ein Nachweis von **IIIa** nicht mit herkömmlichen Analysemethoden möglich ist. Die Existenz eines Phosphoryl-Molybdän-Komplexes war in diesem System tatsächlich niemals experimentell belegbar. Die Geometrie der nach der Dissoziation des Phosphanoxids entstandenen fünffach-koordinierten Spezies **IVa** kann als verzerrt-trigonal-bipyramidal angesehen werden. Dabei liegen die beiden Pyrrolatostickstoffatome und das Sauerstoffatom in der äquatorialen Ebene und die beiden Iminostickstoffatome besetzen die axialen Positionen.

Da eine fünffach-koordinierte Spezies **IVa** jedoch auch nie beobachtet wurde, ist der Verbleib dieser Verbindung abhängig von den Reaktionsbedingungen:

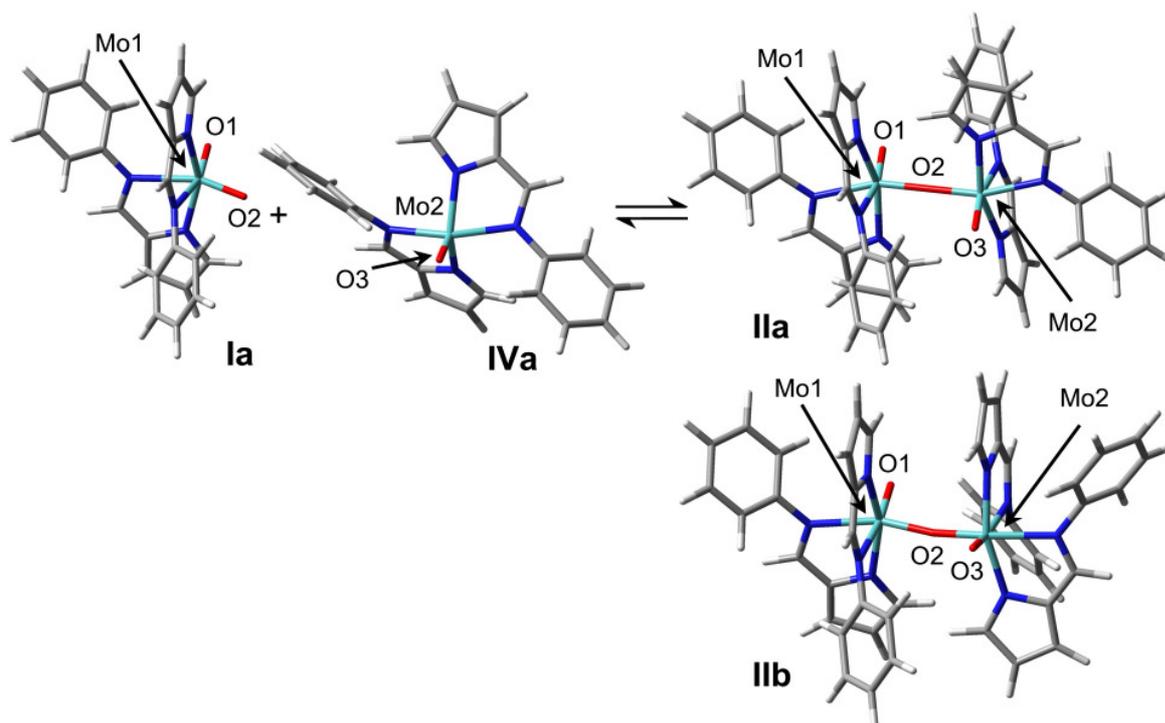


Abbildung 3.39: Komproportionierung von **Ia** und **IVa** zu **IIa**.

Mit **Ia** komproportioniert **IVa** zur zweikernigen Verbindung **IIa** (Abbildung 3.39). Die Komproportionierung ist exergon mit $\Delta G(298\text{ K}) = -30.2\text{ kJ mol}^{-1}$ (DFT). Die DFT-Rechnungen zeigten, dass **IIa** (*meso*-Form, $\Delta\Delta$ -Isomer) um 20.1 kJ mol^{-1} stabiler als **IIb** ($\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -Racematpaar) ist. Da anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten nicht zwischen dem zentrosymmetrischen Diastereomer **IIa** und dem azentrischen **IIb** unterscheiden kann, erfolgte die Zuordnung durch die Auswertung des IR-Spektrums von **2** im Festkörper. In diesem ist nur eine Mo–O-Schwingung zu erkennen, was darauf hindeutet, dass Diastereomer **IIa** bevorzugt wird. Diese Schwingung ist die asymmetrische Valenzschwingung der $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]^{4+}$ -Einheit, die entsprechende symmetrische Valenzschwingung (Abbildung 3.40) ist nicht IR- sondern Raman-aktiv.

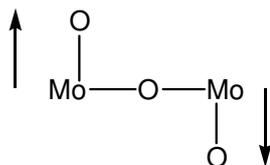


Abbildung 3.40: Symmetrische Valenzschwingung einer zentrosymmetrischen $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]$ -Einheit.

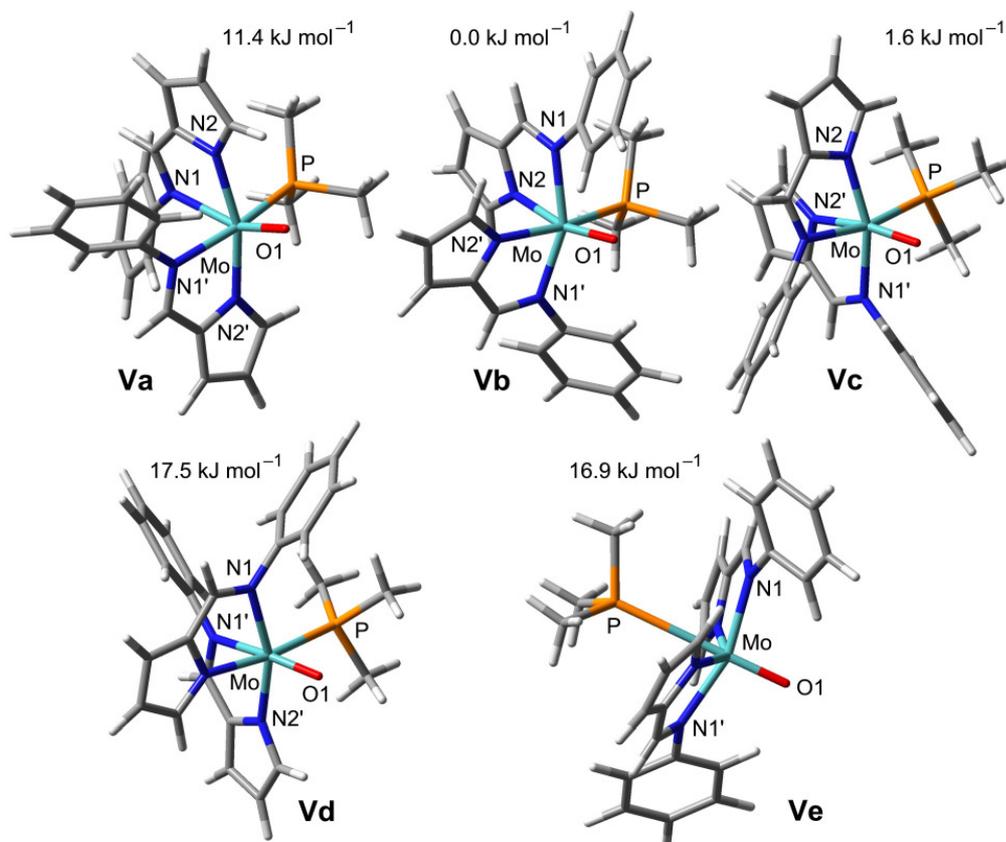


Abbildung 3.41: DFT-optimierte Strukturen der Isomere von **V**.

Das beim Einsatz von mindestens zwei Äquivalenten Phosphan gebildete substratgebundene **V** ist als eines von mehreren möglichen Stereoisomeren vorstellbar (Abbildung 3.41). In der trigonal-bipyramidalen Struktur von **IVa** sind drei verschiedene Angriffspunkte für ein Substrat denkbar (Abbildung 3.41). Dies führt im Folgenden potentiell zu den verzerrt oktaedrischen Verbindungen **Va**, **Vb** und **Ve**. Dabei ist die Mo–P-Wechselwirkung in **Ve** eher als ein Van-der-Waals-Kontakt zu bezeichnen. Für eine echte koordinative Bindung ist der Mo–P-Abstand mit 3.288 \AA in diesem Fall zu lang. **Vc** und **Vd** sind durch trigonale Verdrehungen zu erreichen. **Vb** und **Vc** sind mit einem berechneten Energieunterschied von 1.6 kJ sehr ähnlich. Der Übergangszustand **TS(IVa–Vb)** wurde mit $\Delta G^\ddagger = 39.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet und damit ist die Reaktion thermodynamisch und kinetisch möglich.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser theoretischen Betrachtungen ist eine mögliche Koordination von Wasser in der Oxidationsstufe +IV des Molybdäns, die bei einigen anderen Modellsystemen gefunden wurde. Da jedoch bei dem hier vorgestellten Modell keine Aqua-Mo(IV)-Spezies gefunden wurde und auch DFT-Rechnungen gezeigt haben, dass ein solcher Komplex höherenergetischer als (**IVa** + H₂O) ist, scheint Wasser ein Ligand von zu großer Härte für das weiche Mo(IV) zu sein.

Aufgrund dieser Beobachtungen ist zu vermuten, dass auch das Substrat eines OAT als möglicher Ligand in der Oxidationsstufe +IV des Molybdäns fungieren kann, wie auch eventuell im Enzym (Sulfit in der Sulfitoxidase).

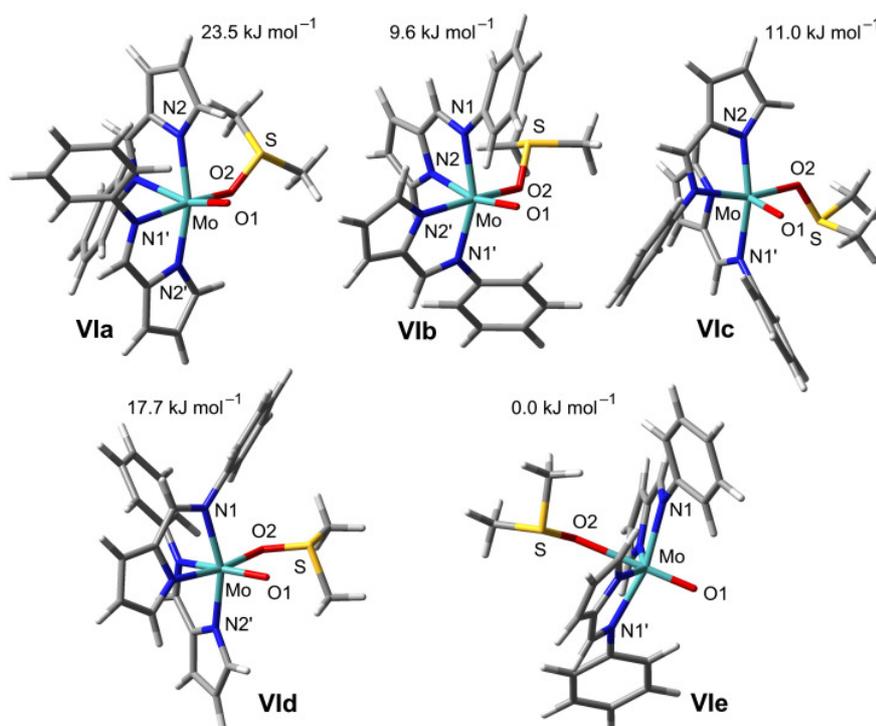


Abbildung 3.42: DFT-optimierte Strukturen der Stereoisomere von **VI**.

Theoretische Betrachtungen des OAT von DMSO auf Verbindung **3** mittels DFT zeigten, dass es drei mögliche Seiten gibt, von denen aus DMSO das trigonal-bipyramidale **IVa** (Abbildung 3.39) angreifen und die Intermediate **VIa**, **VIb** und **VIe** (Abbildung 3.42) bilden kann. Prinzipiell sind alle diese Zwischenprodukte kinetisch und thermodynamisch zugänglich, wobei das thermodynamische Produkt **Ia** (bzw. **1**) nur ausgehend von **VIa** durch die Dissoziation von DMS direkt erreicht werden kann. Es wurden zwei mögliche

Reaktionspfade, die den Angriff von DMSO an **IVa** beschreiben und zu **VIa** bzw. **VIb** führen, berechnet (Abbildung 3.43). Beide Wege haben ähnliche Aktivierungsbarrieren und sind kinetisch realisierbar. Für den Angriff des DMSO an **IVa** zur Bildung von **VIa** hat der Übergangszustand eine freie Energie von 48.5 kJ mol^{-1} , der Übergangszustand zur Freisetzung von **VIb** die freie Energie von nur 24.6 kJ mol^{-1} , d.h. **IVb** ist das kinetische und **IVa** das thermodynamische Produkt. Die sehr niedrigen Aktivierungsbarrieren zur Dissoziation des DMS von **VIa** und **VIb** haben eine Lebenszeit der beiden Spezies zu Folge, die im Pico- bzw. Nanosekundenbereich liegt und einen Nachweis mit herkömmlichen Methoden unmöglich machen. Die berechneten imaginären Frequenzen für die Übergangszustände **TS(VIa-IVa)** ($453i \text{ cm}^{-1}$) und **TS(VIb-IVb)** ($463i \text{ cm}^{-1}$) deuten auf die Ausbildung einer neuen Mo–O-Bindung hin.

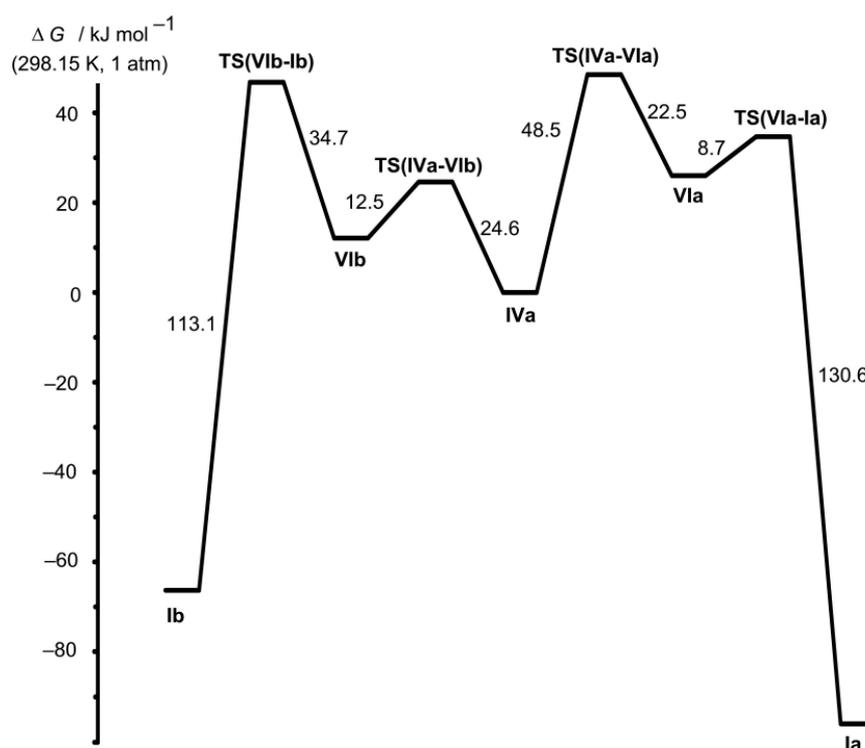


Abbildung 3.43: Reaktionspfade des OAT von DMSO auf **IVa** via **Va** und **Vb** und nachfolgender Dissoziation von DMS.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Hin-OAT (**1** mit PMe_3) und der Rück-OAT (**3** mit DMSO) ähnliche Reaktionsmechanismen, jedoch verschiedene thermodynamische Verhaltensweisen offenbaren. Speziell dem Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren

1a und **1b** mit einer Energiebarriere von $113.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ scheint dabei eine gewisse Rolle zuzukommen.

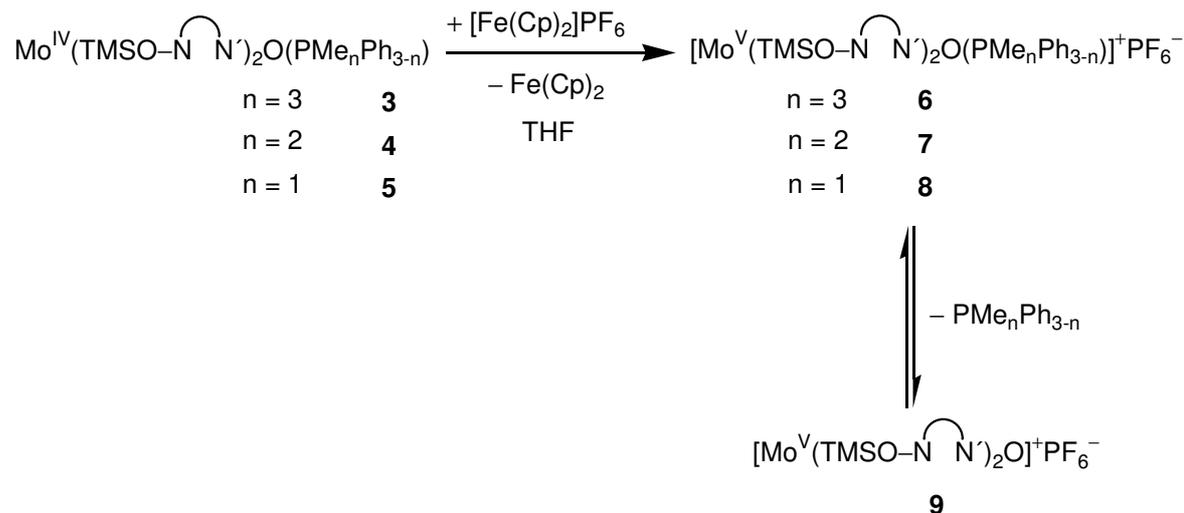
3.2.2.8 Versuchter OAT mit natürlichem Substrat

Nach der ausführlichen Untersuchung des OAT von **1** auf die artifiziellen Substrate $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n=0\dots 3$) wurde versucht, den OAT von **1** auf das natürliche Substrat der Sulfitoxidase, namentlich Sulfit bzw. Hydrogensulfit, nachzuvollziehen. Dazu wurden die Informationen der Untersuchung des OAT des $[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]_2^{2-}$ -Komplexes (mnt = 1,2-Dicyanoethylendithiolat) auf Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfit genutzt.^[106] Das synthetisierte „natürliche“ Substrat hat den Vorteil, dass durch die Wahl des Tetra-*n*-butylammonium-Kations dasselbe in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Dies ist dabei das entscheidende Kriterium für die Durchführung des beschriebenen Experiments, da Verbindung **1** nicht in Wasser löslich ist.

Beim eigentlichen Experiment wurde **1** und Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfit jeweils zu gleichen Teilen in THF gelöst und unter Schutzgasatmosphäre vereinigt. Dabei war nicht, analog der Umsetzung mit der Phosphanreihe $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n=0\dots 3$), ein sofortiger Farbumschlag sichtbar, auch nicht nach mehreren Stunden. Nach weiterem Rühren über Nacht, wurde die nun farblose Reaktionslösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand NMR- und MS-spektroskopischen Untersuchungen zugeführt. Dabei konnte nur die Zersetzung des Ausgangskomplexes **1** festgestellt werden. Da ein OAT ausgeschlossen und die Zersetzung von **1** festgestellt wurde, kam eine weitere Untersuchung des OAT auf (Hydrogen)Sulfit nicht in Frage.

3.3 Redoxchemie - Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in homogener Phase

3.3.1. Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferroceniumhexafluorophosphat



Schema 3.10: Synthese der einkernigen Mo(V)-Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9**.

Die Verbindungen **3**, **4** und **5** wurden einer präparativen Ein-Elektronen-Oxidation unterzogen. Das Oxidationsmittel der Wahl stellt Ferroceniumhexafluorophosphat dar, das zur Vermeidung von Überoxidationen in äquimolaren Mengen eingesetzt wird (Schema 3.10). Das Potential von Ferroceniumhexafluorophosphat ist für die Oxidation von Mo(IV) zu Mo(V) ausreichend.^[183] Zudem ist es zwar selbst paramagnetisch, jedoch im Temperaturbereich von $T > 10$ K EPR-still, so dass es die EPR-Messungen von Mo(V) nicht stört. Bei allen diesen Reaktionen entstanden paramagnetische Verbindungen, die mittels EPR untersucht wurden.

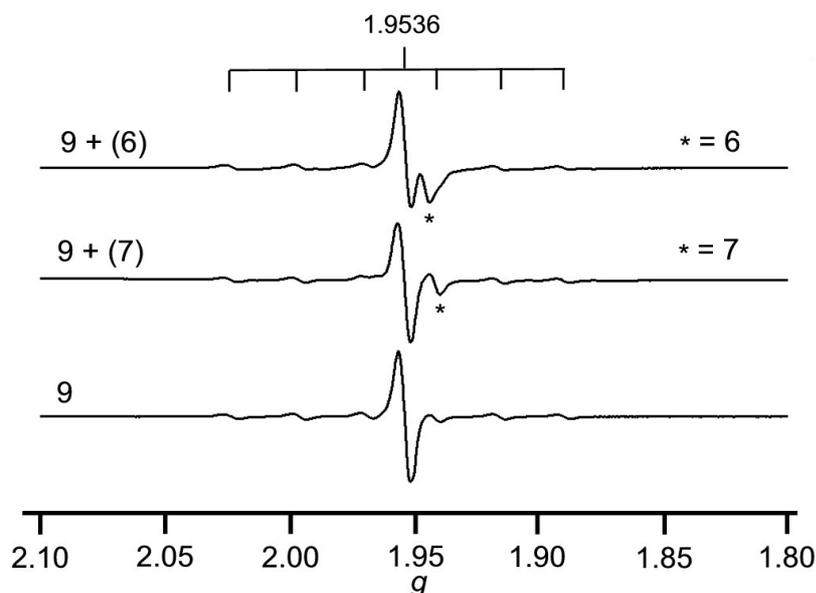


Abbildung 3.44: Isotrope EPR-Spektren der Verbindungen **6**, **7** und **9** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz.

Die isotropen EPR-Spektren der Reaktionslösungen zur Synthese der Spezies **6**, **7** und **8** in THF sind in Abbildung 3.44 dargestellt. Es handelt sich bei den vermessenen Verbindungen eindeutig um einkernige Mo(V)-Spezies: Die isotropen g -Werte liegen in einem Bereich, der für derartige Spezies typisch ist.^[8,34,40] Auch sind die infolge der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Molybdän-Isotopen ^{95}Mo und ^{97}Mo (beide $I = \frac{5}{2}$, Häufigkeit insgesamt $\sim 25\%$) auftretenden Hyperfeinkopplungs-Satelliten (insgesamt 6 Signale, jeweils drei rechts und drei links vom Hauptsignal) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich bei allen drei Reaktionen letztendlich die gleiche Spezies **9**, mit $g_{\text{iso}} = 1.9536$ und $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.0$ G, bildet. Vermutlich ist bei dieser Hauptspezies kein Phosphan mehr am Molybdän koordiniert, da keine Kopplung zum Phosphor ersichtlich ist (Phosphor besitzt einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$, daraus resultiert ein Dublett-Signal). Dafür ist jedoch wahrscheinlich ein Lösungsmittelmolekül (in diesem Fall THF) koordiniert. Bei genauerer Betrachtung der isotropen EPR-Spektren ist bei den beiden oberen Spektren aus Abbildung 3.44 neben dem Hauptsignal rechts ein weiteres schwaches Signal bei $g_{\text{iso}} = 1.946$ bzw. $g_{\text{iso}} = 1.943$ zu erkennen. Dieses sind wahrscheinlich Signale, die durch die phosphangebundenen Spezies **6** und **7** hervorgerufen werden.

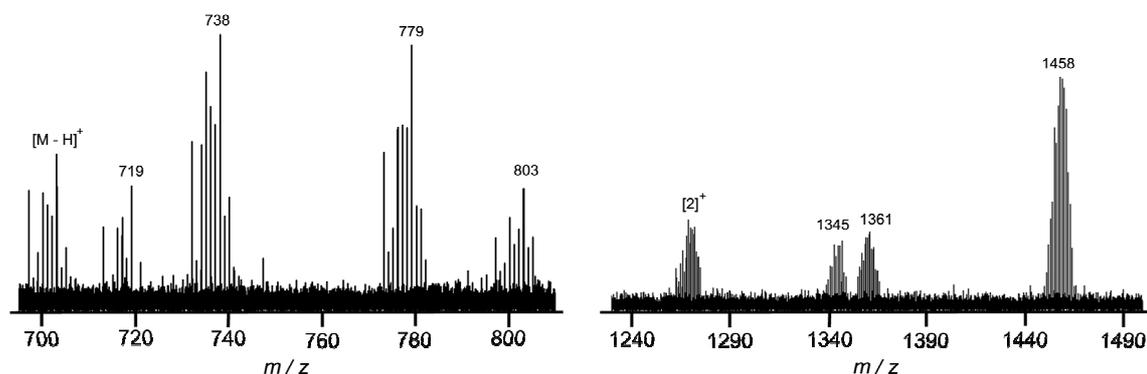


Abbildung 3.45: ESI-Massenspektrum der Verbindung **6**.

Zudem gelang es, Verbindung **6** mittels ESI-Massenspektrometrie nachzuweisen (Abbildung 3.45). Es wird der Molekülionenpeak von Verbindung **3** ($-\text{H}$ oder $\mathbf{6} - \text{H} - \text{PF}_6$) bei $m/z = 704$ mit dem erwarteten Isotopenmuster beobachtet, d.h. es erscheint die Verbindung **6** ohne das Hexafluorophosphation. Weiterhin existieren in besagtem ESI-MS Peaks von höherer Masse, namentlich bei $m/z = 719$ ($\text{M} - \text{H} - \text{PF}_6 + \text{O}$), $m/z = 738$ ($\text{M} - \text{O} - \text{PMe}_3 - \text{F}$) und $m/z = 779$ ($\text{M} - \text{PF}_6 + \text{PMe}_3 - \text{H}$). Weiterhin gibt es Peaks bei $m/z = 803$, $m/z = 1147$ (beide nicht zugeordnet), 1269 (Verbindung **2**), $m/z = 1345$ (nicht zugeordnet), $m/z = 1361$ (wie die zweikernige Verbindung **2**, nicht mit O, sondern mit einem PF_4 -Fragment verbrückt) und $m/z = 1458$ [$\text{M} + (\text{TMSO}-\text{N}(\text{N})_2\text{Mo}]$). Die einzelnen Peaks und die dazugehörigen Simulationen sind im Anhang zu sehen. Unter den ESI-Bedingungen scheint das Hexafluorophosphat-Anion eine große Rolle bei der Ausbildung möglicher Spezies zu spielen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bindung zwischen Molybdän und Phosphan im Mo(V)-Fall offenbar sehr schwach ist, so dass das Phosphan leicht dissoziiert und die freie Koordinationsstelle entweder frei bleibt oder z.B. durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt wird. Folglich stehen die Verbindungen **6**, **7** und **8**, wie in Schema 3.10 gezeigt, mit einer Verbindung **9** im Gleichgewicht, wobei dieses mit zunehmender Größe des verwendeten Phosphans weiter auf der Seite der Verbindung **9** liegt.

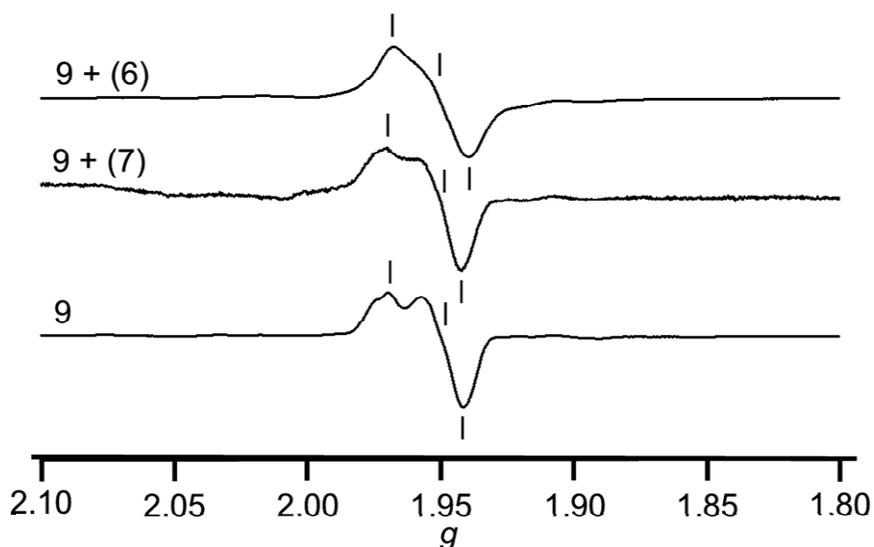
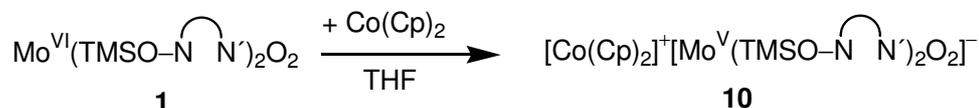


Abbildung 3.46: Anisotrope EPR-Spektren der Verbindungen **6**, **7** und **9** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz.

Die entsprechenden anisotropen EPR-Spektren in gefrorenem THF zeigen ebenso wie die isotropen Spektren ein sehr ähnliches Muster. Die Auflösung steigt von oben nach unten (Abbildung 3.46). Möglicherweise bilden sich bei der Reaktion von **3** und **4** mit Ferroceniumhexafluorophosphat zwei Spezies, und zwar **6** bzw. **7** und **9**, deren Signale überlagern, was die Auflösung der Signale herabsetzt. Im letzten Fall mit dem am wenigsten basischen Phosphan ist nur Verbindung **9** vorhanden, folglich ist die Auflösung des Spektrums verbessert. Die Symmetrie der Verbindung **9** ist rhombisch, der g -Tensor ist in drei Werte aufgespalten, und zwar $g_1 = 1.9703$, $g_2 = 1.9503$, $g_3 = 1.9413$.

Die Rhombizität von **9** spricht eher für einen sechsfach-koordinierten Komplex (mit THF) statt einen fünffach-koordinierten, jedoch konnte die Identität von **9** nicht abschließend geklärt werden.

3.3.2 Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in homogener Phase durch Ein-Elektronen-Reduktion mit Cobaltocen



Schema 3.11: Synthese der Verbindung **10**.

Verbindung **1** kann bei $E_p = -1.09$ V (in THF, vs. SCE) elektrochemisch irreversibel reduziert werden. Um dies präparativ nachzuvollziehen, wurde **1** in Lösung mit dem Ein-Elektronen-Reduktionsmittel Cobaltocen umgesetzt (Schema 3.11).^[60,72,84] Das Potential von Cobaltocen reicht dabei für die Reduktion von Mo(VI) zu Mo(V) aus.^[183] Wie Ferroceniumhexafluorophosphat ist auch Cobaltocen im Temperaturbereich $T > 10$ K EPR-still und stört den Nachweis von Mo(V) nicht.^[185] Das Produkt dieser Reaktion in THF ist ein brauner, schwer löslicher Feststoff. Bezüglich dessen Zusammensetzung wurde angenommen, dass es sich um die salzartige Verbindung **10** handelt (Schema 3.11). Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI- oder LIFDI-MS) führten nicht zu auswertbaren Spektren. Nur mittels EI-MS gelang es, ein schwaches Signal einer Spezies mit $m/z = 717$ zu erhalten. Die Masse der Verbindung entspricht genau derjenigen mit einer Trimethylsilylgruppe mehr als **10**, was jedoch auch ein Indiz für die Anwesenheit der Verbindung **10** sein könnte. Es erscheint unter den Bedingungen des EI-MS möglich, dass es zu einer radikalischen intermolekularen TMS-Gruppenübertragung einer Trimethylsilylgruppe eines Liganden auf ein am Molybdän befindliches Sauerstoffatom kommen kann.

Im IR-Spektrum der Verbindung **10** in CsI (Abbildung 3.47, grüne Linie) ist eine Bande im Bereich der Mo–O-Valenzschwingungen erkennbar. Diese ist die der symmetrischen (bei $\tilde{\nu} = 864$ cm^{-1}) Mo–O-Valenzschwingung, die der asymmetrischen kann nicht zugeordnet werden. Deshalb wurde die zu **10** analoge, den Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}'$ beinhaltende, Verbindung $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}_2]^-$ (**10**^{*}) synthetisiert und die IR-Spektren der Verbindungen mit denen ihrer Dioxido-Mo(VI)-Komplexe **1** und **1**^{*} bzw. untereinander verglichen (Abbildung 3.47). Dabei zeigt das IR-Spektrum von **10**^{*}

(Abbildung 3.47, schwarze Linie) neben der symmetrischen (bei $\tilde{\nu} = 865 \text{ cm}^{-1}$) auch die asymmetrische ($\tilde{\nu} = 776 \text{ cm}^{-1}$) Mo–O-Valenzschwingung. Diese Schwingungen sind im Vergleich zu den korrespondierenden der Verbindung **1*** rotverschoben. In **10*** (und auch in **10**) sind die Mo–O-Bindungen dadurch verlängert, dass das zusätzliche Elektron ein antibindendes Mo–O- π^* -Orbital besetzt.

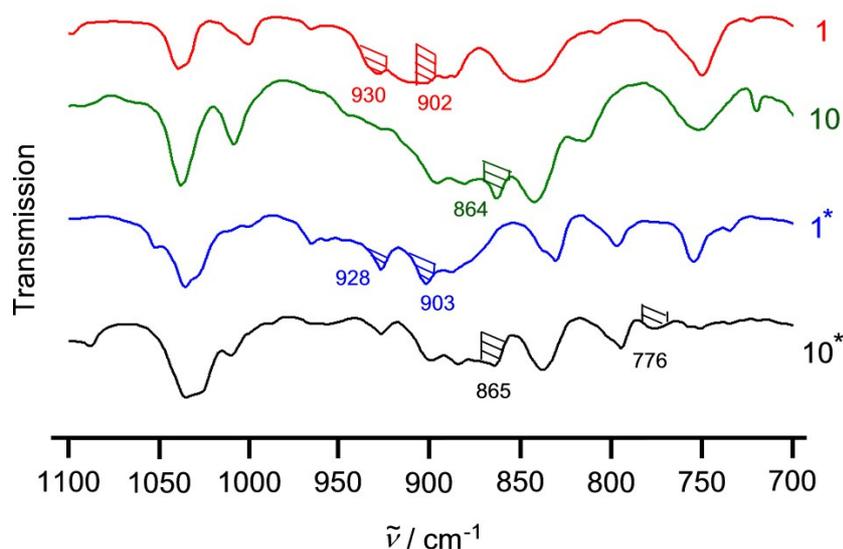


Abbildung 3.47: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen **1**, **10**, **1*** und **10*** in CsI.

Es wurde versucht, die Löslichkeit der Verbindung **10** durch Austausch der Cobaltocenium-Kationen gegen Tetra-*n*-butylammonium-Kationen zu erhöhen, was aber misslang. Ein UV/Vis-Spektrum konnte von Verbindung **10** aufgrund der geringen Löslichkeit nicht erhalten werden.

Die Reduktion von **1** durch Cobaltocen ist präparativ möglich, obwohl der Reduktionsschritt von **1** cyclovoltammetrisch irreversibel ist. Dieser Sachverhalt liegt wahrscheinlich an der schlechten Löslichkeit von **10**, welche eine mögliche Weiterreaktion zum zweikernigen Komplex **2** verhindert. Unter den gegebenen elektrochemischen Bedingungen, d.h. der Gegenwart des Tetra-*n*-butylammonium-Kations ist die Löslichkeit von **10** erhöht und eine solche Reaktion erscheint wahrscheinlicher.

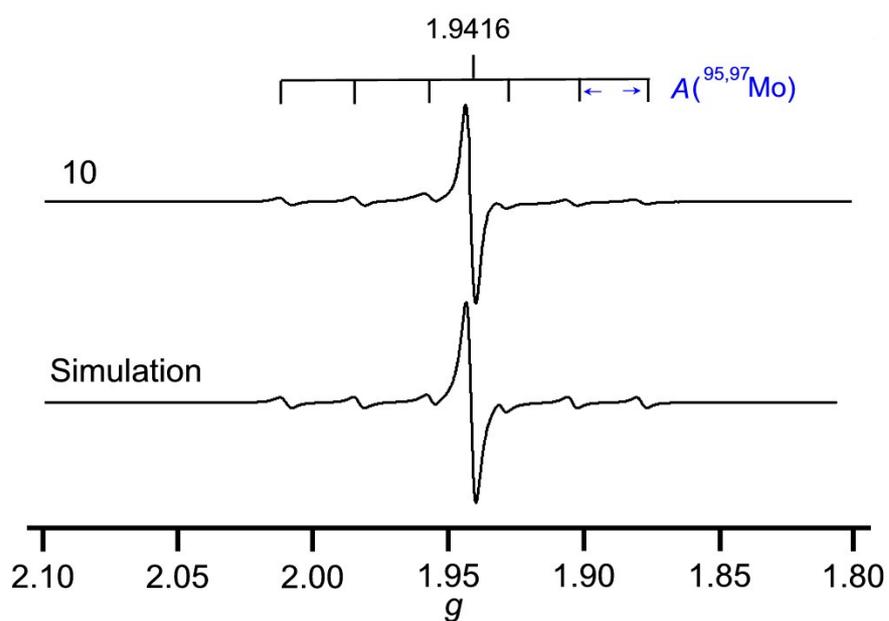


Abbildung 3.48: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **10** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das isotrope EPR-Spektrum der Verbindung **10** bei Raumtemperatur zeigt ein typisches Mo(V)-Spektrum mit einem Hauptsignal (bei $g_{\text{iso}} = 1.9416$) und den sechs $^{95,97}\text{Mo}$ -Satelliten mit $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 49.0$ G (Abbildung 3.48).

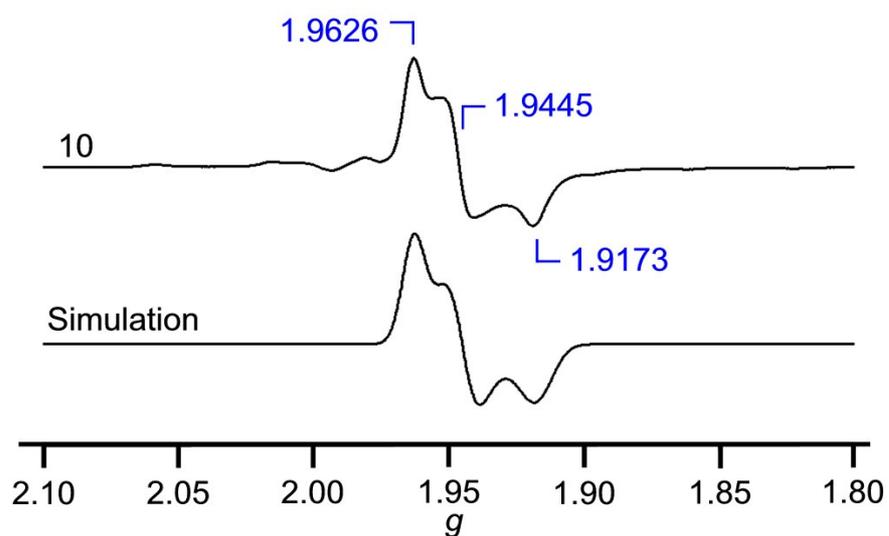
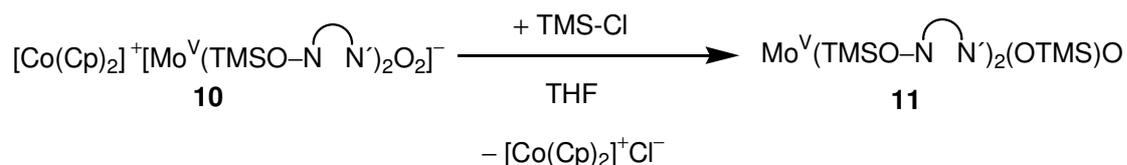


Abbildung 3.49: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **10** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das anisotrope EPR-Spektrum der Verbindung **10** (Abbildung 3.49) in gefrorenem THF bei 115 K zeigt eine lokale rhombische Symmetrie. Die drei Werte des g -Tensors sind $g_1 = 1.9626$, $g_2 = 1.9445$, $g_3 = 1.9173$.

3.3.2.1 Reaktion der Verbindung **10** mit Trimethylsilylchlorid



Schema 3.12: Synthese der Verbindung **11**.

Aus der Literatur war die Möglichkeit bekannt, Dioxidoanionen des Molybdäns durch den Umsatz mit Trimethylsilylchlorid abzufangen und in besser lösliche Spezies zu überführen.^[84]

Die Umsetzung dieser Synthesestrategie (Schema 3.12) erfolgte mit in situ erzeugtem **10**, wobei sich sofort nach Zugabe des Trimethylsilylchlorids die Farbe der Lösung von braun zu gelb/grün änderte. Die nach dem Waschen mit Diethylether erhaltene gelbe, pulverige Substanz wurde anschließend massenspektrometrisch, IR- und EPR-spektroskopisch charakterisiert.

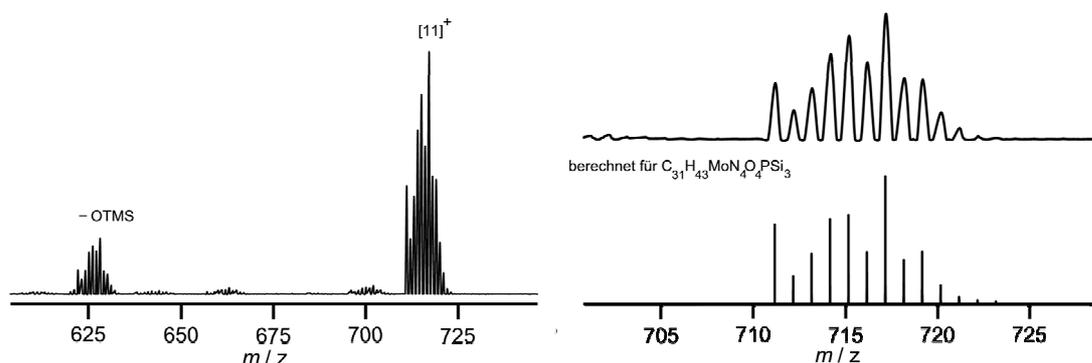


Abbildung 3.50: links: EI-Massenspektrum der Verbindung **11**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten) aus HR-EI.

So zeigte das EI-MS-Spektrum (Abbildung 3.50) ein starkes Signal bei $m/z = 717$ mit dem erwarteten Isotopenmuster für Verbindung **11**. Damit ist auch die Existenz der Verbindung **10** durch Derivatisierung bewiesen.

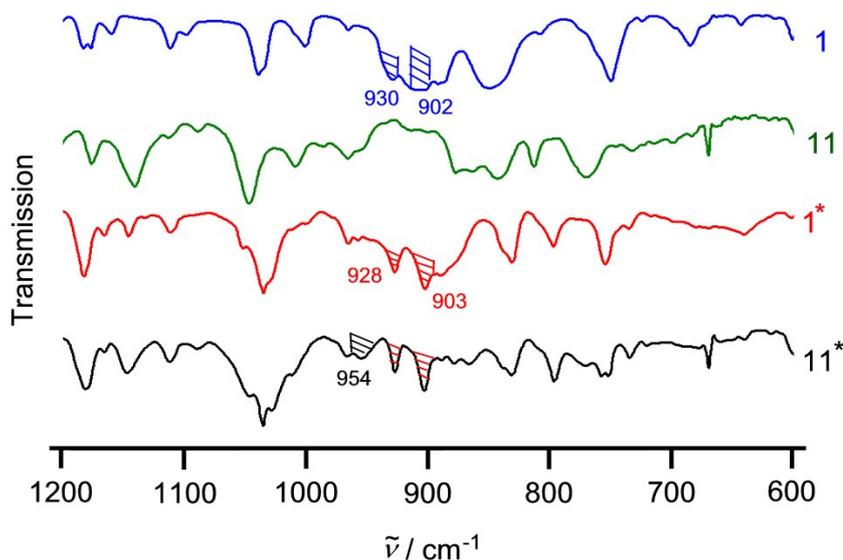


Abbildung 3.51: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Verbindungen **1**, **11**, **1*** und **11*** in CsI.

Das IR-Spektrum von **11** (grüne Linie, Abbildung 3.51) zeigt kein Signal für eine Mo–O-Schwingung. Aus diesem Grund wurde die zu **11** analoge, den Liganden $\text{CH}_3\text{O–N}\text{N}'$ beinhaltende, Verbindung $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O–N}\text{N}')_2(\text{OTMS})\text{O}$ (**11***) synthetisiert und die IR-Spektren der Verbindungen **11** und **11*** mit denen ihrer Dioxido-Mo(VI)-Komplexe **1** und **1*** bzw. untereinander verglichen. Das IR-Spektrum von **11*** (Abbildung 3.51, schwarz) zeigt bei $\tilde{\nu} = 954 \text{ cm}^{-1}$ die Mo–O-Schwingung an. Jedoch erscheinen bei $\tilde{\nu} = 928 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 903 \text{ cm}^{-1}$ auch die Mo–O-Schwingungen von Verbindung **1*** ($\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O–N}\text{N}')_2\text{O}_2$), da sich **11*** durch Sauerstoffeinwirkung schnell in Verbindung **1*** umwandelt.

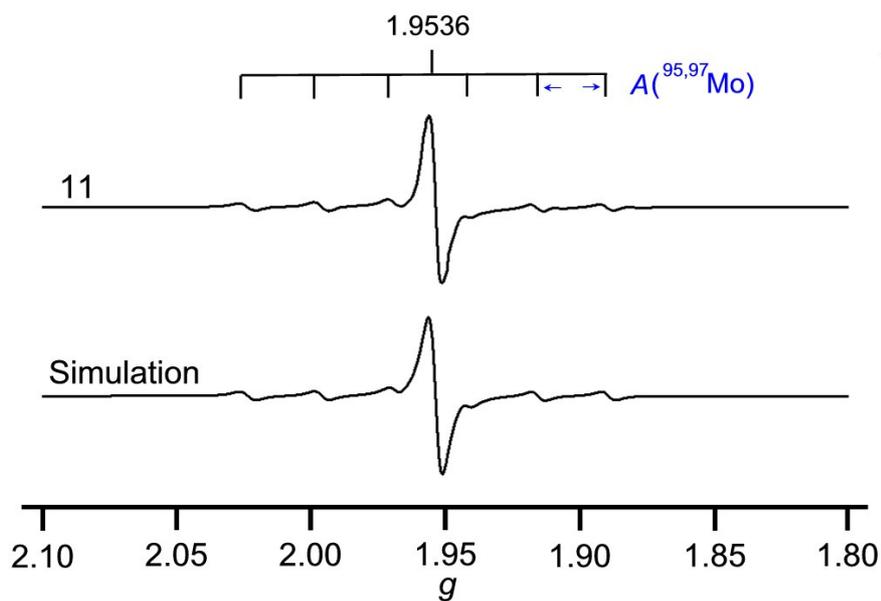


Abbildung 3.52: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **11** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das isotrope EPR-Spektrum der Verbindung **11** in THF zeigt ein Singulettssignal bei $g_{\text{iso}} = 1.9536$ und $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.0$ G (Abbildung 3.52).

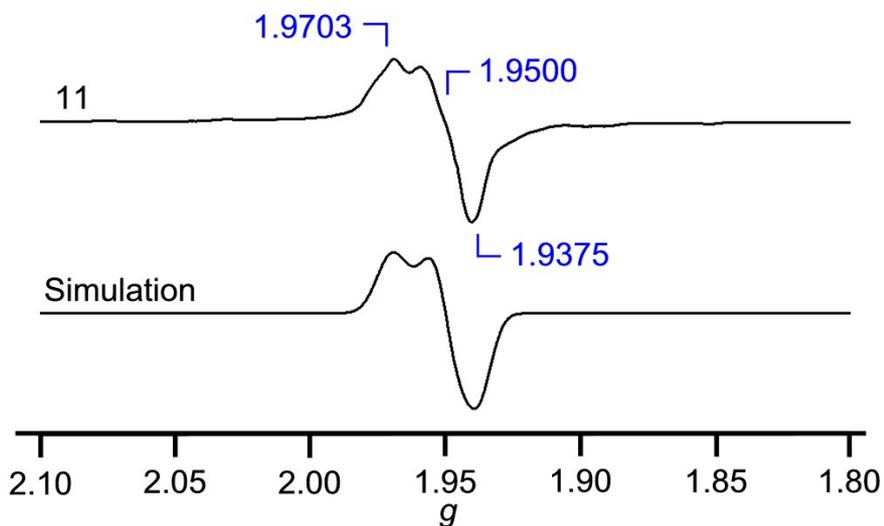
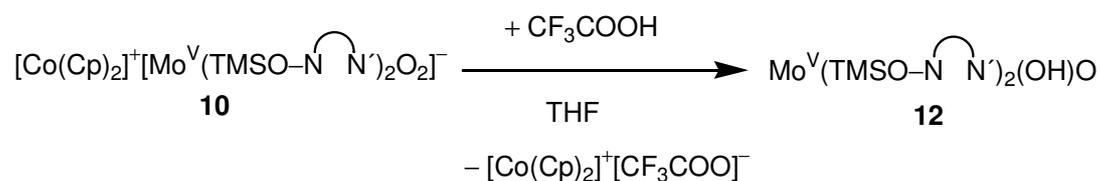


Abbildung 3.53: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **11** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das anisotrope EPR-Spektrum der Verbindung **11** (Abbildung 3.53) in gefrorenem THF bei 115 K zeigt eine lokale rhombische Symmetrie von **11** mit $g_1 = 1.9703$, $g_2 = 1.9500$, $g_3 = 1.9375$. Die Kopplungskonstante $A_1(^{95,97}\text{Mo})$, abgelesen zwischen $g \sim 2.0 - 2.05$, beträgt ungefähr 73 G.

3.3.2.2 Protonierung der Verbindung **10**



Schema 3.13: Synthese der Verbindung **12**.

Nachdem eine Silylierung von **10** möglich war, sollte untersucht werden, **10** in potentiell protischen Lösungsmitteln (z.B. Dichlormethan) zu protonieren und zur entsprechenden Verbindung **12** (Schema 3.13) zu gelangen.^[72] Dies war aber in dem hier vorliegenden Fall nicht möglich, d.h. da **10** in Gegenwart von CH_2Cl_2 stabil ist. So wurde der Versuch der Protonierung von **10** durch die Anwesenheit von Säuren weitergeführt. Dabei stellte sich Essigsäure als zu schwach heraus, Tetrafluorborsäure als zu stark bzw. zu reaktiv. Letztere zerstörte den Komplex innerhalb kurzer Zeit. Ein weiterer Versuch wurde in Gegenwart von Trifluoressigsäure in THF durchgeführt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung binnen Minuten dunkelgrün. EPR-Messungen dieser Lösung (**12**) ergaben folgende EPR-Spektren:

Im isotropen Spektrum von **12** (Abbildung 3.54) in THF ist ein Dublettsignal bei $g_{\text{iso}} = 1.9454$ erkennbar, auch die $^{95,97}\text{Mo}$ -Satelliten [$A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 48.5 \text{ G}$] sind entsprechend in Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt $A_{\text{iso}}(^1\text{H}) = 13.8 \text{ G}$ und liegt bei typischen Werten für $\text{L}_n\text{Mo}(\text{OH})\text{O}$ -Spezies ($A_{\text{iso}}(^1\text{H}) = 10 - 15 \text{ G}$).^[60,72,84] Offenbar wurde Verbindung **10** wie geplant an einem der beiden am Molybdän befindlichen Sauerstoffatome protoniert. Dabei koppelt das Proton des Hydroxoliganden in **12** mit dem ungepaarten Elektron des $\text{Mo}(\text{V})$.

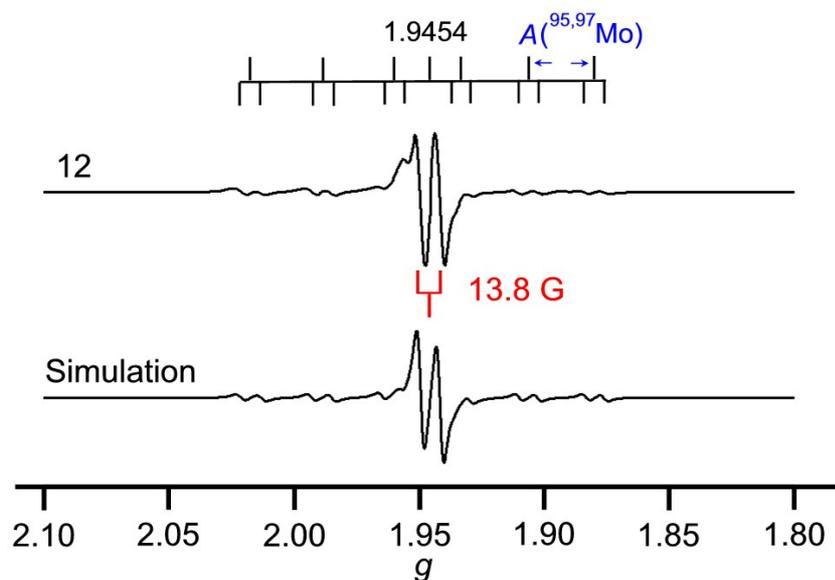


Abbildung 3.54: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **12** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Bei Protonierungsversuchen mit deuterierter Trifluoressigsäure gelang es nicht, ein Deuteron auf **10** zu übertragen. Das bei der Reaktion von **10** mit CF_3COOD erhaltene EPR-Spektrum war identisch mit dem beim Einsatz „normaler“ Trifluoressigsäure. Dies deutet darauf hin, dass es eine schnellere Parallelreaktion geben muss, bei der das Deuteron in CF_3COOD gegen ein Proton austauscht.

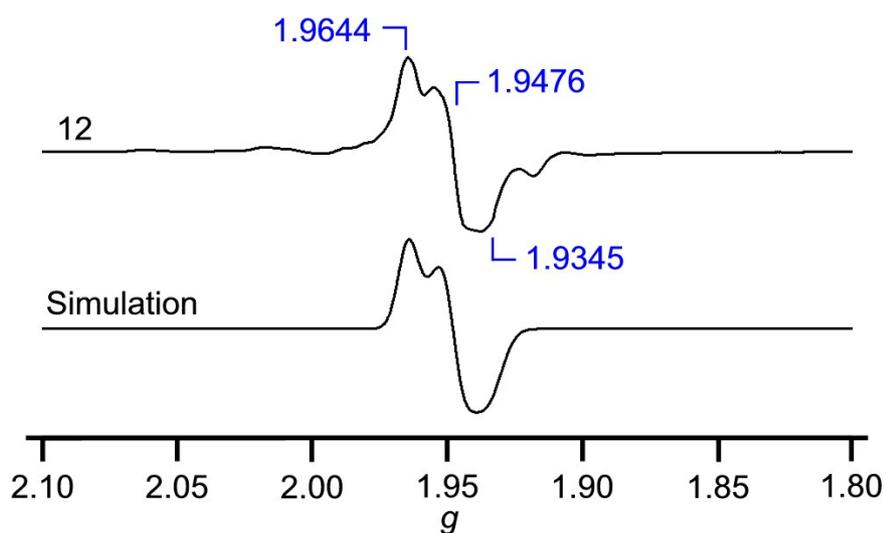
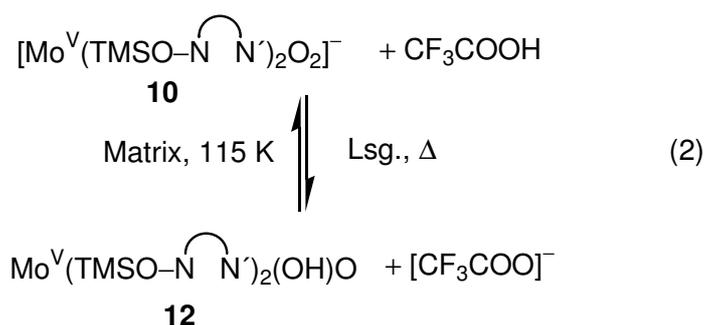


Abbildung 3.55: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **12** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das anisotrope Spektrum der Verbindung **12** (Abbildung 3.55) in THF bei 115 K zeigt eine lokale rhombische Symmetrie mit $g_1 = 1.9644$, $g_2 = 1.9476$, $g_3 = 1.9345$.

Eine zufrieden stellende Simulation des anisotropen EPR-Spektrums von **12** unter der Annahme, dass sich ein Kern mit $I = \frac{1}{2}$ in der Nähe befindet und mit dem ungepaarten Elektron koppelt, gelang nicht. Das bedeutet, dass sich bei der Hauptverbindung, die dieses Spektrum erzeugt, kein koppelndes Proton in der Nähe des Mo(V) befindet.

Ein ähnlicher Fall wurde in der Literatur beschrieben.^[84] So steht eine solche $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{OH})\text{O}$ -Spezies mit der korrespondierenden Base (hier Verbindung **10**) im Gleichgewicht (Schema 3.14, Gleichung 1). Durch das Abkühlen einer Lösung der Spezies verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der korrespondierenden Base.



Schema 3.14: Säure-Base-Gleichgewicht (1) zwischen einer Dioxido-Mo(V)- und einer Hydroxo-Oxido-Mo(V)-Verbindung, (2) zwischen **10** und **12**.

Ein Vergleich der anisotropen EPR-Spektren von **10** und **12** (Abbildung 3.56) legt den Verdacht nahe, dass diese Erklärung (Schema 3.14, Gleichung 2) auch für den vorliegenden Fall in Betracht zu ziehen ist und die angeführte Besonderheit hier ebenfalls auftritt.

Die beiden Spektren (Abbildung 3.56) unterscheiden sich nur im Bereich zwischen g_2 und g_3 bei $g = 1.93$ geringfügig.

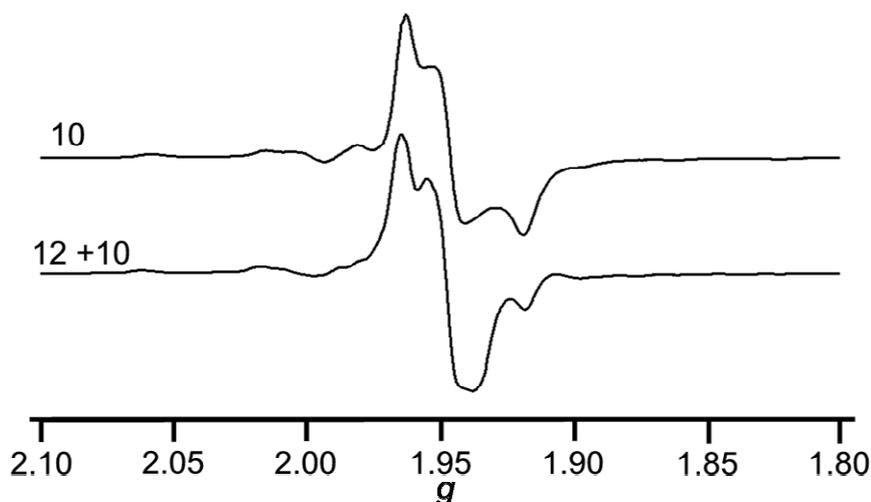


Abbildung 3.56: Anisotrope EPR-Spektren der Verbindungen **10** (oben) und **12+10** (unten) im Vergleich, in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz.

Wie ähnlich die Spektren sich wirklich sind, ist darüber hinaus im Vergleich der zweiten Ableitungen der Ursprungsspektren ersichtlich (Abbildung 3.57). Das obere Spektrum ist im Vergleich zum unteren leicht hochfeldverschoben. Außerdem erscheint in besagtem Bereich zwischen g_2 und g_3 bei $g = 1.93$ im unteren Spektrum ein zusätzliches Signal. Dies nährt die These, dass das untere Spektrum hauptsächlich von Verbindung **10** dominiert wird und die dazugehörige gefrorene Lösung wenn überhaupt nur Spuren von **12** enthält.

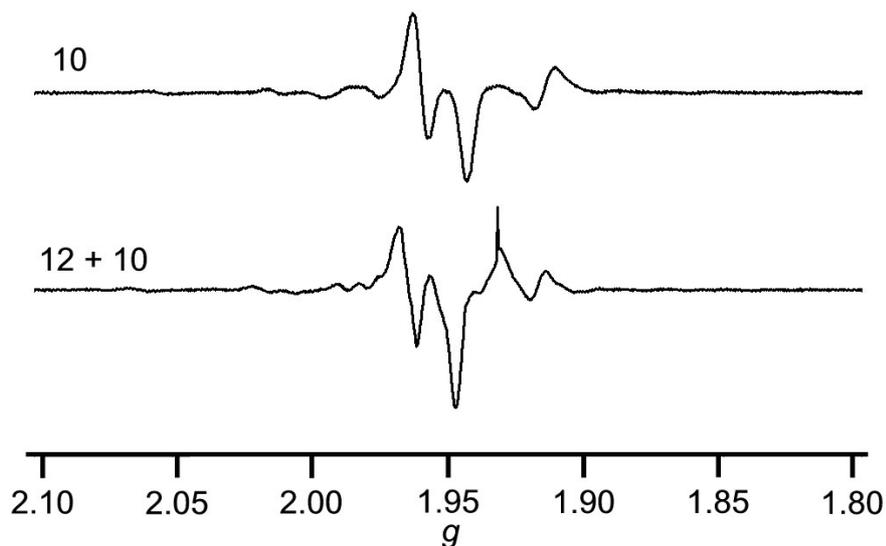


Abbildung 3.57: Zweite Ableitung der anisotropen EPR-Ursprungsspektren von **10** und **10+12** in THF bei 155K, $\nu = 9.43$ GHz.

Eine weitere mögliche Erklärung für die starke Ähnlichkeit der anisotropen EPR-Spektren von **10** und **12** ist die Ausbildung einer wasserstoffbrückengebundenen Spezies (Abbildung 3.58) bei tiefen Temperaturen bzw. in der Lösungsmittelmatrix. Die Kopplung des ungepaarten Elektrons zum Proton wäre in diesem Fall sehr klein.

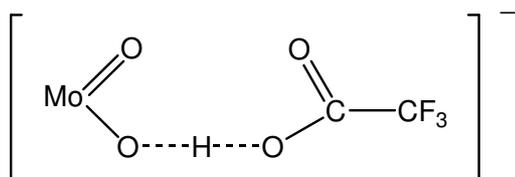


Abbildung 3.58: Wasserstoffbrückengebundene Mo^V(OH)O-Spezies.

3.4 Dioxido-Molybdän(VI)-Verbindungen in heterogener Phase und Reaktionen

3.4.1 Festphasensynthese

Das Konzept, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Festphasensynthese, besteht in der Zweipunktfixierung des Komplexes **1** an ein unlösliches Polymer, d.h. durch die Koordination des Metallzentrums durch zwei polymergebundene Ligandenmoleküle sollte die räumliche Nähe der einzelnen Metallzentren so weit herabgesetzt werden, dass Aggregationen derselben unterdrückt werden (Abbildung 3.59, rechts). Das Prinzip der site-isolation wäre zwar ebenso durch eine Einpunktfixierung (Abbildung 3.59, links) gegeben, durch die räumliche Nähe und die größere Beweglichkeit der Komplexe kann eine Aggregation wahrscheinlich nicht im erwünschten Maße verhindert werden.

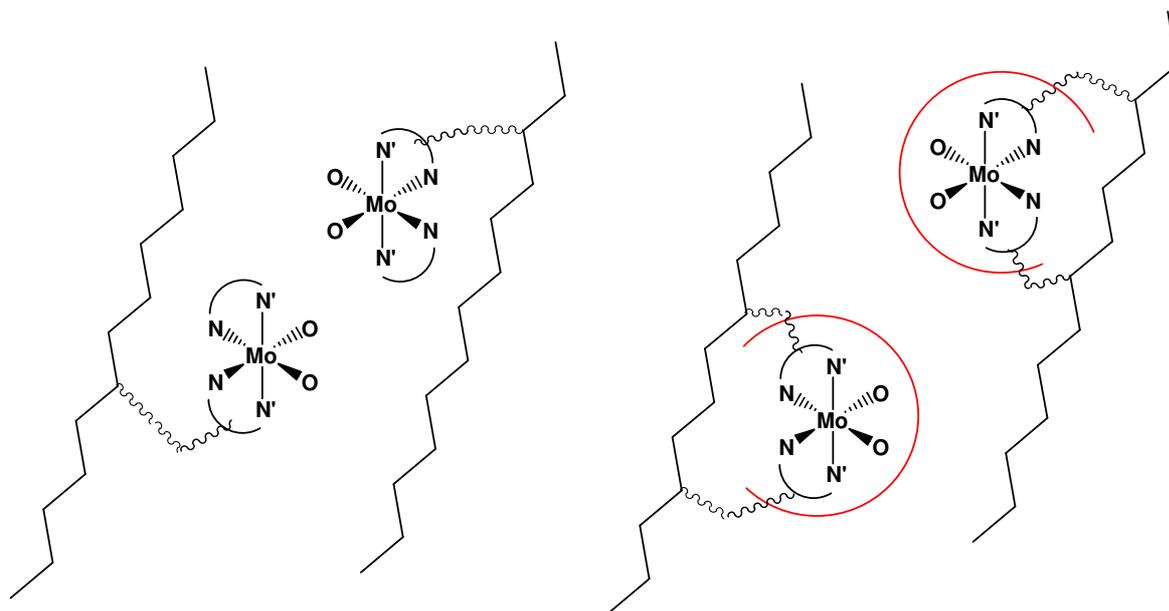
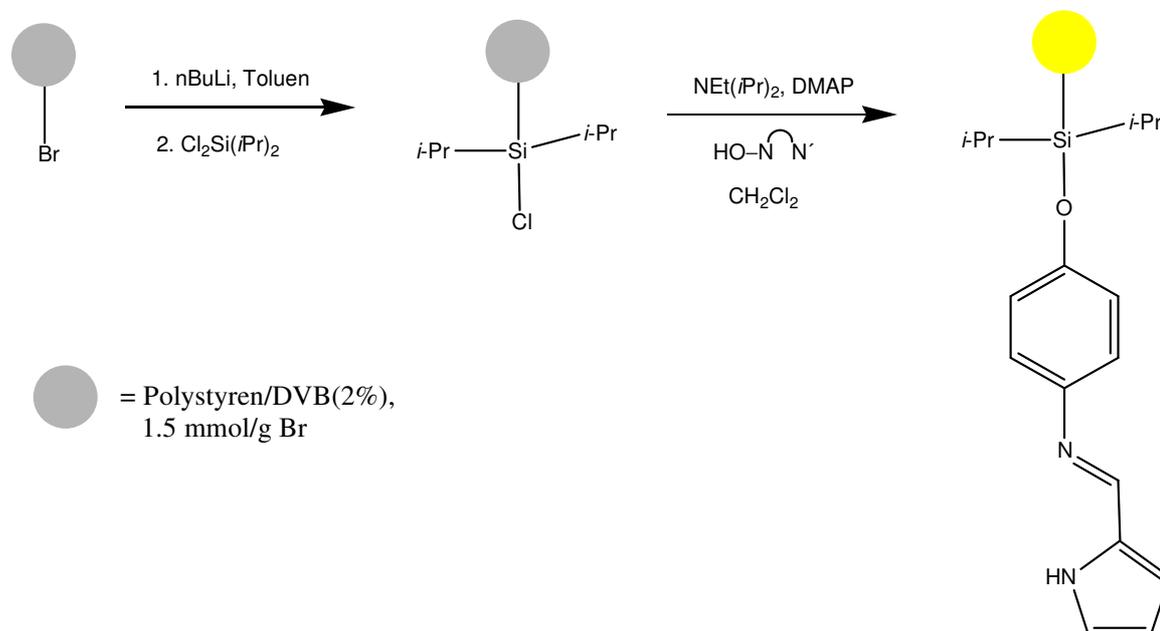


Abbildung 3.59: Links: Einpunktfixierung, rechts: Zweipunktfixierung eines Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexes an einen unlöslichen Träger.

Die Fixierung des Liganden sollte über seine phenolische Hydroxylgruppe erreicht werden. Weiterhin galt es, zur Charakterisierung der Komplex-Zwischenstufen die mögliche Trennung vom Polymer zu gewährleisten. Besonders geeignet hierfür erweist

sich die Verwendung eines Silyllinkers. Dieser bildet mit der phenolischen Hydroxylgruppe einen Silylether, der durch Fluoridionen leicht zu spalten ist. Dieses Strukturmotiv wurde in unserer Arbeitsgruppe optimiert.^[174]



Schema 3.15: Festphasensynthese ausgehend von *p*-Brompolystyren.

Die verwendete Festphasensynthese^[174,186] (Schema 3.15) geht von *p*-Brompolystyren aus, das mit *n*-Butyllithium lithiiert wird. Anschließend wird an dieser Stelle der Silyllinker durch Umsetzung mit Diisopropyldichlorsilan eingeführt und final erfolgt die Kupplung des Liganden. Durch die Anknüpfung des Liganden ist das vorher farblose Polymer gelb gefärbt. Die Beladung des Polymers mit dem Liganden wurde durch die Elementaranalyse (genauer des N-Gehaltes) bestimmt. Dazu wird der N-Gehalt durch den Faktor 2.8 (Molmasse von N = 14 g/mol, es sind 2 Stickstoffatome im Liganden vorhanden) geteilt. Diese lag zwischen 0.3 – 0.8 mmol Ligand pro Gramm Polymer, was einer Ausbeute von 20 – 53% bezogen auf die ursprüngliche Beladung an Br entspricht. Weiterhin ist mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie der Ligand an der Festphase nachweisbar, da Polystyren/DVB-Copolymere unter den bei der EI-Massenspektrometrie herrschenden Bedingungen zu Styrenbausteinen fragmentiert werden.^[187] Im EI-MS des gelben Polymers werden Signale bei $m/z = 402$, $m/z = 359$, $m/z = 330$, $m/z = 316$ und $m/z = 104$

detektiert. Das mögliche Fragmentierungsmuster kann Abbildung 3.60 entnommen werden.

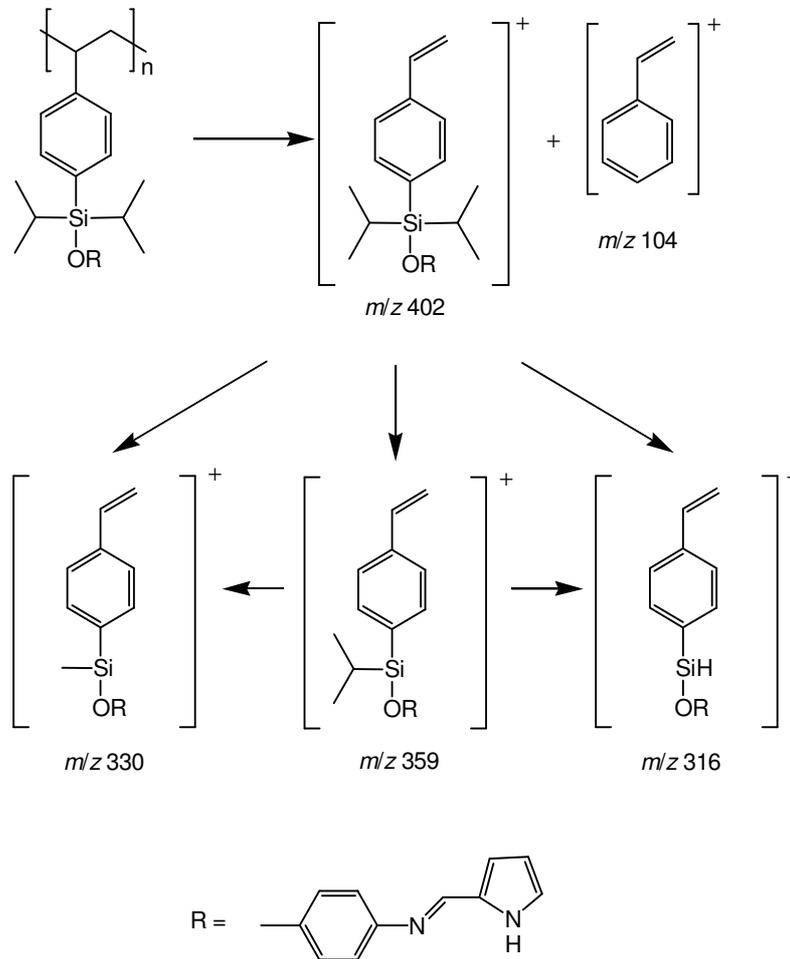
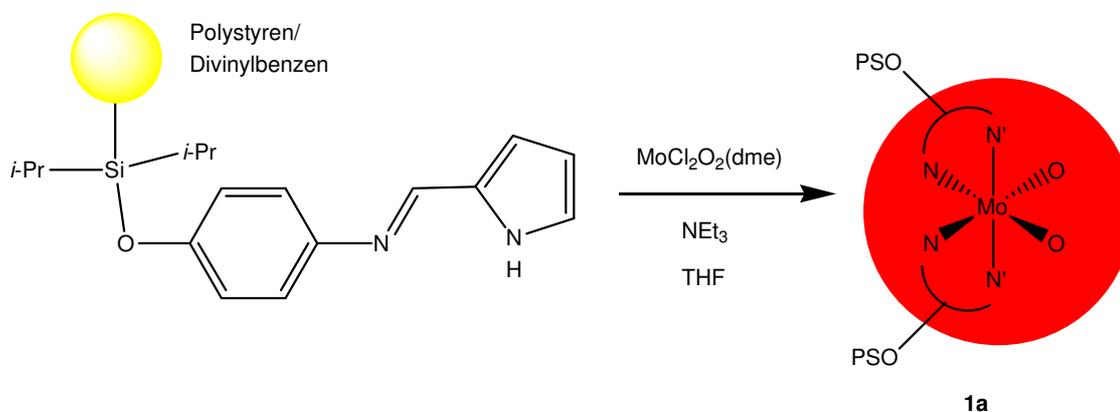


Abbildung 3.60: Fragmentierungsmuster von PSO-N \cap N' unter EI-MS-Bedingungen.

3.4.2 Funktionalisierung des Ligandenpolymers



Schema 3.16: Synthese der Verbindung **1a**.

Analog der Komplexsynthese in Lösung (siehe Schema 3.2, Seite 51) wurde das Polymer, das den Liganden trägt, mit der Metall-Komplex-Vorstufe $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ in THF mit Hilfe von Triethylamin als Base umgesetzt (Schema 3.16).



Abbildung 3.61: Fotografie von ligandfunktionalisiertem Polymer (links) und von **1a** (rechts).

Dabei bildet sich aus dem hellgelben ligandfunktionalisierten Polymer ein rot gefärbtes Polymer (Abbildung 3.61). Diese rote Farbe ähnelt der des Komplexes **1**.

Die Messung der Aufnahme von Molybdän durch das Ligandenpolymer erfolgte mittels photometrischer Untersuchung.^[187] Dazu wurde die spezifische Komplexierung von

Molybdän(VI)-Ionen durch 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin ausgenutzt, die auch in Anwesenheit anderer Übergangsmetallionen quantitativ ist. Der entstehende oktaedrische Komplex, der neben einem Molybdänion drei Äquivalente des 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolins enthält, zeigt einen starken CT-Übergang bei $\lambda = 400$ nm. Es erfolgte die Aufnahme der UV/Vis-Spektren des Komplexes im Konzentrationsbereich 0.14 – 1.42 mM für $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ (Abbildung 3.62).

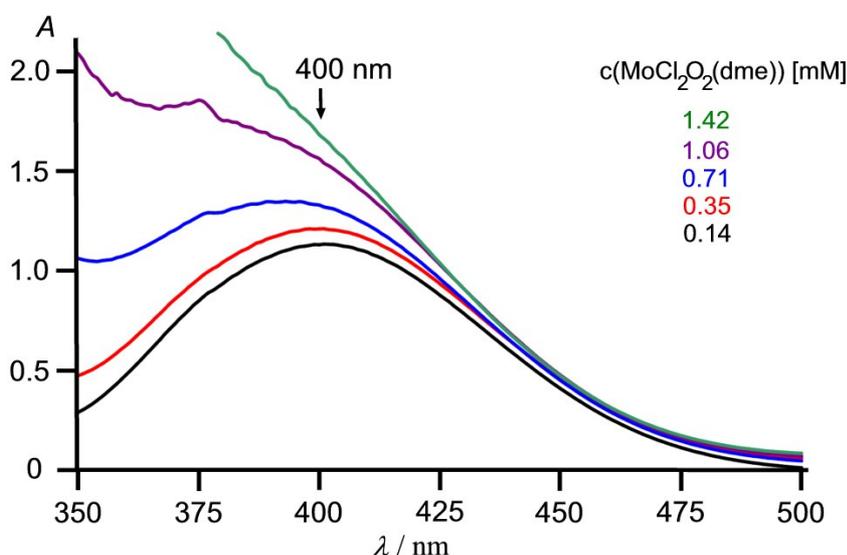


Abbildung 3.62: UV/Vis-Spektren der Komplexbildung von Mo(VI) durch 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin im Konzentrationsbereich 0.14 – 1.42 mM für $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$.

Anschließend wurde das „Waschwasser“ der Komplexbildung des $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ durch das ligandenfunktionalisierte Polymer **PSO–N∩N'** (Schema 3.16) gesammelt, vom Lösungsmittel befreit und analog den Proben der aus den Daten der bei den verschiedenen Konzentrationen an $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ erhaltenen Kalibrationskurve (Abbildung 3.63) behandelt. Es ergab sich, dass von den eingesetzten 0.36 mmol $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ 0.25 mmol vom Polymer (0.9 g mit 0.8 mmol/g Ligand, entspricht 0.72 mmol Ligand) aufgenommen wurden, was einer Ligand : Metall-Stöchiometrie von etwa 3:1 entspricht. So lässt sich festhalten, dass sich also auf dem Polymer tatsächlich der 2:1 Komplex $\text{Mo}(\text{PSO–N∩N}')_2\text{O}_2$ (**1a**) gebildet haben sollte. Das übrige Äquivalent **PSO–N∩N'** erscheint für eine weitere Komplexbildung zu $\text{Mo}(\text{PSO–N∩N}')_2\text{O}_2$ nicht erreichbar.

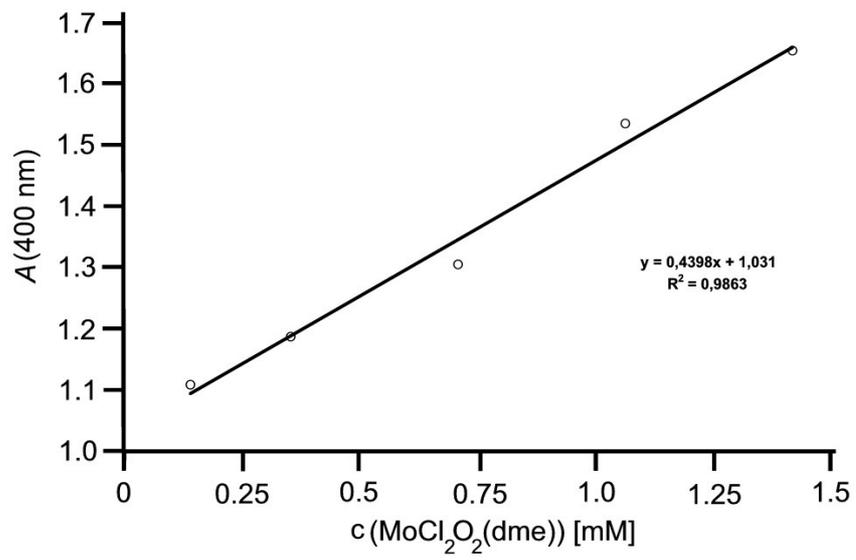
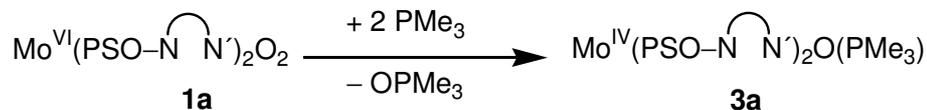


Abbildung 3.63: Kalibrationskurve für die Messung der Mo-Aufnahme durch das ligandfunktionalisierte Polymer.

3.4.3 OAT-heterogen

Schema 3.17: Synthese der Verbindung **3a**.

Der immobilisierte Komplex **1a** wurde mit einem Überschuss an Trimethylphosphan in einer THF-Suspension bei $T = 313 \text{ K}$ zu **3a** umgesetzt (Schema 3.17). Dabei veränderte sich die Farbe des Polymers von rot nach dunkelbraun. In der Waschlösung konnte Trimethylphosphanoxid mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei $\delta = 29.9 \text{ ppm}$ nachgewiesen werden.

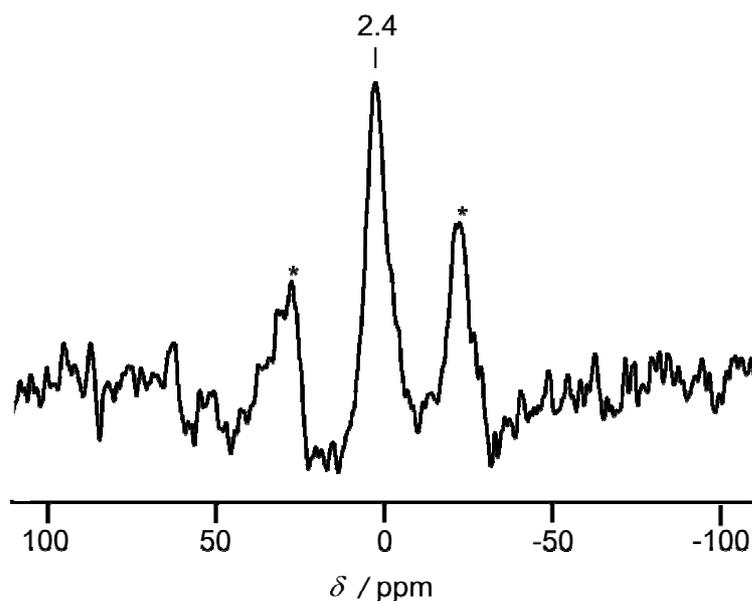
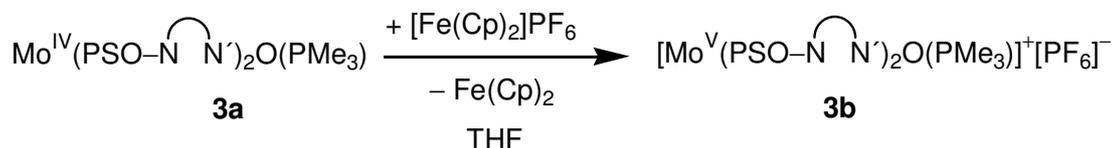


Abbildung 3.64: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektrum der Verbindung **3a**, die mit * gekennzeichneten Peaks sind Rotationsseitenbanden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektrum des Polymers **3a** zeigt ein Signal mit einer Resonanz $\delta = 2.4 \text{ ppm}$ (Abbildung 3.64). Dies entspricht genau der chemischen Verschiebung des korrespondierenden Komplexes **3** in homogener Phase. Folglich liegt in homogener und in heterogener Phase ein analoges Strukturmotiv vor, nämlich $\text{Mo}(\text{N}\curvearrowright\text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)$.

3.4.4 Redoxchemie - Synthese monomerer Mo(V)-Verbindungen in heterogener Phase

3.4.4.1 Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferroceniumhexafluorophosphat



Schema 3.18: Synthese der Verbindung **3b**.

Der immobilisierte Komplex **3a** wurde analog zur Oxidation von **3** der Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat in THF versetzt (Schema 3.18). Eine Farbänderung des Komplexes bzw. des Polymers konnte dabei nicht festgestellt werden. EPR-spektroskopische Untersuchungen des Polymers als Feststoff ergaben, dass sich eine monomere Mo(V)-Verbindung **3b** mit $g < 2.0$ gebildet hatte.

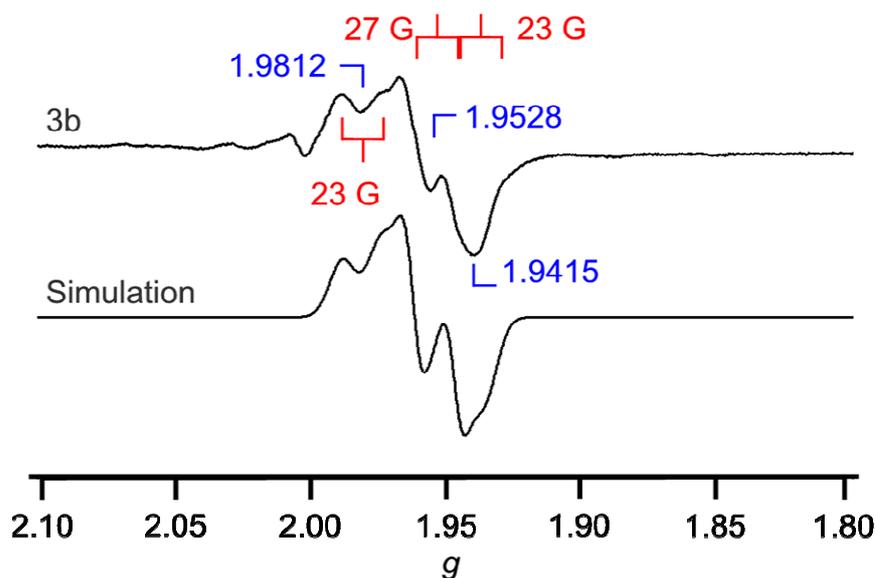
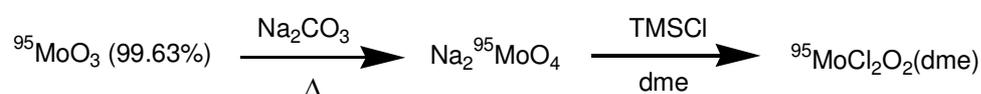


Abbildung 3.65: EPR-Spektrum der Verbindung **3b** als Feststoff bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das EPR-Spektrum der Verbindung **3b** als Feststoff bei Raumtemperatur zeigt erwartungsgemäß einen anisotropen Charakter mit lokaler rhombischer Symmetrie (Abbildung 3.65). Die Aufspaltung des g -Tensors erfolgt in $g_1 = 1.9812$, $g_2 = 1.9528$ und

$g_3 = 1.9415$. Das Spektrum konnte unter der Annahme zufrieden stellend simuliert werden, dass sich ein Kern mit $I = \frac{1}{2}$ in der Nähe des Molybdäns befindet. Dieser ist der ^{31}P -Kern des koordinierten Trimethylphosphans, dafür sprechen die Kopplungskonstanten im Bereich zwischen 20 – 30 G. Im Vergleich zu den anisotropen Kopplungskonstanten $A(^{31}\text{P})$ von z.B. $(\text{Cp})^*\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)$ [$A(^{31}\text{P}) \sim 27$ G] zeigen sich gewisse Übereinstimmungen.^[189] Zusätzlich zum Hauptsignal zeichneten sich auf beiden Seiten des Hauptsignals weitere kleine Signale ab, die entweder von Verunreinigungen oder von den Isotopen ^{95}Mo und ^{97}Mo hervorgerufen werden können.



Schema 3.19: Synthese von $^{95}\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$.

Um diesen Umstand zu klären, wurde ^{95}Mo -angereichertes Molybdän(VI)-oxid (99.63%) mit Natriumcarbonat zu Natriummolybdat umgesetzt und daraus der ^{95}Mo -angereicherte Dioxido-Mo(VI)-Vorläuferkomplex $^{95}\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ synthetisiert (Schema 3.19). Dieser wurde analog dem mit natürlich-isotopenverteilten $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ in der Synthese von **1a** eingesetzt.

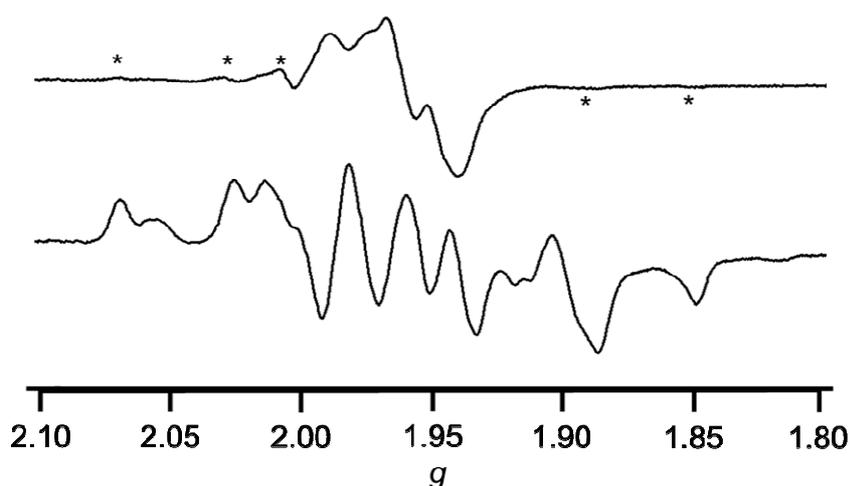
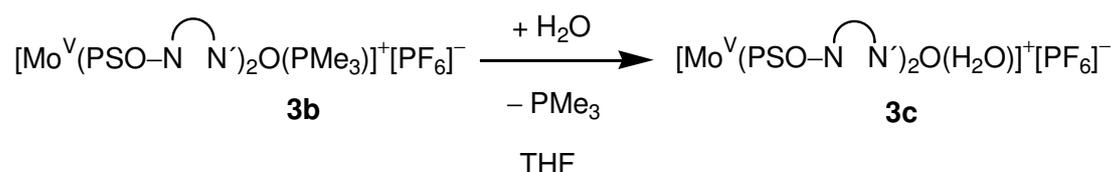


Abbildung 3.66: EPR-Spektrum der Verbindung **3b** als Feststoff (oben: mit Mo mit natürlicher Isotopenverteilung, unten: mit ^{95}Mo angereichert, 99.63%) bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz.

In Abbildung 3.66 sind die EPR-Spektren der Verbindung **3b** als Feststoff unter Verwendung von natürlich-isotopenverteilten und ^{95}Mo -angereichertem (^{95}Mo , 99.63%) Molybdän dargestellt. Zu erkennen sind kleine Signale auf beiden Seiten des Hauptsignals, die von dem im natürlich vorkommenden Molybdän beinhalteten ^{95}Mo und ^{97}Mo verursacht werden. Dies belegt, dass es sich bei **3b** um eine immobilisierte Verbindung handelt, die Mo(V)-Charakter besitzt.

Beim längeren Stehen lassen der Reaktionslösung der gebildeten Spezies **3b** wandelt sich diese in eine andere EPR-aktive Verbindung um. Es war nicht möglich, deren Zusammensetzung zum Zeitpunkt der ersten Beobachtung zu bestimmen, jedoch wurde vermutet, dass der Phosphanligand in **3b** durch Spuren von Wasser substituiert wird.

3.4.4.2 Reaktion der Verbindung **3b** mit Wasser



Schema 3.20: Synthese der Verbindung **3c**.

Da die Beobachtung gemacht wurde, dass es im Falle der Phosphan-Oxido-Mo(IV)-Spezies **3** in Lösung nicht möglich war, den Phosphanliganden durch Wasser zu ersetzen, wurde der Einfluss von Wasser auf die Phosphan-Oxido-Mo(V)-Spezies **3b** untersucht.

Die Spezies **3b** reagiert nun tatsächlich in Gegenwart von Wasser zu einer anderen einkernigen Mo(V)-Spezies (Schema 3.20).

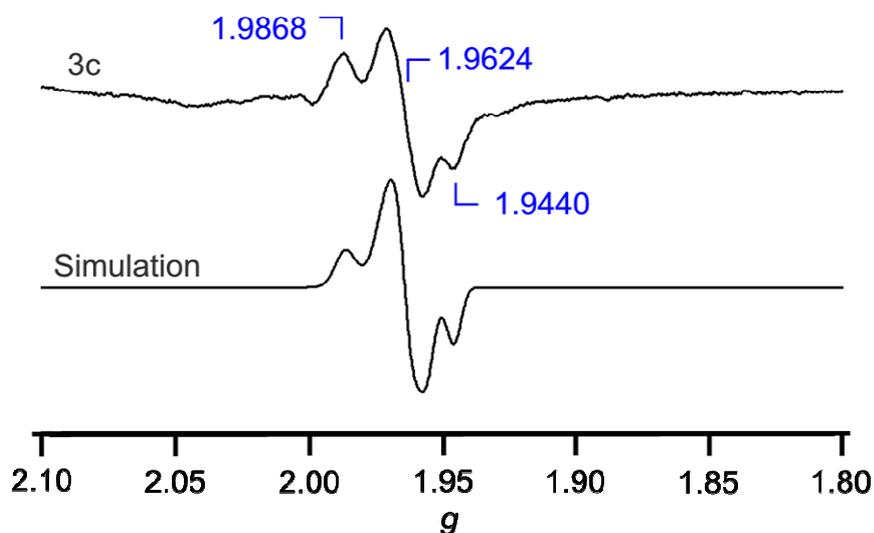


Abbildung 3.67: EPR-Spektrum der Verbindung **3c** als Feststoff bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

In Abbildung 3.67 ist das EPR-Spektrum der Verbindung dargestellt, die durch Zugabe von Wasser aus **3b** entsteht. Auch dieses, bei Raumtemperatur anisotrope Spektrum, zeigt eine lokale rhombische Symmetrie mit $g_1 = 1.9868$, $g_2 = 1.9624$, $g_3 = 1.9440$. Das Spektrum konnte nur zufrieden stellend simuliert werden, in der Annahme, das sich zwei Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ in der Nähe des Molybdäns befinden. Diese Kerne sind höchstwahrscheinlich die beiden Protonen von am Molybdän koordiniertem Wasser (Abbildung 3.68).

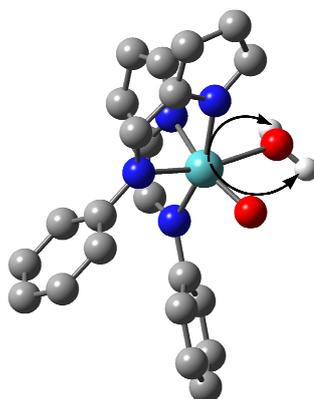


Abbildung 3.68: Modell der DFT-optimierten Struktur des immobilisierten Komplexes **3c**.

Im Modell der optimierten Struktur des Komplexes **3c** (Abbildung 3.68) ist die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Protonen des koordinierten Wassers durch Pfeile angedeutet.

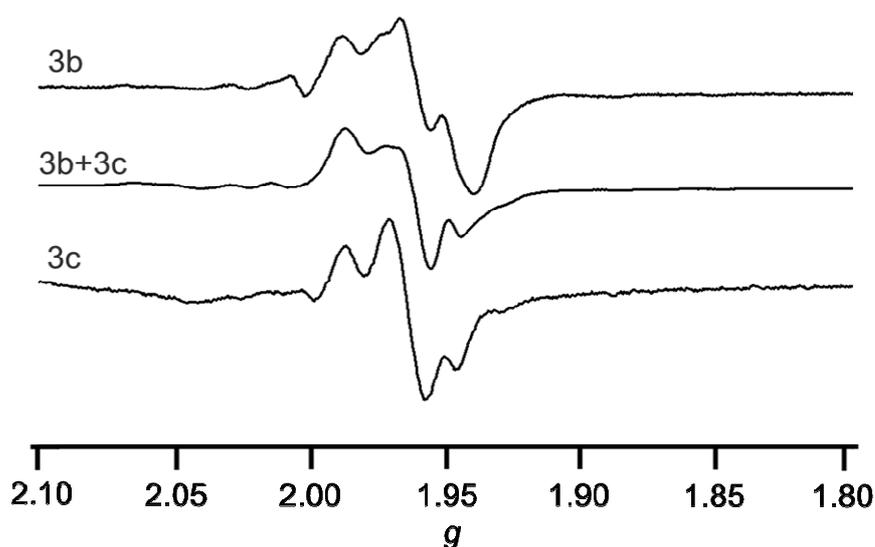
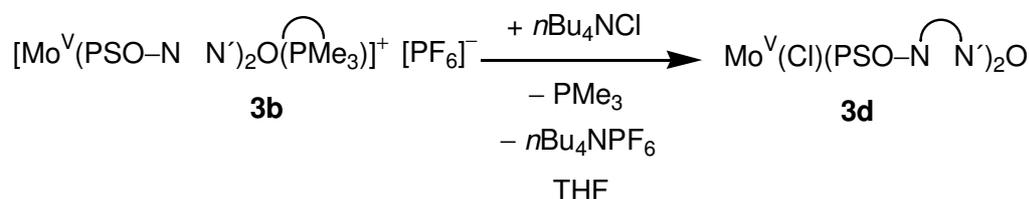
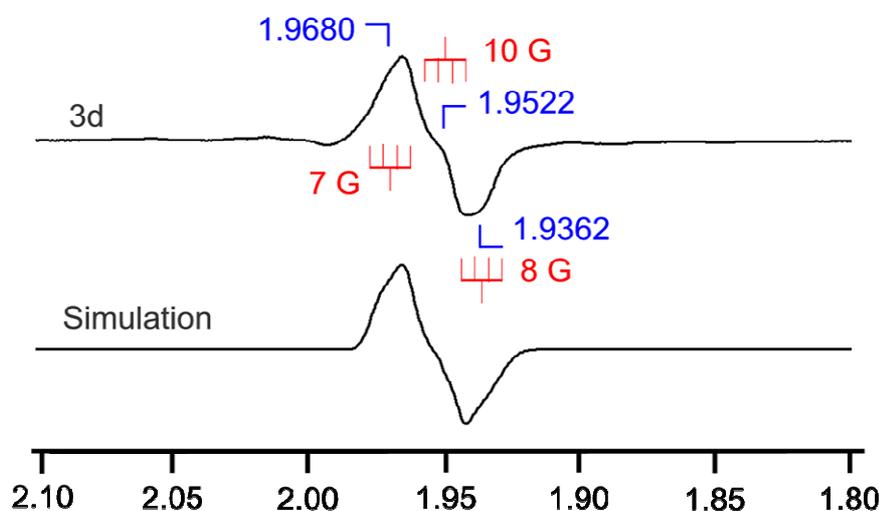


Abbildung 3.69: EPR-Spektren der Verbindungen **3b** (oben) und **3c** (unten) sowie einer Mischung (Mitte) aus ihnen, bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz.

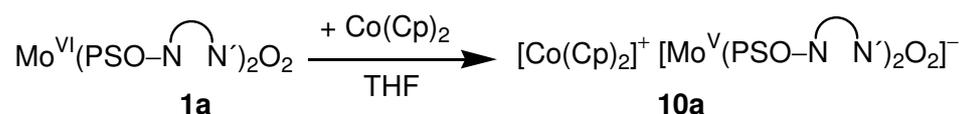
Beim Vergleich der EPR-Spektren von **3b**, **3c** und von Spezies, die aus Suspensionen von **3b** in THF über eine längere Reaktionszeit entstehen, zeigt sich, dass **3b** langsam in **3c** übergeht (Abbildung 3.69). Dies wird vermutlich durch Spuren von Wasser im Lösungsmittel ausgelöst, die ausreichen, die geringe Menge an immobilisierter Mo(V)-Spezies **3b** zu **3c** partiell umzusetzen.

3.4.4.3 Reaktion der Verbindung **3b** mit ChloridionenSchema 3.21: Synthese der Verbindung **3d**.Abbildung 3.70: EPR-Spektrum der Verbindung **3d** bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Durch die Reaktion der Verbindung **3a** mit Tetra-*n*-butylammoniumchlorid in THF bildete sich eine weitere EPR-aktive Spezies **3d** (Schema 3.21). Deren EPR-Spektrum (Abbildung 3.70) als Feststoff zeigt ein breites rhombisches Signal mit $g_1 = 1.9880$, $g_2 = 1.9522$, $g_3 = 1.9362$, das nur zufrieden stellend simuliert werden konnte, indem angenommen wurde, dass sich am Molybdän ein Chloridion (mit $I = \frac{3}{2}$) befindet. Die aus der Simulation erhaltenen Kopplungskonstanten betragen $A_1(^{35,37}\text{Cl}) = 7.0$ G, $A_2(^{35,37}\text{Cl}) = 10.0$ G, $A_3(^{35,37}\text{Cl}) = 8.0$ G. Eine solch starke, beobachtbare Kopplung zu einem Chloroliganden war bisher in der Literatur nicht bekannt. Eine vergleichbare Kopplung an $^{79,81}\text{Br}$ ($I = \frac{3}{2}$) in einem Bromo-Tris(pyrazolylborat)-Molybdän(V)-Komplex hat den Wert von $A_{\text{iso}}(^{79,81}\text{Br}) \sim 11$ G.^[72]

In der Oxidationsstufe +V des Molybdäns sind verschiedene Liganden (PMe₃, Wasser, Chlorid) in der Lage, eine vakante Koordinationsstelle zu besetzen. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen, die an Molybdoenzymen gemacht wurden.^[32,40,46,47]

3.4.4.4 Ein-Elektronen-Reduktion von Mo(VI) mit Cobaltocen



Schema 3.22: Synthese der Verbindung **10a**.

Die immobilisierte Verbindung **1a** wurde der Ein-Elektronen-Reduktion mit Cobaltocen unterzogen (Schema 3.22). Dazu wurden äquimolare Mengen Cobaltocen zu einer Suspension von **1a** in THF gegeben und 5 h bei $T = 313 \text{ K}$ gerührt. Die überstehende Lösung färbte sich durch die sich bildenden Cobaltoceniumionen langsam gelb. Offenbar fand eine Reaktion zwischen Polymer und Cobaltocen statt. Die Farbe des Polymers veränderte sich dabei von rot nach dunkelblau. Es entstand in diesem Fall eine monomere Mo(V)-Spezies, wie EPR-Untersuchungen zeigten.

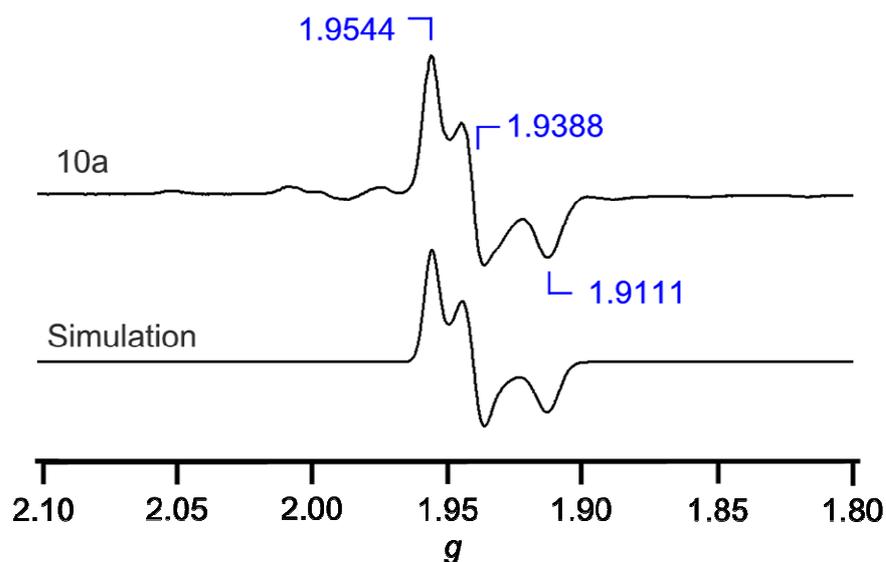


Abbildung 3.71: EPR-Spektrum der Verbindung **10a** als Feststoff bei 298 K, $\nu = 9.43 \text{ GHz}$ und Simulation.

Das EPR-Spektrum der Verbindung **10a** als Feststoff bei Raumtemperatur (Abbildung 3.71) ist von anisotropem Charakter und zeigt eine lokale rhombische Geometrie mit $g_1 = 1.9544$, $g_2 = 1.9388$ und $g_3 = 1.9111$. Auch hier zeichneten sich auf beiden Seiten des Hauptsignals sehr deutlich weitere kleine Signale ab, die entweder von Verunreinigungen oder von den Isotopen ^{95}Mo und ^{97}Mo hervorgerufen werden. Um diesen Umstand zu klären, wurde die gleiche mit ^{95}Mo (99.63%) angereicherte Spezies **10a** synthetisiert und diese ebenfalls EPR-spektroskopisch untersucht.

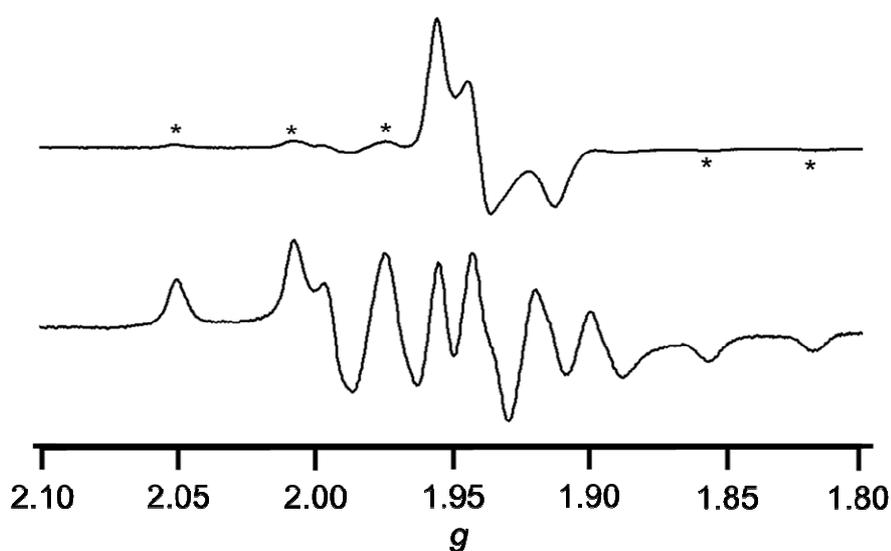


Abbildung 3.72: EPR-Spektrum der Verbindung **10a** als Feststoff (oben mit Mo mit natürlicher Isotopenverteilung, unten mit ^{95}Mo angereichert, 99.63%), bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz.

Der Vergleich beider EPR-Spektren verdeutlicht, dass die kleinen Signale durch die Anwesenheit von $^{95,97}\text{Mo}$ verursacht werden (Abbildung 3.72). Dies belegt, dass es sich bei **10a** ebenfalls um eine Verbindung handelt, die Mo(V)-Charakter besitzt.

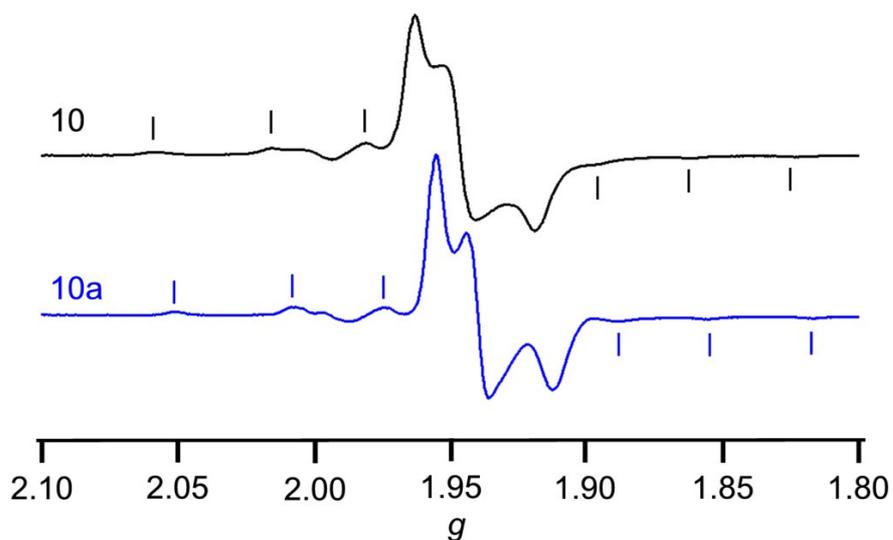


Abbildung 3.73: schwarz: EPR-Spektrum von **10** in THF bei 115 K, blau: von **10a** als Feststoff bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz.

Die EPR-Spektren der Verbindung **10** (anisotrop) in gefrorenem THF und **10a** als Feststoff weisen eine hohe Ähnlichkeit auf (Abbildung 3.73). Dabei handelt es sich faktisch um identische EPR-Muster. Die Unterschiede sind mit $\Delta g_1 = 0.0082$, $\Delta g_2 = 0.0057$ und $\Delta g_3 = 0.0062$ sehr klein. Die Kopplungskonstante $A_1(^{95,97}\text{Mo})$, abgelesen zwischen $g \sim 2.0 - 2.05$, beträgt in beiden Fällen ungefähr 71 G. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass es sich möglicherweise um nahezu identische Spezies handelt, und zwar das Dioxidomolybdän-Anion, **10** in homogener und **10a** in heterogener Phase. Die Differenz im g -Wert ist durch die unterschiedliche sekundäre Koordinationssphäre zu erklären, einerseits eine THF-Matrix und andererseits ein hydrophobes Polymer.

Allgemeiner Teil

Tabelle 3.5: EPR-Daten (anisotrop and isotrop) einiger einkerniger Mo(V)-Komplexe, L^a = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat, L^b = Hydrotris(3-isopropylpyrazol-1-yl)borat, L = N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-mercaptophenyl)-1,2-diaminoethan, cys-OEt = Ethylcysteinat, SO = Sulfitoxidase, L3S = (2-Dimethylethanthiol)bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methan, bdt = Benzen-1,2-dithiolat, [a]: aus den EPR-Spektren abgelesene Werte, [b]: durch Simulation der Spektren ermittelte Werte, [c]: aus den anisotropen Werten gemittelt, [d]: diese Arbeit.

Komplex	g_1	g_2	g_3	g_{iso}	$A_{iso}({}^{95,97}\text{Mo})$	Ref.
[L ^a MoO ₂ (SPh)] ⁻	1.991	1.931	1.843	1.920	44.3	84
[L ^b MoO ₂ (SPh)] ⁻	1.994	1.938	1.842	1.920	43.4	84
[LMoO ₂] ⁻	1.9868	1.9158	1.8106	1.9044	45.3	60
(cys-OEt) ₂ MoO	2.018	1.992	1.969	1.972	35.3	195
(NH ₄) ₂ MoOCl ₅	1.970	1.938	1.938	1.946	49.8	196
SO (low pH)	2.007	1.974	1.968	1.983	35.1	197
SO (high pH)	1.990	1.966	1.954	1.970	27.0	197
(L3S)MoO(bdt)	2.016	1.972	1.949	1.979	36.4	85
6 ^[a]	-	-	-	1.946	-	[d]
7 ^[a]	-	-	-	1.943	-	[d]
9 ^[b]	1.9703	1.9503	1.9413	1.9536	47.0	[d]
10 ^[b]	1.9626	1.9445	1.9173	1.9416	49.0	[d]
11 ^[b]	1.9703	1.9500	1.9375	1.9536	47.0	[d]
12 ^[b]	1.9644	1.9476	1.9345	1.9454	48.5	[d]
10a ^[b]	1.9544	1.9388	1.9111	1.9348 ^[c]	-	[d]
3b ^[b]	1.9812	1.9528	1.9415	1.9585 ^[c]	-	[d]
3c ^[b]	1.9868	1.9624	1.9440	1.9644 ^[c]	-	[d]
3d ^[b]	1.9680	1.9522	1.9362	1.9521 ^[c]	-	[d]

Tabelle 3.5 fasst die anisotropen and isotropen EPR-Daten von Modellkomplexen und Enzymen zusammen. Einige der Verbindungen besitzen ein, andere zwei Oxidoliganden in der Koordinationssphäre des Molybdäns. Aus einem Vergleich der Daten ist keine Gesetzmäßigkeit abzuleiten, die eine Voraussage gewährleisten würde, in welchem Bereich sich die g -Werte von Verbindungen mit einem bzw. zwei Oxidoliganden befinden. Ähnlich verhält es sich bezüglich der Koordinationszahl der Komplexe. Es ist jedoch erkenntlich, dass bei Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden (SO und

(L3S)MoO(bdt)) die g -Werte im allgemeinen größer sind als bei Modellen mit nur einem oder keinem S-Liganden. Dies kann erklärt werden, indem die Möglichkeit zur π -Rückbindung des Dithiolenliganden auf das Molybdän in Betracht gezogen wird. Eine solche Bindung ermöglicht eine stärkere Delokalisation des ungepaarten Elektrons auf Orbitale des schwefelhaltigen Liganden und zwar weit stärker, als wenn das Metall allein einer Betrachtung unterzogen wird. Diese als nephelauxetischen Effekt^[1] bezeichnete Besonderheit hat eine effektive Vergrößerung der Orbitalwolken zur Folge, wodurch Elektronendichte vom Metall auf den Liganden übertragen werden kann. Besagter Effekt ist bei Komplexen mit anionischen, stickstoffhaltigen Liganden weit weniger ausgeprägt.

3.4.5 Vergleich von Ein- und Zweipunktfixierung mittels EPR-Spektroskopie

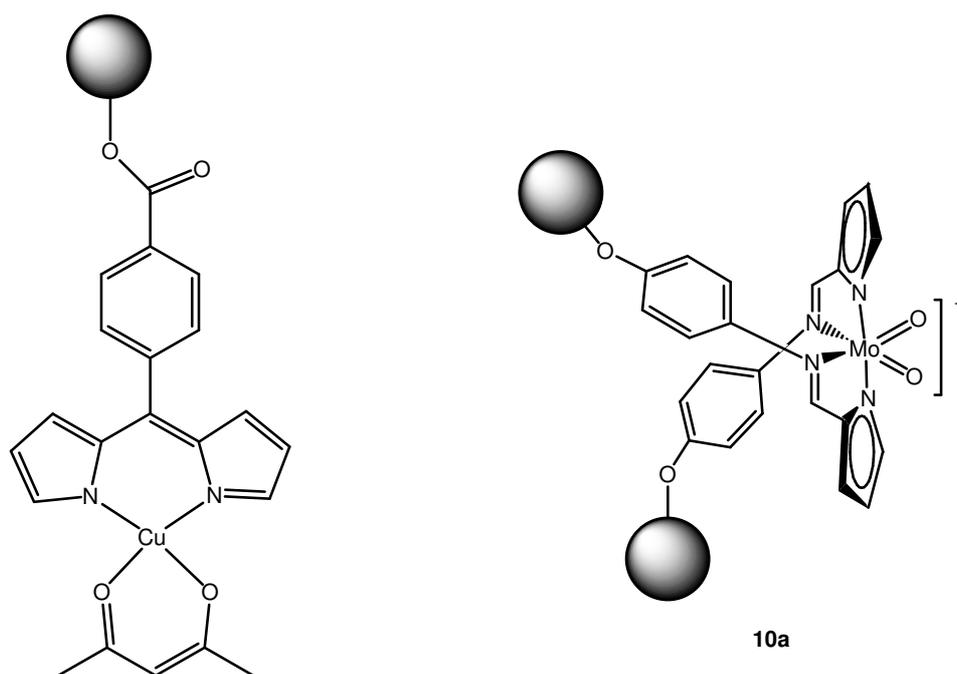


Abbildung 3.74: An unlösliches Polymer einpunktfixierter Cu(II)-Komplex (links) und zweipunktfixierter Mo(V)-Komplex **10a** (rechts).

In der Arbeitsgruppe *Heinze* wurde ein auf Polystyren immobilisierter Acetylacetonato-Dipyrromethen-Cu(II)-Komplex^[198] synthetisiert (Abbildung 3.74, links), der im trockenen Zustand ein anisotropes bzw. in der Gelphase (THF-Suspension) ein praktisch

isotropes EPR-Spektrum zeigt (Abbildung 3.75). Dies bedeutet, dass durch die Einpunktfixierung des Komplexes die Beweglichkeit in einem quellenden Medium („Lösungsmittel“) im Vergleich zum Feststoff deutlich höher ist und zwar fast so wie bei analogen Komplexen in Lösung.^[199]

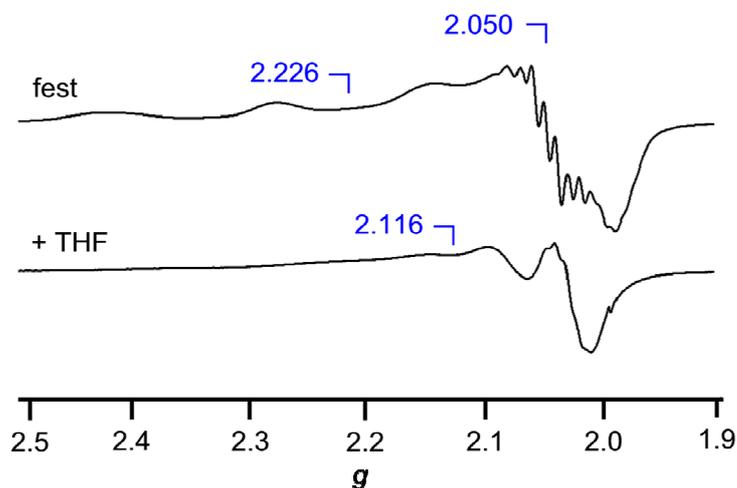


Abbildung 3.75: EPR-Spektren des immobilisierten Acetylacetonato-Dipyrromethen-Cu(II)-Komplex, oben: fest, unten: mit THF, beide bei 300 K.^[198]

Der in dieser Arbeit vorgestellte immobilisierte Mo(V)-Komplex **10a** (Abbildung 3.74, rechts) zeigt dagegen sehr ähnliche anisotrope EPR-Spektren sowohl im festen Zustand als auch als THF-Suspension (Abbildung 3.76). Dies bedeutet, dass bei diesem Komplex die Beweglichkeit aufgrund der Zweipunktfixierung an das unlösliche Polymer stark herabgesetzt ist.

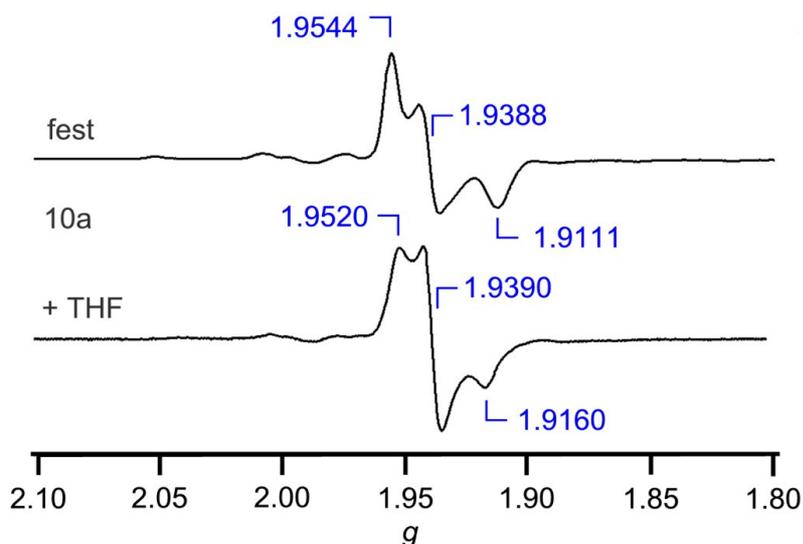


Abbildung 3.76: EPR-Spektren der Verbindung **10a**, oben: fest, unten: mit THF, bei 298 K.

3.4.6 CEPT–DFT-Berechnungen

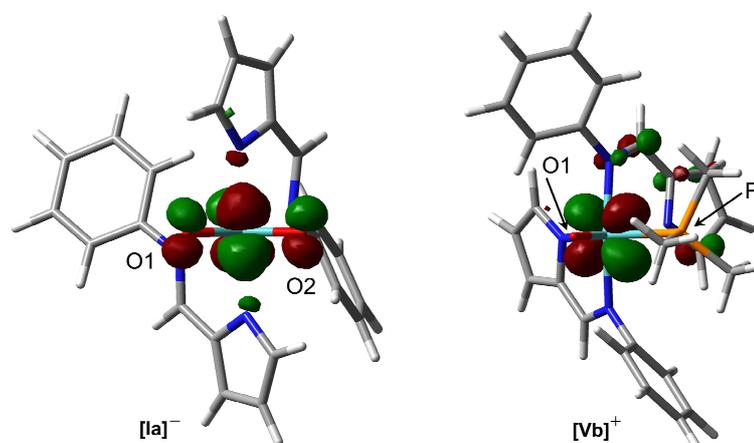


Abbildung 3.77: Einfach-besetzte Kohn-Sham Molekülorbitale von **[IIIa][−]** und **[Vb]⁺**.

Wie mittels DFT^[181,182] berechnet wurde, zeigen die bei der Oxidation bzw. Reduktion entstandenen Radikationen **[Ia][−]** und **[Vb]⁺** (Abbildung 3.77) eine ihren neutralen Startverbindungen sehr ähnliche Geometrie. So haben sich bei **[Ia][−]** die Mo–O-Bindungen relativ zu **Ia** (siehe Kapitel 3.2.2.7) von 1.713 Å auf 1.744 Å (für Mo–O1) und von 1.715 Å auf 1.748 Å (für Mo–O2) verlängert, da das ungepaarte Elektron ein antibindendes Mo–O- π^* -Orbital besetzt. Dabei ist die Spindichte größtenteils am Molybdän (75%) und nur geringfügig an den beiden Sauerstoffatomen (11% und 9%) lokalisiert.

Auch in **[Vb]⁺** trägt das Molybdän den größten Teil der Spindichte (94%), während negative Spindichte am Oxido- (−9%) und Phosphanliganden (−3%) lokalisiert ist. Dies erklärt die Kopplung des Elektrons mit dem Phosphorkern. Es zeigte sich, dass durch die Koordination des Trimethylphosphans das Redoxpotential der Ein-Elektronen-Oxidation insofern modifiziert wird, dass die sechsfach-koordinierte Mo(IV)-Spezies **Vb** (siehe Kapitel 3.2.2.7) leichter zu **[Vb]⁺** oxidiert wird, als die fünffach-koordinierte Mo(IV)-Spezies **IVa** zu **[IVa]⁺**. Der Co-Ligand (Trimethylphosphan) scheint im die Oxidation von Mo(IV) zu Mo(V) zu erleichtern. Bei der Oxidation von **[Vb]** zu **[Vb]⁺** nehmen die Längen der Molybdän-Stickstoff-Bindungen ab, wobei dadurch die Mo–P-Bindung länger wird. Dies ist experimentell schwer nachzuvollziehen, da die Verbindung **3b**, die als

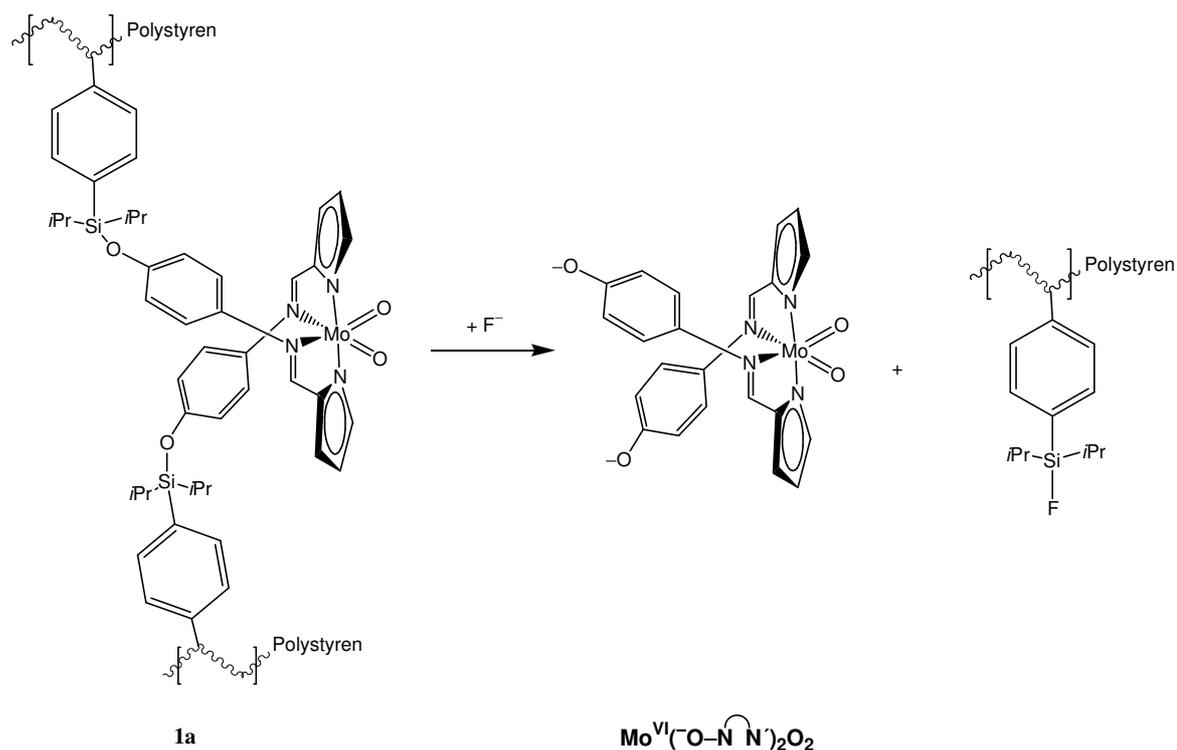
praktisches Gegenstück zu $[\mathbf{Vb}]^+$ gelten kann, in Gegenwart von Wasser bezüglich der Dissoziation des Phosphans sehr instabil ist.

Molybdän in der Oxidationsstufe +V ist offenbar eine zu harte Lewis-Säure für die eher weiche Lewis-Base Trimethylphosphan.

Dieser Aspekt scheint den Austausch des koordinierten Phosphans im Mo(V)-Komplex durch ein Wassermolekül zu begünstigen, da die Energie ΔG^\ddagger des Übergangszustands zur Dissoziation des Phosphans 32.2 kJ mol^{-1} beträgt und dadurch kinetisch erreichbar ist. Die experimentellen Daten, die besagen, dass der Austausch des Phosphanliganden durch z.B. Wasser in der Oxidationstufe +V des Molybdäns (im Vgl. zu +IV) wesentlich erleichtert ist, belegen diese These.

3.4.7 Versuche zur Abspaltung reaktiver Intermediate vom Polymer

In Vorarbeiten ist es gelungen, die Spezies **1a** durch Fluoridolyse der Silyletherbindung vom Polymer abzuspalten (Schema 3.23) und zu charakterisieren.^[175]



Schema 3.23: Fluoridolyse der Verbindung **1a**.

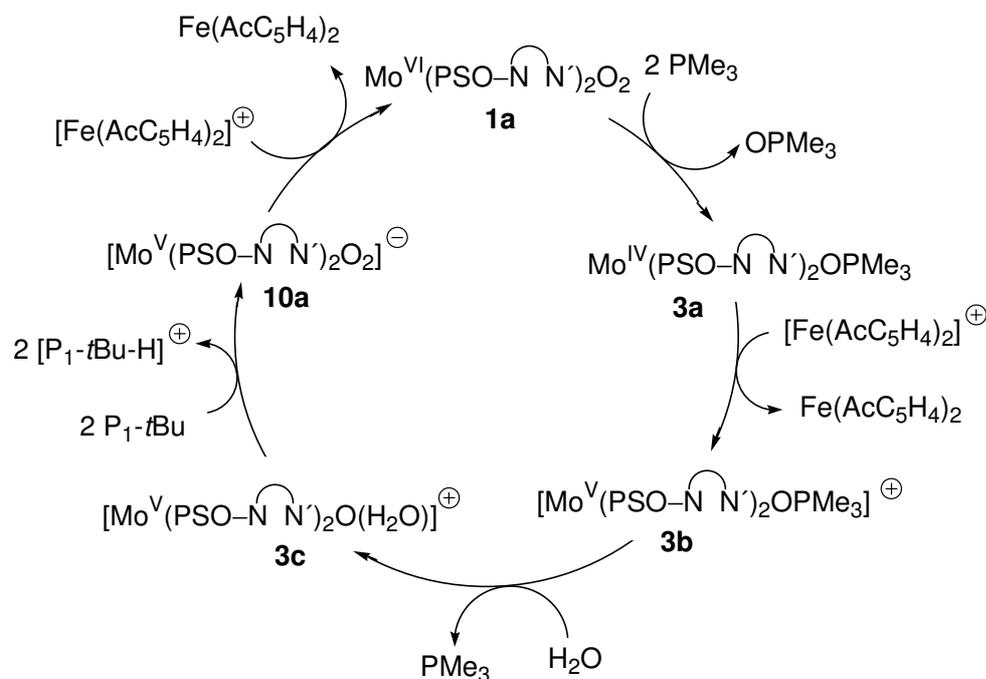
Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, die Trimethylphosphan-Oxido-Mo(IV)-Verbindung **3a** ebenso vom Polymer abzuspalten. Dazu wurde eine bestimmte Menge Polymer in einem Reaktionskolben in THF gequollen und mit dem wasserfreien Phosphazenumfluorid $\text{P}_5\text{-F}$ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde das nun fast farblose Polymer gewaschen, das „Waschwasser“ gesammelt, vom Lösungsmittel befreit und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ jedoch lediglich das Vorhandensein des Liganden $\text{HO-N}\text{N}'$, Verbindung **3** konnte nicht nachgewiesen werden. Durch die Entfärbung des Polymers kann davon ausgegangen werden, dass die Fluoridolyse grundsätzlich funktioniert hat und dies nicht der Grund für

die Abwesenheit von **3** im Waschwasser ist. Jedoch könnte **3** durch Fluoridionen abgebaut werden, so dass es nicht mehr nachzuweisen ist.

3.4.8 Katalyse?!

3.4.8.1 Katalyse mit Trimethylphosphan als Substrat

Da es nun möglich ist, die Erkenntnisse von OAT und CEPT des beschriebenen Sulfitoxidase-Modells von der homogenen auf die heterogene Phase zu übertragen, stellte sich an diesem Punkt die Frage: Ist es möglich, den heterogenisierten Komplex **1a**, sprich den immobilisierten Dioxido-Molybdän(VI)-Komplex, als heterogenen Katalysator für einen vollständigen Katalysezyklus in der Art der Molybdän-Oxotransferasen zu benutzen? Dieser Komplex könnte dazu in der Lage sein, da die Aggregation zu die Katalyse stoppenden Verbindungen mit einer $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]^{4+}$ -Einheit wie in homogener Phase am Polymer keine Rolle zu spielen scheint.



Schema 3.24: Postulierter künstlicher Katalysezyklus.

Als Komponenten für einen solchen Katalysezyklus (Schema 3.24) dienten neben **1a** die Phosphazenenbase *tert*-Butyliminotris(dimethylamino)phosphoran (P_1 -*t*Bu) zur Aufnahme der frei werdenden Protonen und Diacetylferroceniumtetrafluoroborat zur Bereitstellung der Oxidationsäquivalente, da es ein wesentlich höheres Oxidationspotential als Ferroceniumverbindungen besitzt und in der Lage sein sollte, nach der Oxidation von Mo(IV) zu Mo(V) dieses weiter zu Mo(VI) zu oxidieren.^[183] Zunächst fand Trimethylphosphan als Substrat Verwendung.

Die eingesetzten Substanzen waren:

- **1a** (50 mg, 0.02 mmol Mo)
- PMe_3 (1 M in THF, 1 mL, 1 mmol)
- H_2O (0.03 mL, 1.6 mmol) bzw. $H_2^{18}O$ (95% ^{18}O)
- P_1 -*t*Bu (0.5 mL, 2 mmol)
- Diacetylferroceniumtetrafluoroborat (714 mg, 2 mmol)

Alle Komponenten wurden in einem Gemisch aus THF/Acetonitril (5 mL/1mL) gelöst bzw. suspendiert und bei 35 °C in einem geschlossenen Reaktionskolben gerührt. Es erfolgte eine sukzessive Probenentnahme und $^{31}P/^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen derselben.

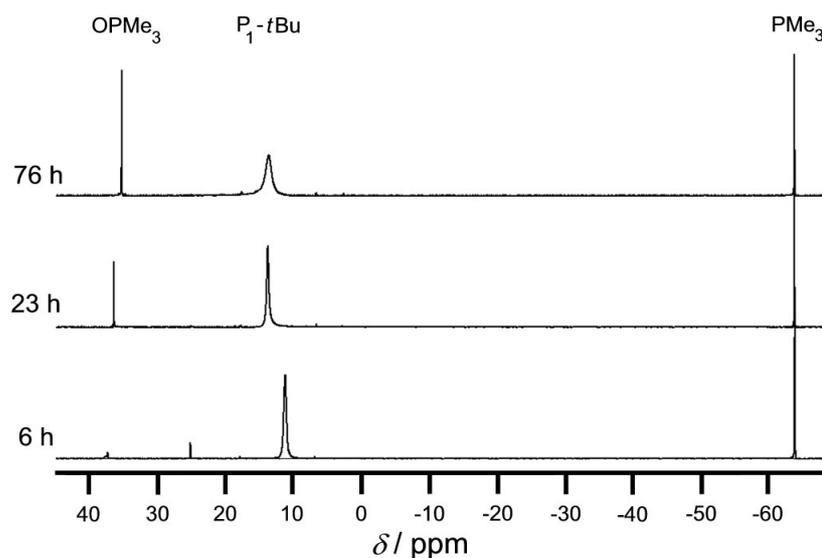


Abbildung 3.78: ^{31}P -NMR-Spektren während des Katalyseversuchs in D_8 -THF.

Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte die Umsetzung des eingesetzten Trimethylphosphans (bei $\delta = -64$ ppm) zu Trimethylphosphanoxid ($\delta = 36$ ppm) beobachtet werden (Abbildung 3.78). Dabei zeigte sich, dass selektiv das Phosphanoxid gebildet wird. Die Resonanz der Base $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum verschiebt sich infolge der Protonierung während der Reaktion von $\delta = 11.1$ ppm zu $\delta = 13.5$ ppm zu tieferem Feld.

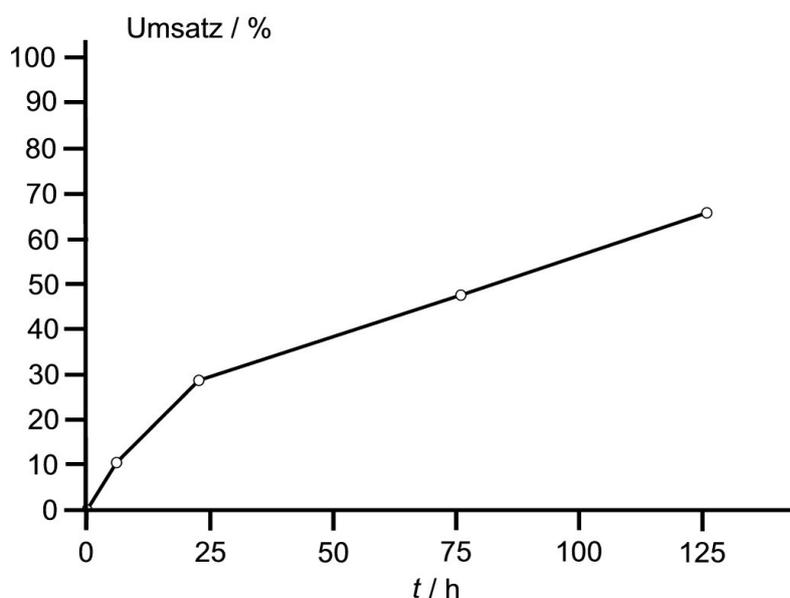


Abbildung 3.79: Umsatz-Zeit-Diagramm der Katalyse mit Trimethylphosphan.

So waren nach 5h 10% und nach 5 Tagen etwa 65% des Trimethylphosphans umgesetzt (Abbildung 3.79). Anschließend wurde der Versuch abgebrochen und das getrocknete Reaktionsmaterial massenspektrometrischen Untersuchungen unterzogen (Abbildung 3.80).

Die TON (turn over number), die der Quotient aus der angebotenen Stoffmenge des Substrats und der Stoffmenge des anwesenden Katalysators ist, betrug 33 bei einer maximalen TON von 50.

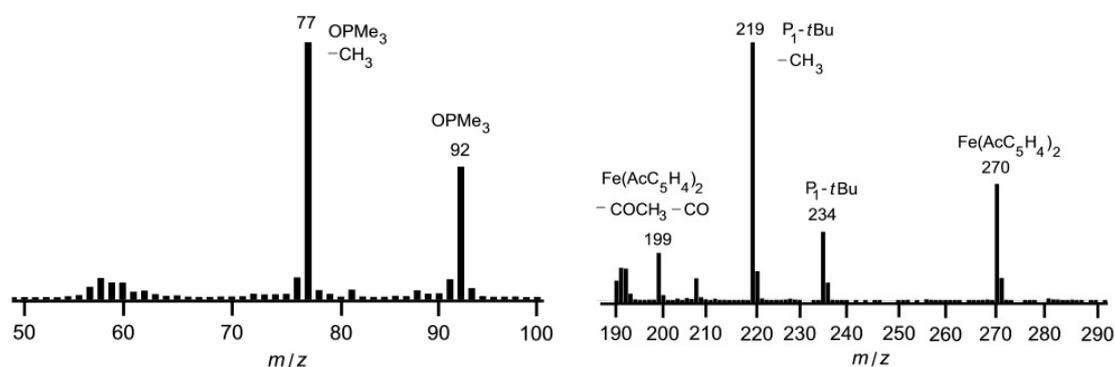


Abbildung 3.80: Ausschnitte aus dem EI-Massenspektrum der Katalyseprodukte unter Verwendung PMe_3 von H_2^{16}O .

In dem EI-Massenspektrum der getrockneten Reaktionslösung unter Verwendung von Trimethylphosphan und H_2O zeigte sich das Vorhandensein von Trimethylphosphanoxid ($m/z = 92$ und $m/z = 77$), der Base $\text{P}_1\text{-tBu}$ ($m/z = 234$ und $m/z = 219$) und Diacetylferrocen ($m/z = 270$ und $m/z = 199$) (Abbildung 3.80).

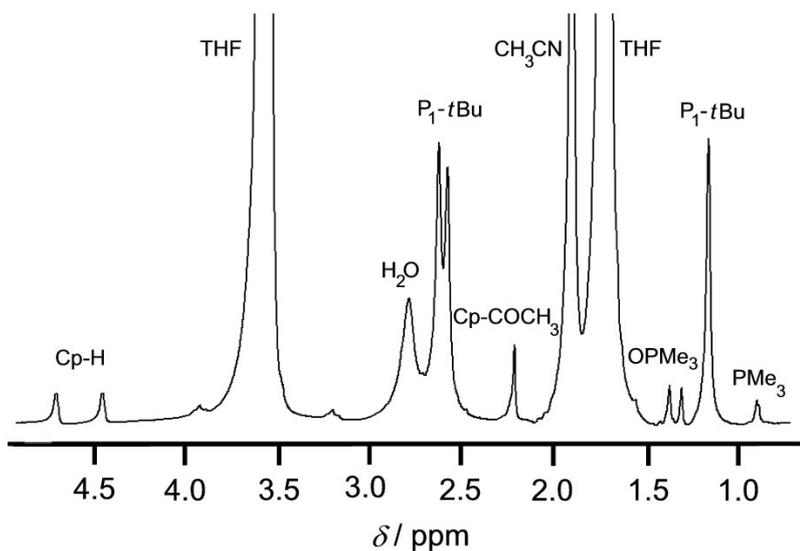


Abbildung 3.81: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Katalyse unter Verwendung von PMe_3 und H_2^{16}O nach 126 h.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Katalyse unter Verwendung von PMe_3 und H_2O nach 126 h (Abbildung 3.81) sind die Resonanzen aller beteiligten Substanzen zu erkennen. Dies sind die Protonen des Diacetylferrocens (Cp-Protonen bei $\delta = 4.71$ und $\delta =$

4.46 bzw. Methylprotonen der Acetylgruppen bei $\delta = 2.22$), des THF ($\delta = 3.58$ und $\delta = 1.73$), des H₂O ($\delta = 2.86$), der Base P₁-*t*Bu ($\delta = 2.63$, $\delta = 2.59$ und $\delta = 1.17$), von Acetonitril ($\delta = 1.87$), des Trimethylphosphanoxids ($\delta = 1.35$, d, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$ Hz) und des nicht umgesetzten Trimethylphosphans ($\delta = 0.90$, d, $^3J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz). Die Integration der Signale ergibt, dass wie erwartet zwei Äquivalente Diacetylferroceniumtetrafluoroborat pro Äquivalent entstehenden Trimethylphosphanoxid verbraucht werden d.h. es erfolgt die Übertragung von zwei Elektronen pro Katalysedurchlauf.

Ein Blindversuch, der mit Ausnahme von **1a** alle anderen Komponenten der Katalyse umfasste und unter denselben Bedingungen durchgeführt wurde, zeigte eine gewisse Aktivität im Umsatz von Trimethylphosphan. Im ³¹P-NMR-Spektrum dieses Blindversuchs (Abbildung 3.82) wurden nach 5 Tagen neben nicht umgesetzten Trimethylphosphan ($\delta = -64.1$) und Trimethylphosphanoxid ($\delta = 30.3$) zwei nicht identifizierte, wahrscheinlich hydrolysierte Phosphorverbindungen (bei $\delta = 25.4$ und $\delta = -7.0$) gefunden. Da die Phosphazenenbase P₁-*t*Bu vollständig mit dem vorhandenen Wasser reagiert hat, erscheint ihr Resonanzsignal bei $\delta = -0.5$ stark verbreitert.

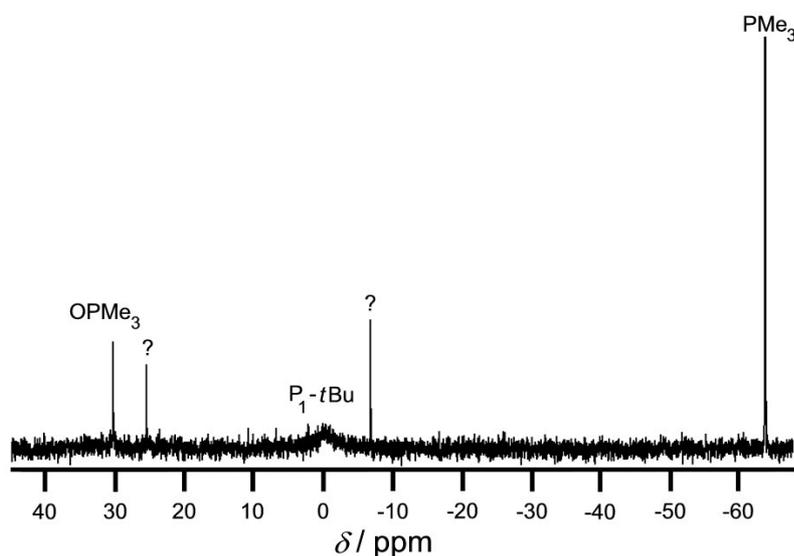


Abbildung 3.82: ³¹P-NMR-Spektrum des Blindversuchs in D₈-THF nach 5 Tagen.

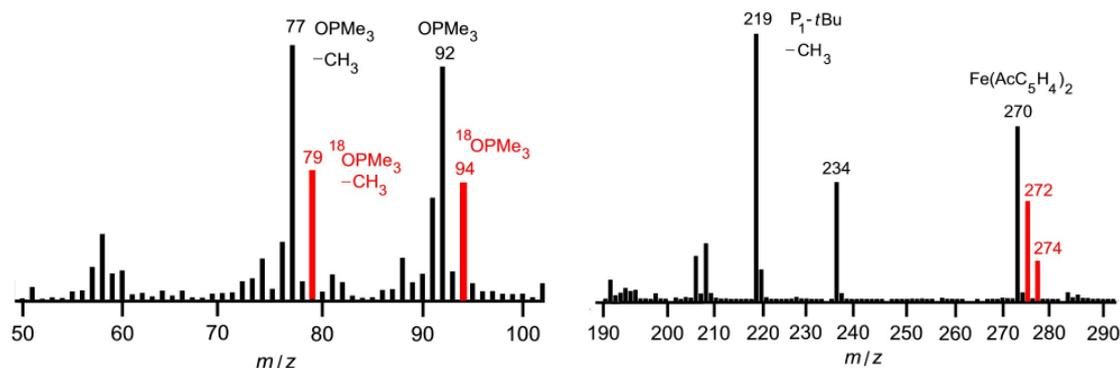
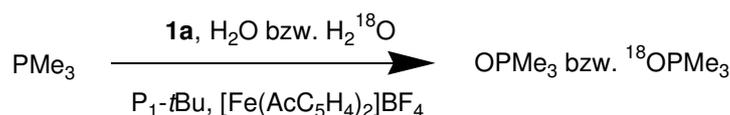


Abbildung 3.83: Ausschnitte aus dem EI-Massenspektrum der Katalyseprodukte unter Verwendung von PMe_3 und H_2^{18}O (^{18}O , 95%).

Bei Verwendung von Trimethylphosphan und H_2^{18}O (^{18}O , 95%) zeigte sich ebenfalls das Vorhandensein von Trimethylphosphanoxid ($m/z = 92$ und $m/z = 77$), der Base $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$ ($m/z = 234$ und $m/z = 219$) und Diacetylferrocen ($m/z = 270$ und $m/z = 199$) (Abbildung 3.83). Weiterhin sind neben den Fragmenten für das Trimethylphosphanoxid Peaks (rot eingefärbt) zu erkennen, die um zwei Masseinheiten größer sind. Überdies erscheinen dem Molpeak für das Diacetylferrocen hinaus zwei Peaks, einer mit zwei und der andere mit vier Masseinheiten größer als die „herkömmliche“ Verbindung. Diese zeigen den ein- bzw. zweifachen Einbau von ^{18}O in das Diacetylferrocen an.

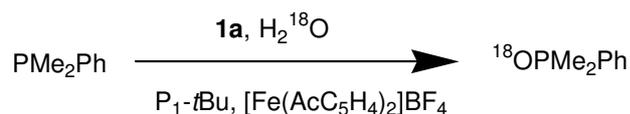


Schema 3.25: OAT zwischen PMe_3 und H_2O bzw. H_2^{18}O , katalysiert von **1a**.

Die Beobachtungen zeigen, dass **1a** den OAT zwischen Trimethylphosphan und H_2O bzw. H_2^{18}O katalysiert (Schema 3.25), wobei im ersten Fall ^{16}O aus dem „normalen“ Wasser und im zweiten Fall das ^{18}O aus dem H_2^{18}O in das Substrat inkorporiert wurde, jedoch ebenso in das Oxidationsmittel. Diacetylferrocen hat offenbar unter den basischen Bedingungen während der Reaktion durch die Hydratisierung der Ketogruppe und Dehydratisierung des geminalen Diols Hydroxidionen ausgetauscht, die dann wiederum an der eigentlichen Reaktion partizipierten. Dies verringert den Anteil von H_2^{18}O im

entsprechenden Versuch von 95% auf ca. 40% und den Anteil an $^{18}\text{OPMe}_3$ auf ca. 30%, wie aus den massenspektrometrischen Daten ersichtlich ist. Deshalb ist auch ^{16}O -beinhaltendes Trimethylphosphanoxid bei der Reaktion entstanden.

3.4.8.2 Katalyse mit Dimethylphenylphosphan als Substrat



Schema 3.26: OAT zwischen PMe_2Ph und H_2^{18}O , katalysiert von **1a**.

In einem weiteren Versuch sollte untersucht werden, ob **1a** unter Verwendung von Dimethylphenylphosphan als Substrat, H_2^{18}O als Sauerstoffquelle, der Base $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$ und Diacetylferrocenium- BF_4 ebenfalls in der Lage ist, den OAT (Schema 3.26) zu katalysieren. Es wurden dieselben Bedingungen, wie im vorigen Kapitel beschrieben, geschaffen. Die einzige Änderung war die Verwendung von Dimethylphenylphosphan als Substrat. Dabei offenbarte sich der Einbau des ^{18}O in das Produkt Dimethylphenylphosphanoxid, wie anhand des Massenspektrums der Substanz ersichtlich ist (Abbildung 3.84). Auch hier tauchen neben den „normalen“ Peaks ($m/z = 139$ und $m/z = 154$) die um zwei Masseneinheiten ($m/z = 141$ und $m/z = 156$, rot hinterlegt) höheren auf, was eine Inkorporation des ^{18}O -Atoms aus dem H_2^{18}O beweist.

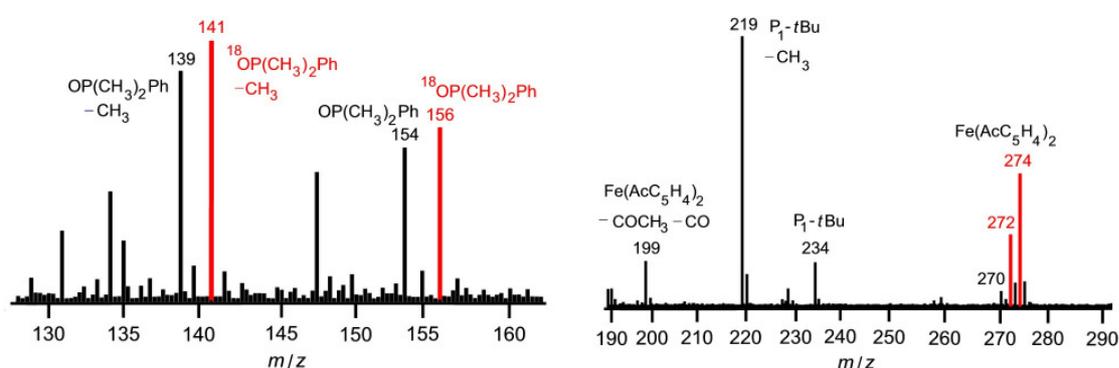


Abbildung 3.84: Ausschnitte aus dem EI-Massenspektrum der Katalyseprodukte unter Verwendung von Dimethylphenylphosphan und H_2^{18}O (^{18}O , 95%).

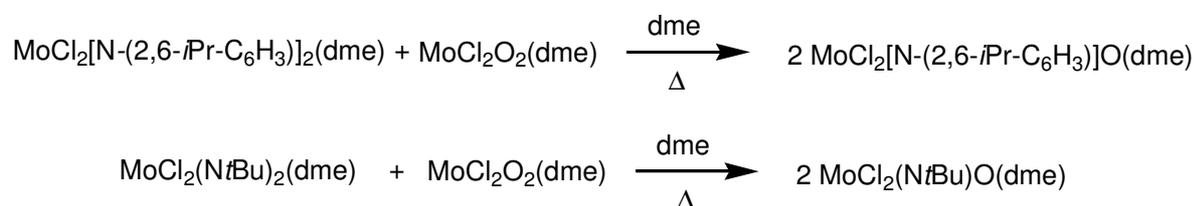
Zusammenfassend lässt sich sagen: Der immobilisierte Komplex **1a** ist in der Lage, als Katalysator (ca. 2 mol%) für den Sauerstoffatomtransfer zwischen Wasser und Trimethyl- bzw. Dimethylphenylphosphan zu agieren. Dies konnte durch ^{18}O -Markierungsversuche bewiesen werden, d.h. das übertragene Sauerstoffatom stammt aus Wasser und nicht aus Disauerstoff. Folglich handelt es sich beim hier vorgestellten Modellsystem um ein „echtes funktionales Modell“ mit einem OAT und zwei CEPT-Schritten pro Katalysedurchlauf.

3.5 Imido-Oxido-Molybdän-Verbindungen

3.5.1 Synthese der Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung

Wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben, erfolgt während des OAT der Verbindung **1** auf die Reihe der tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) die Komproportionierung der entstehenden Mo(IV)-Verbindung mit dem noch vorhandenen **1** und damit die Ausbildung des zweikernigen sauerstoffverbrückten Komplexes **2**. Um dieses Handicap zu umgehen, wurde im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit die Zweipunktfixierung des Ursprungskomplexes an ein unlösliches Polymer untersucht. Es zeigte sich, dass dabei die Oligomerisierung unterdrückt wird. In dem letzten Teil dieser Arbeit galt es, einen sperrigen Liganden in das ursprüngliche Modell einzuführen und dessen Einfluss auf die Tendenz zur Komproportionierung zu untersuchen. Es wurden der 2,6-Diisopropylanilido- und der *tert*-Butylimidoligand ausgewählt, die an die Stelle eines der Oxidoliganden in **1** treten sollten.

3.5.1.1 Synthese der Mo(VI)-Precursoren



Schema 3.27: Synthese der Mo(VI)-Vorstufen $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]\text{O}(\text{dme})$ und $\text{MoCl}_2(\text{N}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$.

Die Synthese der Imido-Oxido-Mo(VI)-Zielverbindungen sollten von $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]\text{O}(\text{dme})$ ^[139] und $\text{MoCl}_2(\text{N}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ ^[136] ausgehen. Die Synthese der Vorläufer-dme-Komplexe erfolgt durch Komproportionierung der entsprechenden Diimido-^[139] mit der Dioxido-Verbindung in dme (Schema 3.27).^[124]

3.5.1.2 Erste Versuche zur Synthese einer Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung

Zunächst wurde versucht, analog der Synthese von **1**, den Liganden **TMSO–N∩N'** zur Bildung einer Imido-Oxido-Molybdän(VI)-Verbindung zu verwenden. Dazu wurde die Vorstufe $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]\text{O}(\text{dme})$ mit zwei Äquivalenten des besagten, durch Triethylamin deprotonierten Chelatliganden, in THF umgesetzt. Dabei entstand jedoch neben dem gewünschten Produkt, das NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert wurde, ein zweiter Komplex, bei dem die 2,6-Diisopropylanilingroupe hydrolysiert ist. Es gelang nicht die beiden Komplexe zu trennen. Anschließend wurde das gleiche Experiment in drei weiteren Versuchen mit dem durch NaH, BuLi bzw. DABCO deprotonierten Liganden **TMSO–N∩N'** durchgeführt, doch wiederum mit den identischen Ergebnissen (Abbildung 3.85).

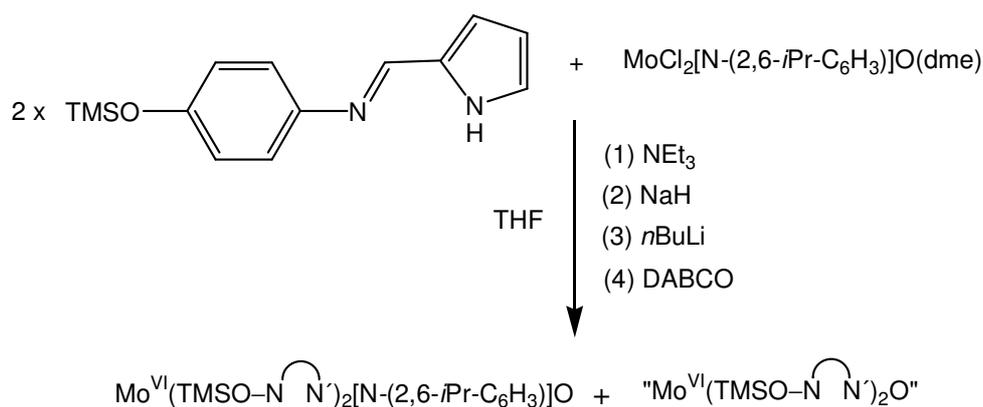
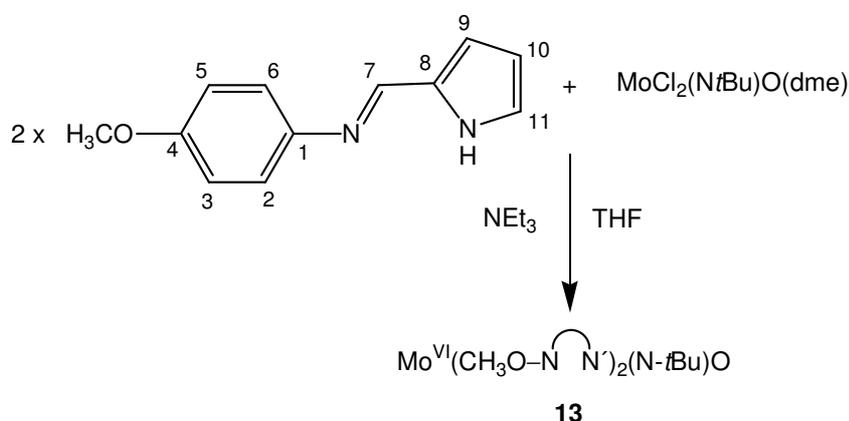


Abbildung 3.85: Versuchte Synthese einer Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung unter Verwendung des Liganden **TMSO–N∩N'**.

Auch unter Verwendung der Vorstufe $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ zusammen mit dem durch Triethylamin deprotonierten Liganden **TMSO–N∩N'** entstand wiederum neben dem gewünschten Produkt ein zweiter Komplex, bei dem der *tert*-Butylimidoligand hydrolysiert war.

Diese negativen Erfahrungen führten zur Verwendung des Liganden **CH₃O–N∩N'**, wobei die Versuche zur Synthese und Isolierung einer Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung im Folgenden dargestellt sind.

3.5.1.3 Synthese der Imido-Oxido-Mo(VI)-Verbindung **13**Schema 3.28: Synthese der Verbindung **13**.

Die Imido-Oxido-Mo(VI)-Vorstufe $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ reagiert mit zwei Äquivalenten des Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$ in THF mit Hilfe von Triethylamin als Base zum gelb gefärbten Imido-Oxido-Mo(VI)-Komplex **13** (Schema 3.28). Nach Abfiltrieren des bei der Reaktion entstandenen Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte mehrmaliges Umkristallisieren aus Diethylether. Dadurch ist die vollständige Entfernung von nicht umgesetztem Liganden möglich. Anschließend wurde Verbindung **13** spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert.

Im Vergleich zu den Komplexen aus dem ersten Teil der Arbeit zeichnet sich dieser Komplex durch eine sehr viel geringere Löslichkeit aus. Die Ursache hierfür liegt in der Verwendung des Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$, der eine Solvatisierung weit weniger gut gewährleistet als der Ligand $\text{TMSO}-\text{N}=\text{N}'$. Diese Eigenschaft übertrug sich auch auf die Produkte der folgenden Reaktionen.

Bei der Koordination durch den Chelatliganden spalten sich alle Protonenresonanzen von $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$ (im aromatischen Bereich) in Paare auf, d.h. die beiden Chelatliganden sind chemisch nicht äquivalent (Abbildung 3.86, blau und schwarz dargestellt). Die beiden Signalpaare liegen jeweils relativ nahe beieinander. Wie bei der Synthese von Verbindung **1** (Kapitel 3.1.2) verschwindet das Signal für das Pyrrolproton (bei $\delta \sim 11$ ppm). Mit Ausnahme von H^{11} und $\text{H}^{11'}$ erfahren alle Protonenresonanzen im Bereich $\delta = 6.0 - 8.5$ ppm eine Hochfeldverschiebung.

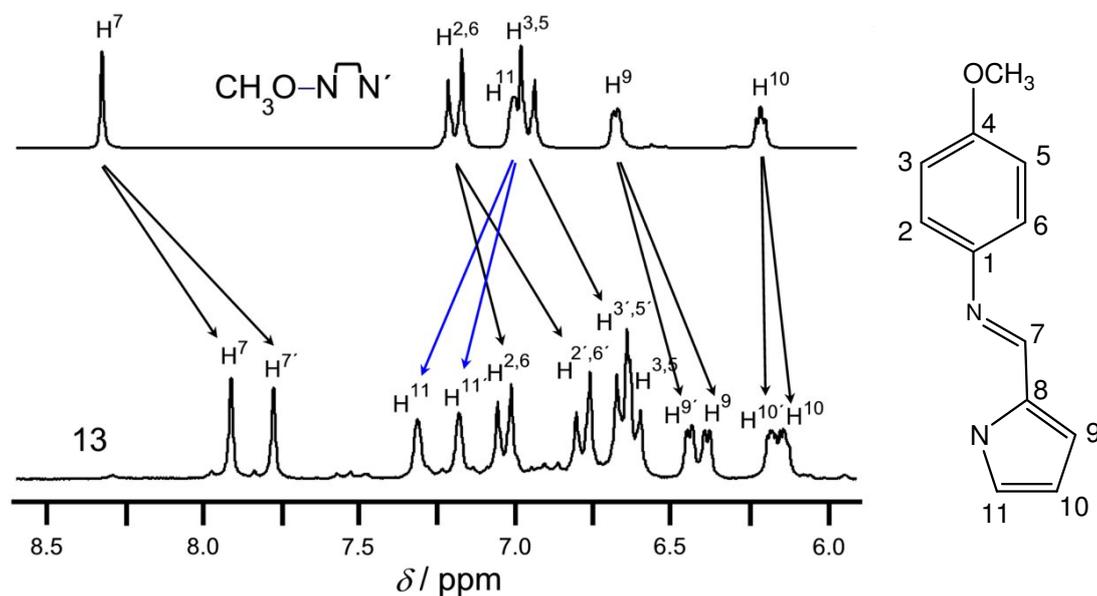


Abbildung 3.86: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$ (oben) und **13** (unten) in D_8 -THF, die Beschriftung ist auf der rechten Seite gezeigt.

Die genaue Zuordnung der Protonen erfolgte durch Auswertung von 2D-NMR-Spektren der Verbindung. Im HH-COSY-Spektrum sind Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen der jeweiligen aromatischen Protonen $\text{H}^2/\text{H}^{2'}$ bzw. $\text{H}^6/\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^3/\text{H}^{3'}$ bzw. $\text{H}^5/\text{H}^{5'}$ lokalisierbar. Überdies zeigen die Resonanzen der Protonen $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ - $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ - $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$ Kreuzpeaks. Mittels der TOCSY-Methode treten zu den eben beschriebenen Kopplungen (Abbildung 3.87, blau umrahmt) noch die Kreuzpeaks für die Kopplungen der Protonen $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ und $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$ (Abbildung 3.87, rot umrahmt) hinzu.

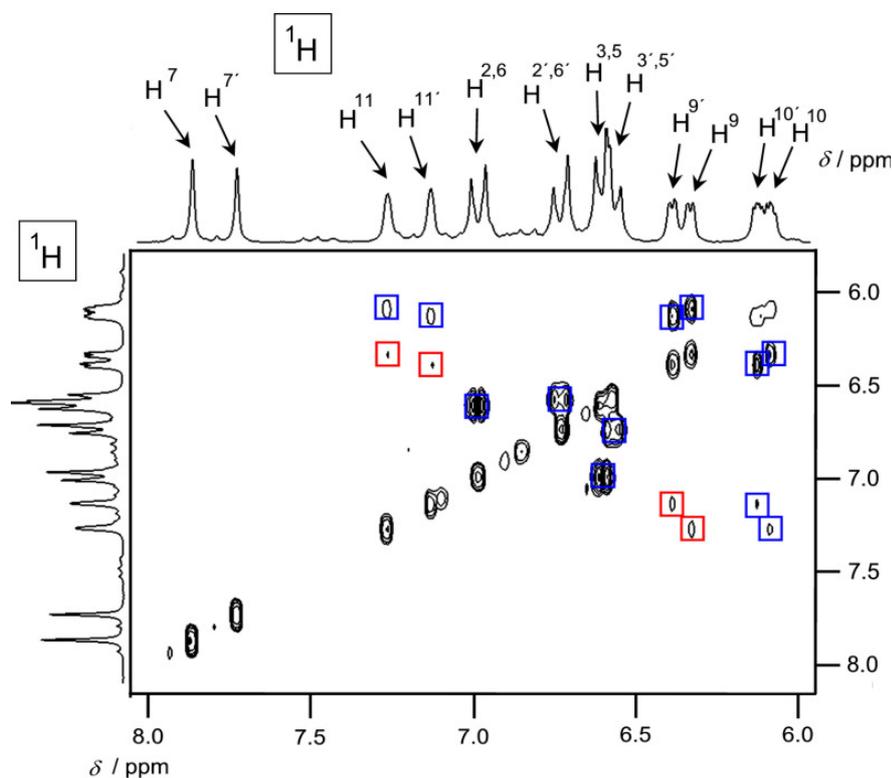


Abbildung 3.87: Ausschnitt aus dem TOCSY-Spektrum der Verbindung **13**.

Die beiden Signalgruppen der chemisch nicht äquivalenten Chelatliganden sind ebenfalls sehr gut im NH-HSQC-Spektrum der Verbindung zu erkennen (Abbildung 3.88). Dabei sind die Korrelationen der Stickstoffatome des gleichen Liganden rot bzw. blau unterlegt. Es ist ebenfalls die Kopplung der beiden verschiedenen Pyrrolatostickstoffatome mit den jeweiligen Protonen $H^7/H^{7'}$, $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ ersichtlich. Durch die Kopplung der beiden Stickstoffatome eines Chelatliganden mit den Protonen $H^7/H^{7'}$ und der Kopplung der Iminostickstoffatome mit den jeweiligen Protonen $H^2/H^{2'}$ und $H^6/H^{6'}$ ist eine vollständige Zuordnung möglich. Das Stickstoffatom des *tert*-Butylimidoliganden zeigt eine Resonanz bei $\delta = 480.3$ nm (siehe Anhang), ist jedoch der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 3.88 nicht dargestellt.

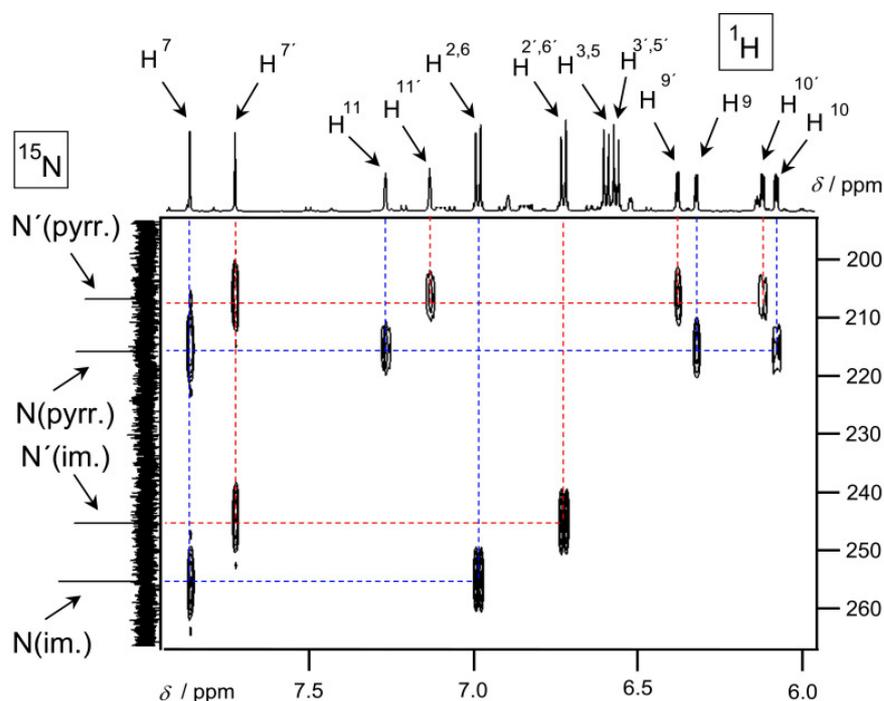


Abbildung 3.88: Ausschnitt aus dem NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **13** in D_8 -THF.

Mittels der HSQC-Methode ist es möglich, alle Protonenresonanzen von **13** den dazugehörigen Kohlenstoffatomresonanzen zuzuordnen (siehe Anhang). Ausgehend von diesen Informationen können anhand der HMBC-Methode alle zu den Protonen benachbarten Kohlenstoffatome bis hin zu einer 4J -Kopplung zugeordnet werden. Neben den Informationen, die mittels HH-Korrelation zugänglich waren (Abbildung 3.89, blau umrahmt) können alle quartären Kohlenstoffatome zugeordnet werden (Abbildung 3.89, rot umrahmt). Es koppeln die Protonen $H^7/H^{7'}$ mit den Kohlenstoffatomen $C^1/C^{1'}$ und $C^8/C^{8'}$, d.h. eine Kopplung ist auch über ein Iminostickstoffatom möglich. Weiterhin zeigen die jeweiligen Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ und $H^3/H^{3'}$ bzw. $H^5/H^{5'}$ Kreuzpeaks mit den Resonanzen der Kohlenstoffatome $C^1/C^{1'}$ und $C^4/C^{4'}$. Hinzu kommt noch die Kopplung der Protonen $H^9/H^{9'}$ mit den Kohlenstoffatomen $C^8/C^{8'}$. Zudem ist eine Kopplung der Methylprotonen der Methoxygruppen über den phenolischen Sauerstoff zu den Kohlenstoffatomen $C^4/C^{4'}$ zu erkennen, eine genaue Zuordnung ist wegen der Überlappung der Resonanzen der Methylprotonen allerdings nicht möglich.

Durch die Auswertung aller 2D-NMR ist bis auf die Methoxygruppen eine vollständige Zuordnung der Atome in einem Chelatliganden möglich.

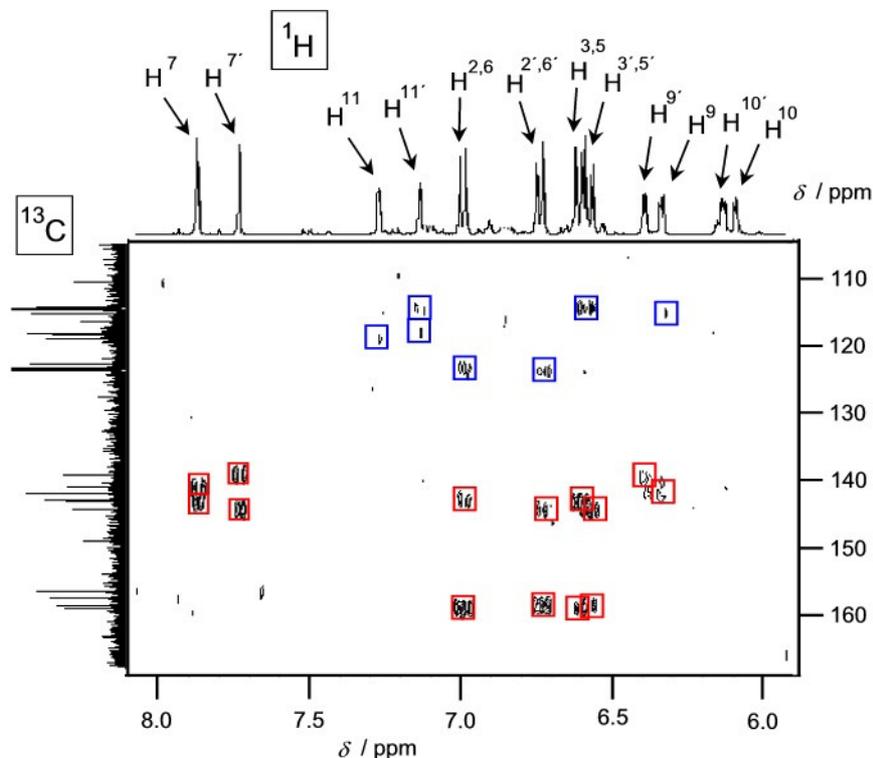


Abbildung 3.89: Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum der Verbindung **13**.

Aus dem NOESY-Spektrum von **13** lassen sich mehrere Signale zwischen Resonanzen verschiedener Liganden erkennen und zwar zwischen den Methylprotonen des *tert*-Butylliganden und H^{11} bzw. $H^{2',6'}$ (stark) und $H^{11'}$, $H^{3',5'}$ und $H^{7'}$ (schwach), außerdem erscheinen Kreuzpeaks zwischen $H^7/H^{7'}$ und $H^9/H^{9'}$ bzw. $H^{2,6}/H^{2',6'}$.

Nach Auswertung aller NMR-Daten von **13** gelangt man zu einer schlüssigen Struktur, die in Abbildung 3.90 dargestellt ist. Der Imido- und der Oxidoligand liegen *cis*-ständig in einer Ebene des verzerrten Oktaeders. Weiterhin befinden sich dort beide Iminostickstoffatome von L und L'. Die Spitzen des Oktaeders werden von den zwei Pyrrolatostickstoffatomen der beiden Liganden L und L' besetzt.

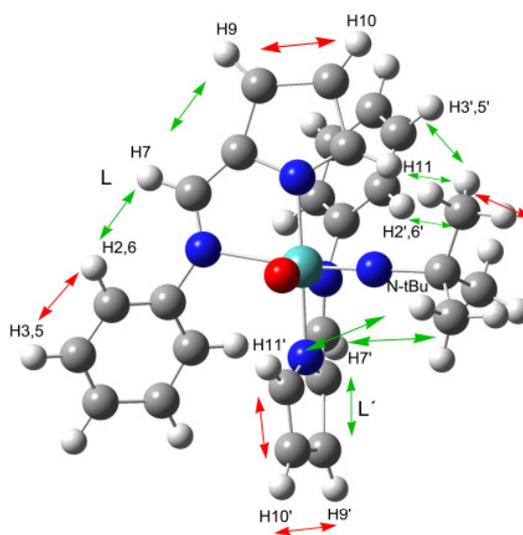


Abbildung 3.90: Aus NMR-Daten abgeleitete Struktur der Verbindung **13** (rot: H-H-Kopplung, grün: NOE-Kontakte).

Unter EI-MS-Bedingungen spaltet der Komplex **13** ($m/z = 583$) die *tert*-Butylgruppe ($m/z = 527$) und den *tert*-Butylimidoliganden ($m/z = 512$) ab (Abbildung 3.91, links). Das hochaufgelöste EI-Massenspektrum und die entsprechende Simulation des Molpeaks bei $m/z = 583$ stimmen gut überein (Abbildung 3.91, rechts).

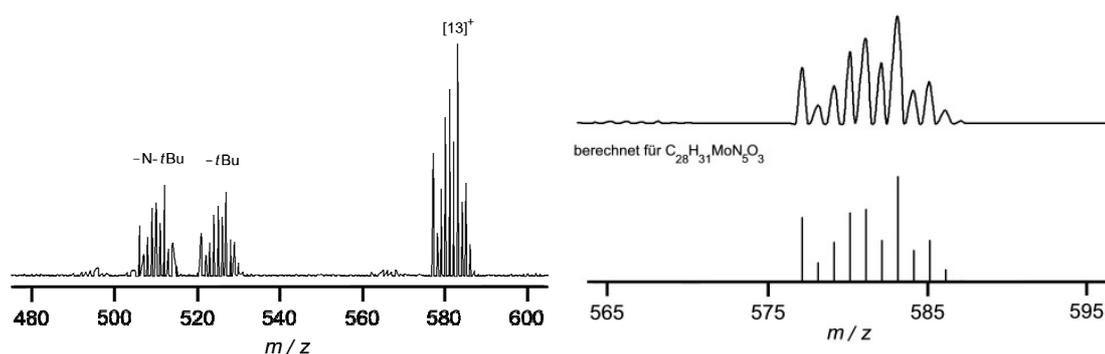


Abbildung 3.91: links: EI-Massenspektrum der Verbindung **13**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten) aus HR-EI.

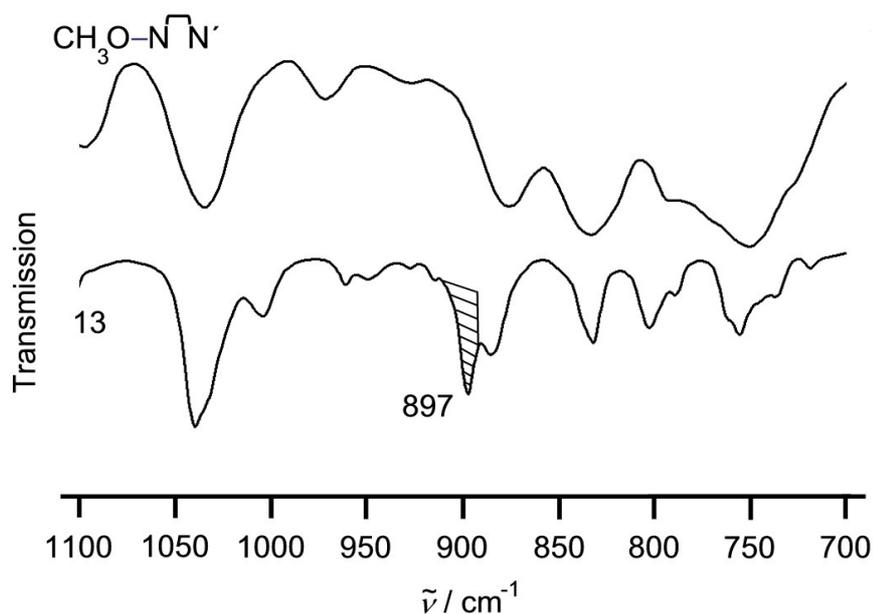


Abbildung 3.92: Ausschnitt aus den IR-Spektren des Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$ (oben) und der Verbindung **13** (unten) in CsI.

Im Infrarotspektrum von **13** (im Vergleich zum Liganden $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{N}'$) in CsI ist eine Mo–O-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 897 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3.92) zu erkennen, wie es für eine Verbindung mit nur einem Oxidoliganden zu erwarten ist.

Verbindung **13** lässt sich zweimal (bei $E_p = -1.19 \text{ V}$ und $E_p = -1.84 \text{ V}$) elektrochemisch reduzieren, allerdings unter CV-Bedingungen quasireversibel (Abbildung 3.93). Offenbar wird Mo(VI) über Mo(V) zu Mo(IV) reduziert. Die entstandene Mo(IV)-Verbindung kann dreimal (bei $E_p = -1.44 \text{ V}$, $E_p = -0.85 \text{ V}$ und $E_p = +0.17 \text{ V}$) oxidiert werden. Dies ist nicht mehr nur allein mit einer Änderung der Oxidationszahl des Molybdäns um zwei Einheiten zu erklären. Offenbar ist auch der Imidoligand elektrochemisch nicht-unschuldig.

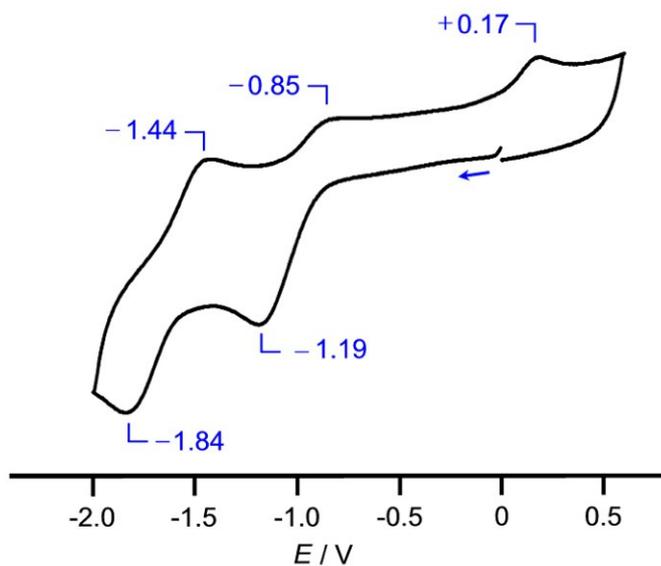
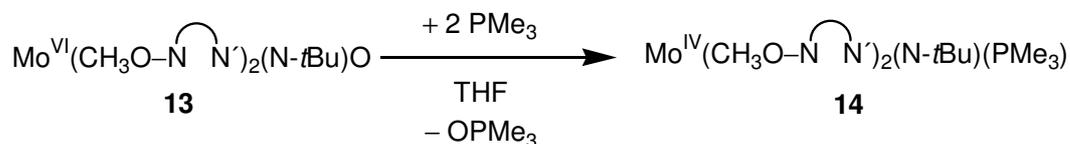


Abbildung 3.93: Cyclovoltammogramm von **13** (in THF, vs. SCE).

Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung **13** zeigen sich zwei Übergänge, einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 295$ nm ($\epsilon = 23770$ M⁻¹ cm⁻¹) und einen LMCT-Übergang bei $\lambda = 395$ nm ($\epsilon = 9600$ M⁻¹ cm⁻¹) (siehe Anhang).

3.5.2 Sauerstoffatomtransfer ausgehend von Verbindung 13

Verbindung **13** wurde auf ihre Fähigkeit zum OAT an der Reihe der tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) untersucht. In keinem Fall konnte die intermediäre Bildung einer zweikernigen Verbindung mit der $[\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}]$ -Einheit beobachtet werden, wie es bei der Bildung der Verbindung **2** beobachtet wurde: Dies wird durch die Anwesenheit des sperrigen *tert*-Butylimidoliganden hervorgerufen.



Schema 3.29: Synthese der Verbindung **14**.

Allerdings ist die Umsetzung von Verbindung **13** mit weniger als zwei Äquivalenten Phosphan nicht vollständig, d.h. das Reaktionsgemisch enthält Edukt **13**. Bei der Anwesenheit von mindestens zwei Äquivalenten Trimethylphosphan bildet sich die Imido-Phosphan-Mo(IV)-Spezies **14** (Schema 3.29). Diese ist analog der Verbindung **3** zu betrachten. Das entstandene Trimethylphosphanoxid wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen ($\delta = 29.1$ ppm).

Die NMR-spektroskopische Zuordnung der Atome der chemisch nicht äquivalenten Chelatliganden war bei Verbindung **14** mittels 2D-NMR-Spektroskopie möglich:

So lassen sich im HH-COSY-Spektrum Kopplungen der jeweiligen Protonen $\text{H}^2/\text{H}^{2'}$ bzw. $\text{H}^6/\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^3/\text{H}^{3'}$ bzw. $\text{H}^5/\text{H}^{5'}$ beobachten. Ebenso sind Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen der Protonen $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ - $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ - $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$ ersichtlich. Im TOCSY-Experiment kommen dazu (Abbildung 3.94, blau umrahmt) die Kopplungen der jeweiligen Protonen $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ und $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$ (Abbildung 3.94, rot umrahmt). Mittels der HSQC-Methode war es möglich, allen Protonenresonanzen die dazugehörigen ^{13}C -Signale zuzuordnen.

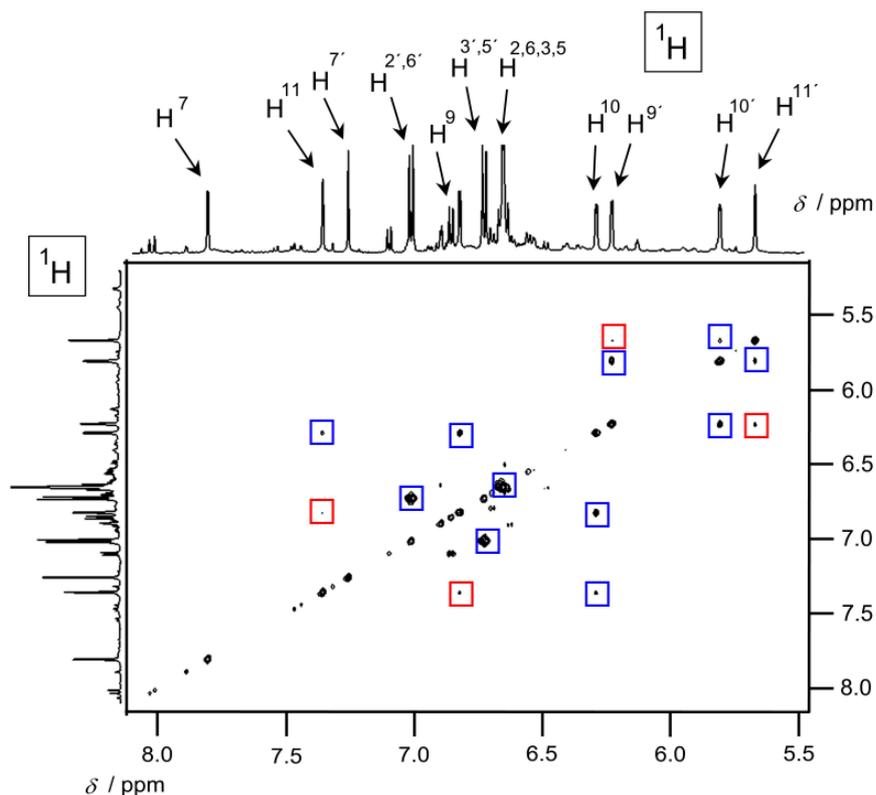


Abbildung 3.94: Ausschnitt aus dem TOCSY-Spektrum von **14** (in D_8 -THF).

Die HMBC-Methode lieferte für **14** die Resonanzen aller quartären Kohlenstoffatome. So sind in diesem Spektrum Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen der Protonen $H^2/H^{2'}$ bzw. $H^6/H^{6'}$ (und $H^3/H^{3'}$ bzw. $H^5/H^{5'}$) und den Kohlenstoffkernen $C^1/C^{1'}$ und $C^4/C^{4'}$ zu erkennen. Zudem besteht eine Kopplung zwischen den Protonen $H^7/H^{7'}$ und den Kohlenstoffatomen $C^1/C^{1'}$. Hinzu kommen Kopplungen der Protonen $H^7/H^{7'}$, $H^9/H^{9'}$, $H^{10}/H^{10'}$ und $H^{11}/H^{11'}$ mit den Kohlenstoffatomen $C^8/C^{8'}$. Alle diese Kopplungen sind in Abbildung 3.95 rot umrahmt. Die Informationen über Kopplungen der Kohlenstoffatome $C^9/C^{9'}$, $C^{10}/C^{10'}$ und $C^{3,5}/C^{3',5'}$ bzw. $C^{2,6}/C^{2',6'}$ mit den jeweiligen Protonen untereinander, die schon durch die HH-COSY- und TOCSY-Spektren zugänglich waren, sind in Abbildung 3.95 blau umrahmt.

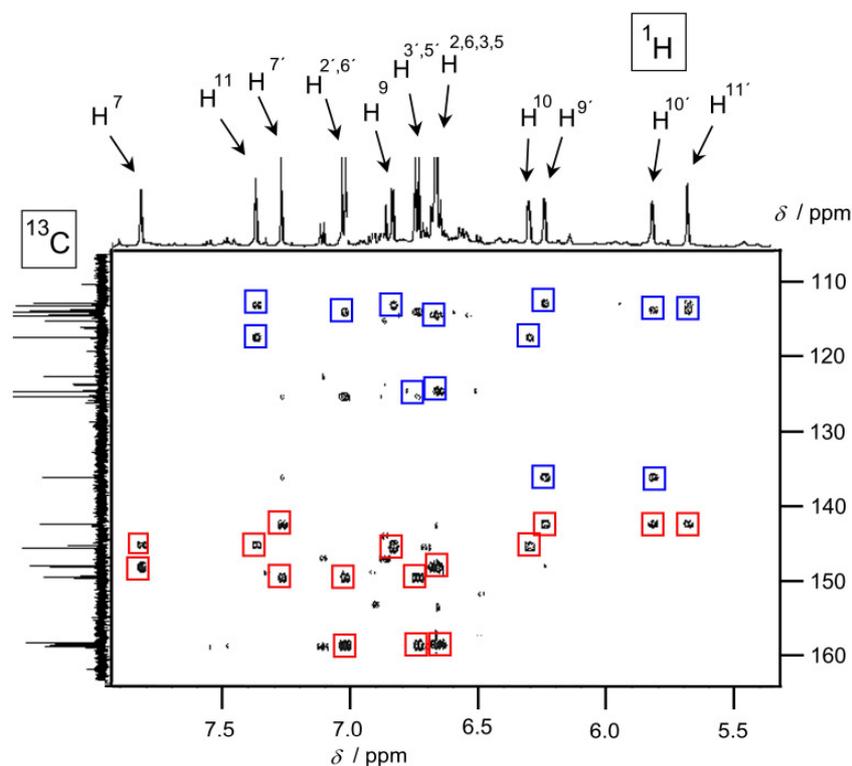


Abbildung 3.95: HMBC-Spektrum der Verbindung **14** in D_8 -THF.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13** und **14** zeigt, dass in beiden Komplexen zwei inäquivalente Chelatliganden vorliegen (Abbildung 3.96). Das Signal des Protons H^7 von **14** bleibt ungefähr bei der gleichen Resonanz wie in **13**, spaltet allerdings in ein Dublettsignal mit einer Kopplungskonstanten $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz auf. Die Ursache hierfür ist die zum Phosphan *trans*-ständige Geometrie des Protons. Das *cis*-ständige Proton $\text{H}^{7'}$ erfährt eine Hochfeldverschiebung und zeigt ein pseudo-Singulett (eigentlich Dublett). Desweiteren fällt auf, dass bei den anderen Protonen von **14** relativ zu denen von **13** einige hochfeld- und andere tieffeldverschoben sind. Besonders auffällig ist die Hochfeldverschiebung von $\text{H}^{11'}$ mit einem Wert von ca. 2 ppm. Dieses Proton ist höchstwahrscheinlich, wie H^{11} von **2**, dem Anisotropiekegel eines aromatischen Systems ausgesetzt. Eine weitere Besonderheit besteht zudem in der Lage der Resonanzen der aromatischen Protonen $\text{H}^{2,6}$ bzw. $\text{H}^{3,5}$, da deren Signale zufällig sehr nahe beieinander sind und ein Pseudodublett bei $\delta = 6.66$ ppm bilden.

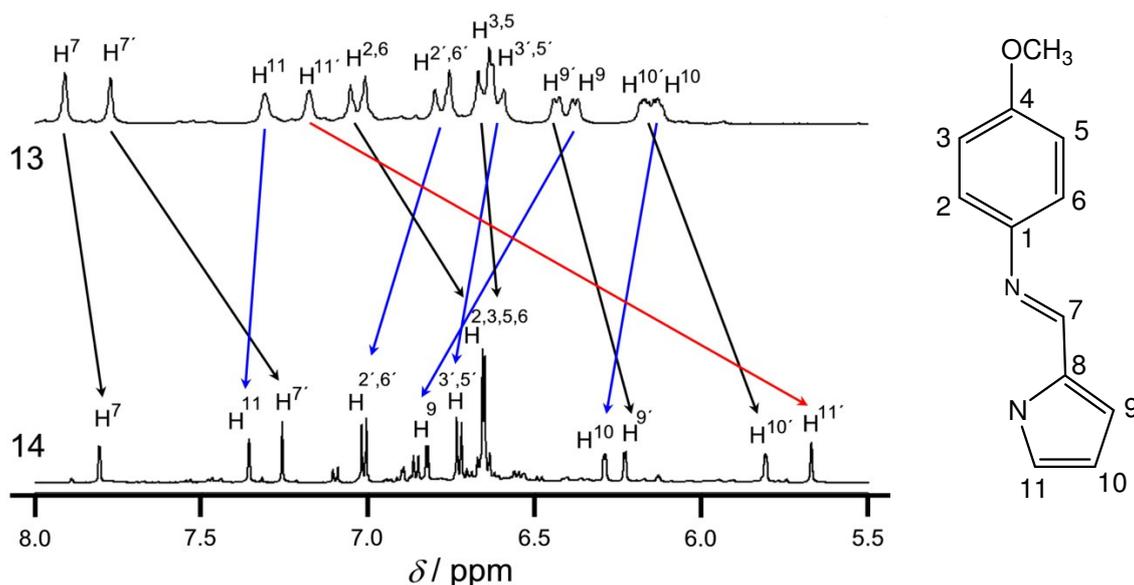


Abbildung 3.96 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13** (oben) und **14** (unten) in D_8 -THF, die Beschriftung ist auf der rechten Seite gezeigt.

Im NOESY-Spektrum von **14** sind Kontakte der Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe des Imidoliganden mit $\text{H}^{2',6'}$ (stark) und $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{2,3,5,6}$ bzw. H^{11} (schwach) und der Methylprotonen des koordinierten Trimethylphosphans mit H^{11} bzw. $\text{H}^{2',6'}$ (stark) und $\text{H}^{7'}$ bzw. $\text{H}^{11'}$ (schwach) zu sehen, außerdem erscheinen Kreuzpeaks zwischen $\text{H}^7/\text{H}^{7'}$ und $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$ bzw. $\text{H}^{2,6}/\text{H}^{2',6'}$. Werden die Daten aller erhaltenen NMR-Spektren zusammengefügt, so ist eine schlüssige Struktur der Verbindung **14** (Abbildung 3.97) zu erhalten. Dabei liegen der Trimethylphosphan-, der *tert*-Butylimidoligand, der Imidostickstoff des Liganden L und das Pyrrolatostickstoffatom des Liganden L' in einer Ebene des verzerrten Oktaeders. Die Spitzen desselben werden von dem Imidostickstoff von L' und dem Pyrrolatostickstoffatom von L besetzt.

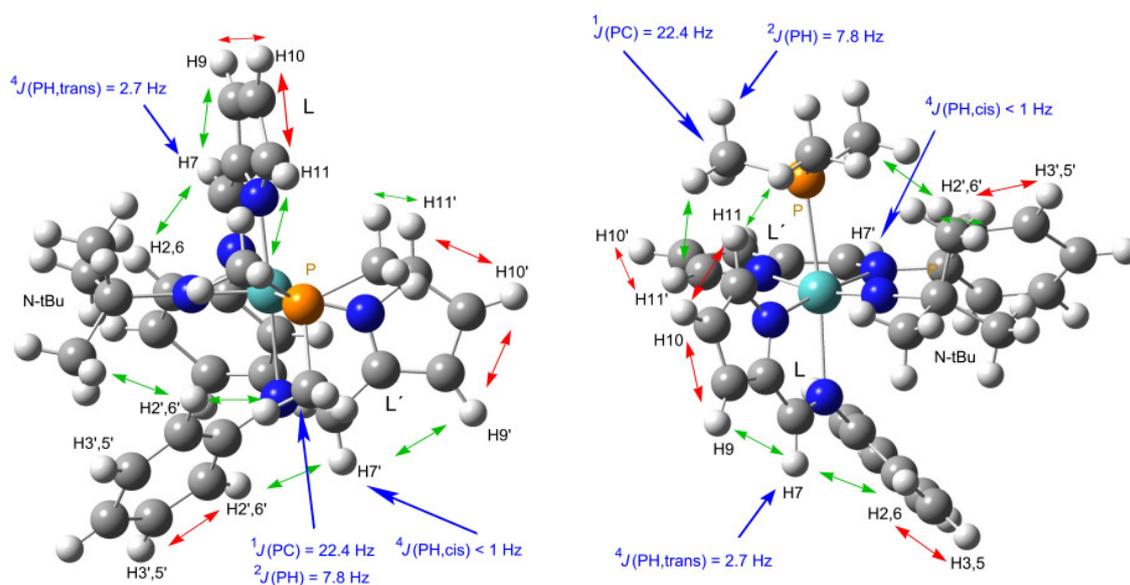
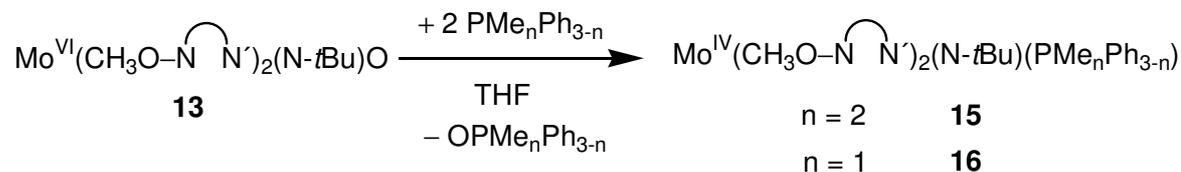


Abbildung 3.97: Durch NMR-Daten abgeleitete Struktur der Verbindung **14** (rot: H-H-Kopplung, blau: P-X-Kopplung, grün: NOE-Kontakte) aus verschiedenen Blickwinkeln.

Auch unter Verwendung von Dimethylphenylphosphan bzw. Methylphenylphosphan war der OAT an Verbindung **13** möglich. Für einen vollständigen Umsatz waren dazu, analog zu Trimethylphosphan, mindestens zwei Äquivalente der Phosphane nötig. Dabei entstanden die zu **14** analogen Imido-Phosphan-Mo(IV)-Spezies **15** und **16** (Schema 3.30), jedoch im Gemisch mit weiteren unbekanntem Komplexspezies und sowohl dem entstandenen Phosphanoxyd als auch dem verwendeten Phosphan, wobei eine Reinigung von **15** und **16** nicht möglich war. Ein Grund hierfür ist die sehr geringe Löslichkeit der Verbindungen, die ähnlich den im Gemisch enthaltenen Phosphorspezies ist. Zu den Löslichkeitsproblemen kam schließlich noch die Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen, die eine Reinigung letztendlich unmöglich machten. So war es, analog zu den Verbindungen **4** und **5**, nötig, zur Stabilisierung von **15** und **16** einen Überschuss an Phosphan „mitschleppen“ um eine Charakterisierung überhaupt erst möglich zu machen. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16** sind aufgrund der geringen Löslichkeit von einer sehr schlechten Qualität.

Nichtsdestotrotz konnten eindeutige Beweise gefunden werden, die die Existenz von **15** und **16** belegen.



Schema 3.30: Synthese der Verbindungen **15** und **16**.

Dies sind einerseits die NMR-spektroskopischen Daten, wie z.B. die PH-HSQC-Spektren, die eine direkte Anbindung der Phosphane in **15** und **16** durch Kopplung der Phosphorkerne mit Protonen der Chelatliganden zeigen. Auch konnten bei den beiden Verbindungen letztendlich fast allen Protonen und Kohlenstoffatomen die jeweiligen Resonanzen mittels 2D-NMR-Spektroskopie zugewiesen werden.

Andererseits konnten **15** und **16** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Genauere Beschreibungen folgen im Anschluss beim Vergleich der ermittelten Daten der Verbindungen **14**, **15** und **16**.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten (in D_8 -THF) der Verbindungen **14**, **15** und **16** zeigt in allen Fällen eine Resonanz des H^7 -Protons bei $\delta \sim 7.8$ ppm (Tabelle 3.6). Dieses Proton ist das zum Phosphan *trans*-ständige Iminoproton mit einer 4J -Kopplung zum Phosphor von etwa 3 Hz. Die Signale der H^7 -Protonen erfahren mit wachsender Größe des Phosphans eine Hochfeldverschiebung. Die Resonanzen der H^{11} -Protonen erreichen in der Reihe von Verbindung **14** ($\delta = 7.37$ ppm) über **15** ($\delta = 7.32$ ppm) zu **16** ($\delta = 7.05$ ppm) ein Minimum. Die Signale für $\text{H}^{11'}$ sind für alle Verbindungen ähnlich ($\delta \sim 5.7$ ppm). Analoges Verhalten ist für die H^9 -Protonenresonanzen zu beobachten.

Allgemeiner Teil

Tabelle 3.6: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **14**, **15** und **16** im aromatischen Bereich in $\text{D}_8\text{-THF}$.

	14	15	16		14	15	16
$\text{H}^{2,6}$	6.66 [pd, 4H]	6.63 [d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H]	6.64 [d, $^3J = 8.8$ Hz]	$\text{H}^{2',6'}$	7.02 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.49 [d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H]	6.09 [d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H]
$\text{H}^{3,5}$	6.66 [pd, 4H]	6.67 [d, $^3J = 8.9$ Hz]	6.71 [d, $^3J = 8.9$ Hz]	$\text{H}^{3',5'}$	6.74 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.57 [d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H]	6.41 [d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H]
H^7	7.82 [d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 1H]	7.78	7.82 [d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 1H]	$\text{H}^{7'}$	7.27 [br, s, 1H]	7.10 [s, 1H]	7.11 [s, 1H]
H^9	6.83 [d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H]	6.84 [d, $^3J = 3.7$ Hz, 1H]	6.83 [m]	$\text{H}^{9'}$	6.24 [d, $^3J = 3.1$ Hz, 1H]	6.31 [d, $^3J = 3.3$ Hz, 1H]	6.37 [m]
H^{10}	6.30 [dvd, $^3J = 3.5$ Hz, 1.5 Hz, 1H]	6.29 [dvd, $^3J = 3.6$ Hz, 1.7 Hz, 1H]	6.18 [dvd, 1H]	$\text{H}^{10'}$	5.82 [dvd, $^3J = 3.1$ Hz, 1.5 Hz, 1H]	5.91 [dvd, $^3J = 3.3$ Hz, 1.7 Hz, 1H]	5.91 [dvd, 1H]
H^{11}	7.37 [br, s, 1H]	7.32	7.05 [br, s, 1H]	$\text{H}^{11'}$	5.68 [bs, 1H]	5.76 [br, s, 1H]	5.66 [br, s, 1H]
OCH_3	3.71 [s, 3H]	3.69 [s, 3H]	3.71 [s, 3H]	OCH_3'	3.74 [s, 3H]	3.68 [s, 3H]	3.62 [s, 3H]
PCH_3^1	1.23 [d, $^2J = 7.8$ Hz, 9H]	1.67 [d, $^3J = 7.4$ Hz, 3H]	1.39 [d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H]	PCH_3^2	–	1.34 [d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H]	–
<i>t</i> Bu- CH_3	1.04 [s, 9H]	0.95 [s, 9H]	1.01 [s, 9H]				

Die Verbindungen **14**, **15** und **16** sind in ihren ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften ähnlich, wobei der Einfluss eines spezifischen Phosphans auf die ^1H -NMR-Daten als gering zu betrachten ist. Die Geometrie der Komplexe ist dementsprechend hauptsächlich vom *tert*-Butylimidoliganden determiniert. So ist die Geometrie von **15** und **16** aufgrund der Ähnlichkeit der ^1H -NMR-Daten als ähnlich einzustufen.

Allgemeiner Teil

Tabelle 3.7: Spektroskopische Daten der Verbindungen **14**, **15** und **16**, [a] in THF, [b]: Koordinationsverschiebung [ppm], $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Phosphan})$, [c] in $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{THF}$ vs. SCE., n.b. = nicht bestimmt.

	λ_{max} [nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)] ^[a]	³¹ P{ ¹ H}-NMR (D ₈ -THF) δ [ppm]	¹⁵ N{ ¹ H}-NMR (D ₈ -THF) δ [ppm]	$E_{\text{p.Ox}}$ [V] ^[c]	$E_{\text{p.Red}}$ [V] ^[c]
14	294 (24220), 335	10.1 (frei -62.4),	375.4, 254.3,	+0.04,	+0.14,
	(20650), 406 (7915),	$\Delta\delta = 72.4^{\text{[b]}}$	235.6, 232.0,	+0.48	-0.31
	540 (2490)		213.0		
15	336 (25060), 409 (5800),	22.5 (frei -46.3),	377.6, 254.9,	-0.05,	+0.42,
	525 (1790)	$\Delta\delta = 68.8^{\text{[b]}}$	234.7, 232.6,	+0.25,	+0.13,
			212.1	+0.54	-0.17
16	338 (27840), 408 (4760),	43.7 (frei -27.2),	379.4, 253.3,	n.b.	n. b.
	558 (1095)	$\Delta\delta = 70.9^{\text{[b]}}$	236.3, 234.1,		
			211.2		

Die ³¹P-NMR-Daten zeigen, dass der Unterschied $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebungen zwischen freiem und koordiniertem Phosphan in allen Fällen mit ca. 70 ppm beträchtlich ist (Tabelle 3.7).

Die ¹⁵N-NMR-Daten der drei Spezies **14**, **15** und **16** zeigen in allen Fällen fünf verschiedene Stickstoffatome, so wie es bei zwei chemisch verschiedenen Chelatliganden und einem Imidoliganden zu erwarten ist (Tabelle 3.7). Dabei gehört die Resonanz mit der größten chemischen Verschiebung dem *tert*-Butylimidoliganden ($\delta = 375 - 380$ ppm), die Signale mit den nächstkleineren Verschiebungen zu den zwei Iminostickstoffatomen und die übrigen zu den Pyrrolatostickstoffatomen. Dabei sind jeweils die Signale mit der größten bzw. kleinsten Verschiebung innerhalb einer Stickstoffatomgruppe Resonanzen des gleichen Chelatliganden. Diese Tatsache verdeutlicht, dass sich die drei hier vorgestellten Komplexe sehr ähneln. Im Vergleich der Resonanzen des Stickstoffatoms des *tert*-Butylimidoliganden zeigt sich ein großer Unterschied zwischen der Mo(VI)-Spezies **13** und den Mo(IV)-Spezies **14**, **15** und **16**. Dieser beträgt ca. 100 ppm und ist durch die höhere Elektronendichte im Mo(IV) zu erklären, die im Vergleich zu Mo(VI) einer größeren Abschirmung entspricht.

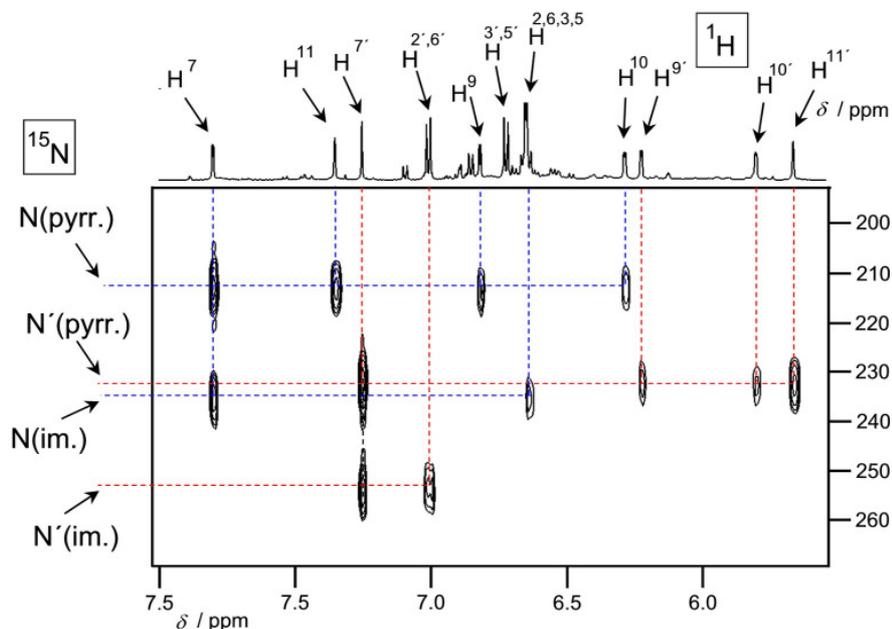


Abbildung 3.98: NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **14** in D_8 -THF.

Um das eben Beschriebene zu verdeutlichen, ist das NH-HSQC-Spektrum in D_8 -THF der Verbindung **14** dargestellt (Abbildung 3.98). Dabei sind die Korrelationen der Stickstoffatome des gleichen Liganden rot bzw. blau unterlegt. Es koppeln jeweils die Pyrrolatostickstoffatome mit den Protonen $\text{H}^7/\text{H}^{7'}$, $\text{H}^9/\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{10}/\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{11}/\text{H}^{11'}$, die Iminostickstoffatome mit den Protonen $\text{H}^2/\text{H}^{2'}$ bzw. $\text{H}^6/\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^7/\text{H}^{7'}$. So kann eine genaue Zuordnung der Protonen zum jeweiligen Chelatliganden getroffen werden. Das Signal des *tert*-Butylimidoliganden ist aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle nicht gezeigt (siehe Anhang).

Ähnliches ist bei den Verbindungen **15** und **16** zu beobachten (siehe Anhang).

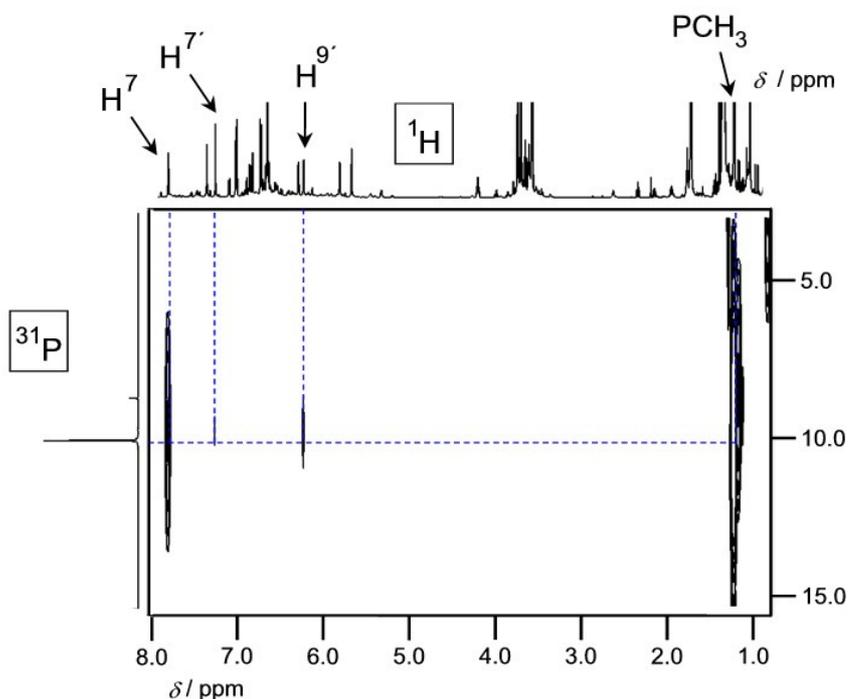


Abbildung 3.99: PH-HSQC-Spektrum der Verbindung **14** in D_8 -THF.

Unter PH-HSQC-Bedingungen (in D_8 -THF) ist die Kopplung des Phosphoratoms des am Molybdän koordinierten Trimethylphosphans in **14** mit den Protonen der eigenen Methylgruppen ($\delta = 1.23$ ppm) nachweisbar. Zusätzlich liegen Kopplungen zu den Protonen H^7 (bei $\delta = 7.82$ ppm mit $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz), $\text{H}^{7'}$ (bei $\delta = 7.27$ ppm mit $^4J_{\text{PH}} < 2$ Hz) und $\text{H}^{9'}$ (bei $\delta = 6.24$ ppm) der beiden Chelatliganden vor (Abbildung 3.99). Dabei ist H^7 das dem Phosphor *trans*-ständige Proton und $\text{H}^{7'}$ das *cis*-ständige. Die Koordination des Phosphans am Molybdän ist damit belegt. Bei den Verbindungen **15** und **16** ist Ähnliches zu beobachten (siehe Anhang). Die Kopplung des Phosphoratoms des koordinierten Trimethylphosphans mit den eigenen Methylprotonen wird anhand des Vergleichs der ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **14** ersichtlich (Abbildung 3.100). Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Singulettsignal zu erkennen, im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist die Kopplung des Phosphoratoms mit neun Protonen der drei Methylgruppen abgebildet. Die einzelnen Signale dieses Multipletts sind infolge der Kopplung zu den Protonen H^7 und $\text{H}^{7'}$ verbreitert. Die Beobachtungen, die für **14** mittels ^{31}P - und PH-HSQC-NMR gemacht wurden, sind so auch für **15** und **16** zugänglich (siehe Anhang).

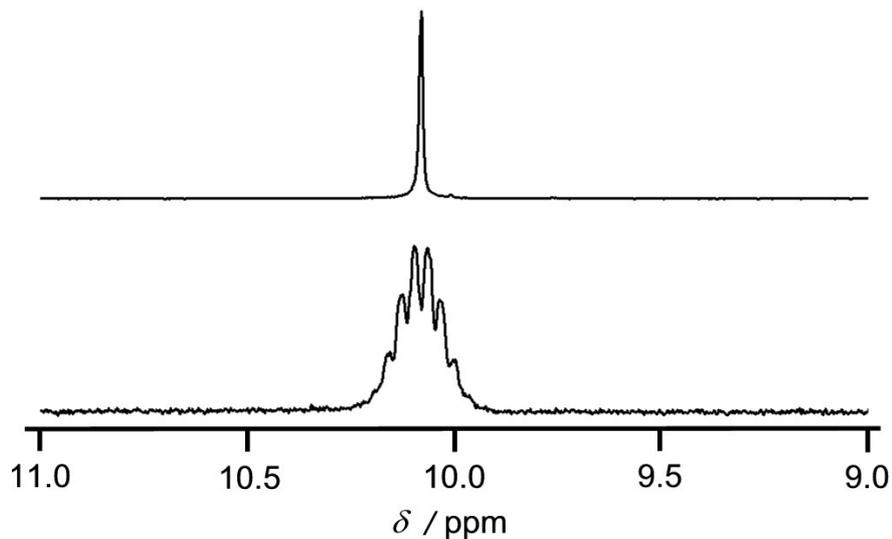


Abbildung 3.100: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (oben) und ^{31}P -NMR (unten) von **14**.

Nachdem MS-Methoden, wie EI- oder FAB-MS keine interpretierbaren Ergebnisse lieferten, wurden die empfindlichen Verbindungen **14**, **15** und **16** mittels der LIFDI-Methode massenspektrometrisch untersucht. Auf diesem Wege gelang es, von **14** und **15** verwertbare Massenspektren zu erhalten. Im LIFDI-MS von **14** (Abbildung 3.101) erscheint bei $m/z = 643$ der Molpeak der Verbindung mit dem korrekten Isotopenmuster, wie es auf der rechten Seite in derselben Abbildung von der entsprechenden Simulation wiedergegeben wird. Desweiteren ist der Molpeak der Ausgangsverbindung **13** bei $m/z = 581$ zu sehen, weitere Spezies mit den Massen $m/z = 602$, $m/z = 680$ und $m/z = 691$ konnten nicht zugeordnet werden.

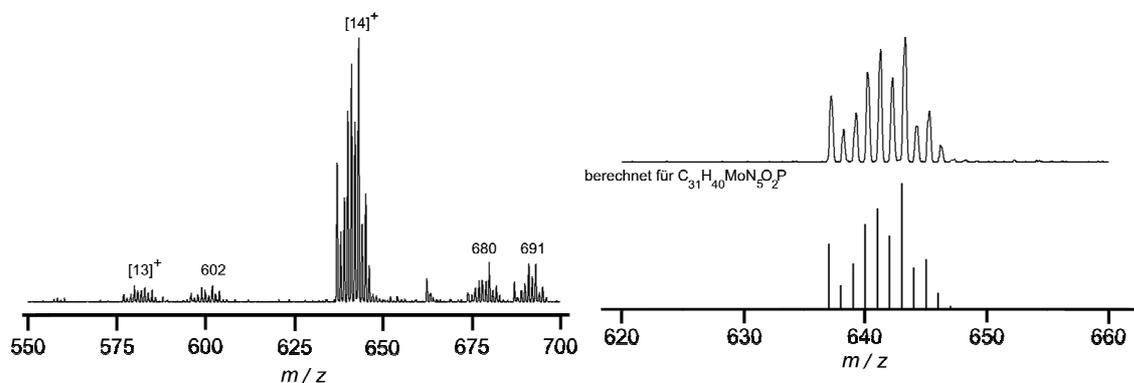


Abbildung 3.101: links: LIFDI-Massenspektrum der Verbindung **14**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten).

Im LIFDI-MS von **15** (Abbildung 3.102) ist bei $m/z = 705$ der Molpeak der Verbindung mit dem korrekten Isotopenmuster zu erkennen. Die entsprechende Simulation ist auf der rechten Seite der gleichen Abbildung abgebildet. Desweiteren ist der Molpeak der Ausgangsverbindung **13** bei $m/z = 581$ zu sehen, weitere Spezies mit den Massen $m/z = 602$, $m/z = 667$ und $m/z = 720$ konnten nicht zugeordnet werden.

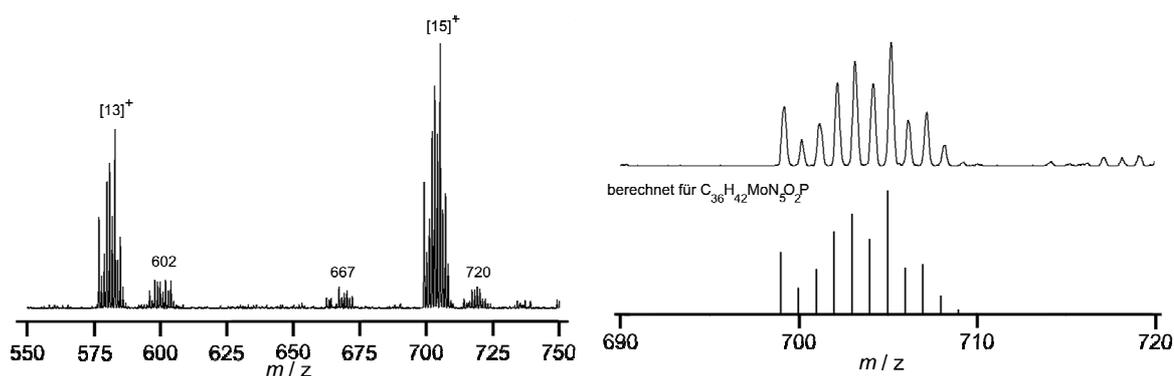


Abbildung 3.102: links: LIFDI-Massenspektrum der Verbindung **15**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten).

Im LIFDI-MS von **16** (Abbildung 3.103) ist bei $m/z = 767$ der Molpeak des Komplexes mit dem korrekten Isotopenmuster zu sehen, was durch die Simulation auf der rechten Seite von Abbildung 3.103 validiert wird. Weiterhin ist der Molpeak der Verbindung **13** bei $m/z = 581$ zu sehen. Die Peaks bei $m/z = 602$ und $m/z = 705$ konnten nicht zugeordnet werden.

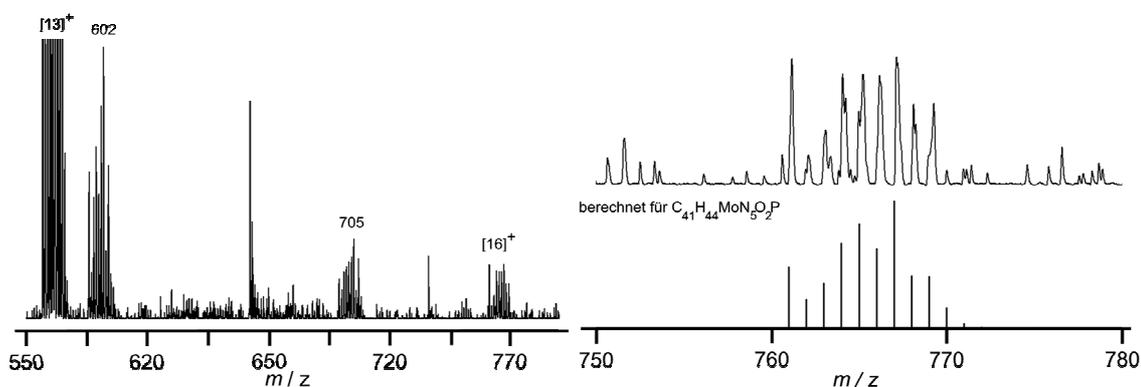


Abbildung 3.103: links: LIFDI-Massenspektrum der Verbindung **16**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten).

Verbindung **14** zeigt im UV/Vis-Spektrum zwei π - π^* -Übergänge im Bereich zwischen $\lambda = 290 - 350$ nm (Abbildung 3.104). Bei den Verbindungen **15** und **16** ist nur eine dieser Anregungen sichtbar, da die andere von Absorptionen der Phenylsubstituenten überlagert wird. Weiterhin zeigen alle drei Komplexe einen LMCT-Übergang im Bereich zwischen $\lambda = 400 - 410$ nm, der von der Natur des Phosphans abhängig ist, da die Intensität mit zunehmender Größe des Phosphans abnimmt. Auch sind für alle Komplexe d-d-Übergänge im Bereich zwischen $\lambda = 520 - 540$ nm zu beobachten.

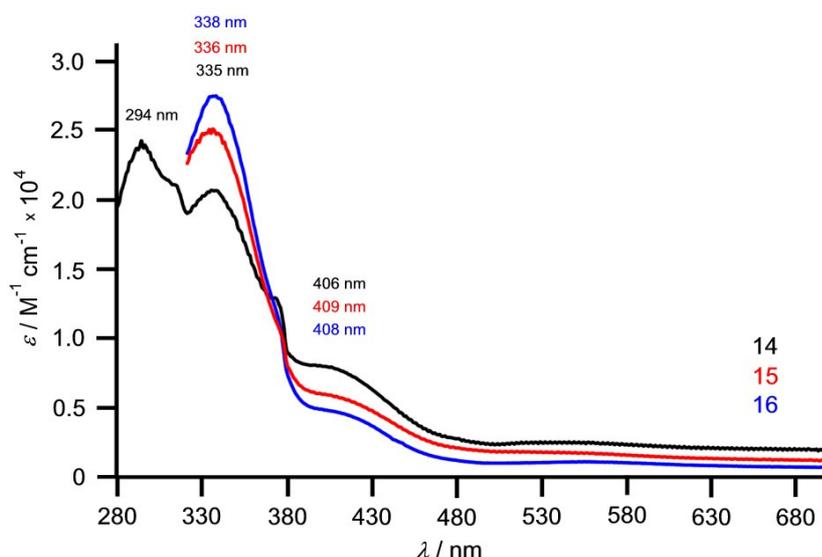


Abbildung 3.104: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **14**, **15** und **16** in THF.

Die Daten, die durch cyclovoltammetrische Messungen gewonnen werden konnten, zeigen für Verbindung **14** (Abbildung 3.105) zwei Oxidationswellen und zwei entsprechende Reduktionswellen, so wie es für den Übergang von Mo(IV) über Mo(V) zu Mo(VI) (und zurück) erwartbar wäre. Dabei ist jedoch die erste Oxidation irreversibel, da die Peakextrema für einen reversiblen Prozess mit $\Delta E = 350$ mV zu weit voneinander entfernt sind. Ergo ist auf die Oxidation von **14** eine Folgereaktion wahrscheinlich, bei der das Trimethylphosphan dissoziiert.

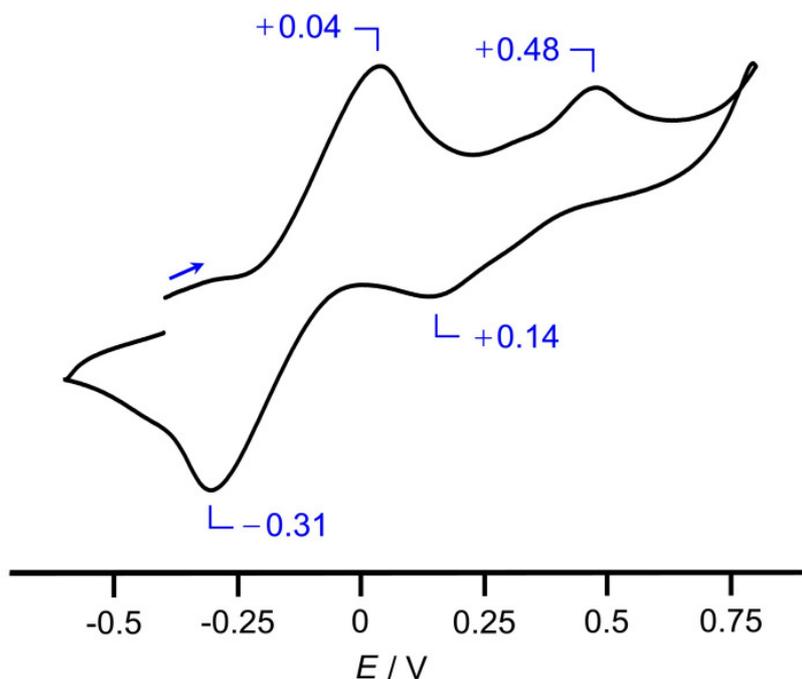


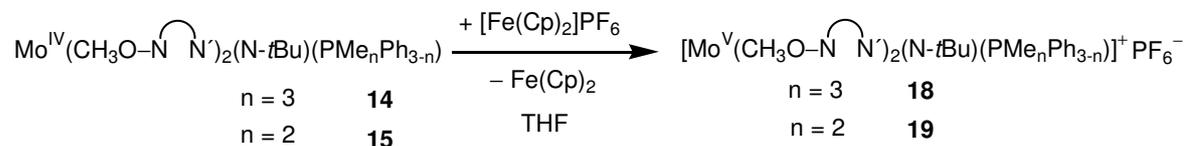
Abbildung 3.105: Cyclovoltammogramm von **14** (in THF, vs. SCE).

Bei der Verbindung **15** (Abbildung 3.106) sind drei Oxidations- und Reduktionsprozesse zu beobachten. Diese erscheinen relativ reversibel, wobei die Peakextrema für ideale Redoxvorgänge im Rahmen von CV-Messungen zu weit auseinander liegen, wofür jedoch auch die geringe Löslichkeit der Verbindungen eine mögliche Erklärung darstellt. Dass es sich tatsächlich um drei Oxidations- und Reduktionsprozesse handelt, wurde mittels coulometrischer Messungen validiert. Dabei wären den ersten beiden Oxidationen die Schritte von Mo(IV) über Mo(V) zu Mo(VI) zuzuschreiben. Der Imidoligand ist im Vergleich zum Oxidoligand offenbar dazu in der Lage, die erwähnten Oxidationsstufen des Molybdäns recht gut zu stabilisieren. Die dritte Oxidation ist jedoch vermutlich auf den *tert*-Butylimidoliganden zentriert, d.h. dieser ist als nicht-unschuldig (non innocent) zu betrachten.^[200-202] Das bedeutet, dass ein Ligand in der Lage ist, mittels π -Orbitalen Ladungsdichte aufzunehmen bzw. abzugeben und dabei während der Koordination an ein Metall radikalischen Charakter auszuprägen. Ein Effekt dieser „Nicht-Unschuld“ von Liganden ist die zunehmende Schwierigkeit, die Oxidationszahl des beteiligten Zentralmetalls zu bestimmen.

als einer Verbindung gehören. Zwei Sätze an Ligandenatomen, die jeweils sehr nahe beieinander liegen, konnten dabei einer Substanz zugeordnet werden, die kein an Molybdän koordiniertes Phosphan enthält. Auch scheint es so, dass sich das Lösungsmittel THF sich nicht an einer Koordination beteiligt (Schema 3.31), wobei jedoch ebenso ein schneller Austausch von koordiniertem THF möglich wäre, welcher im NMR nicht sichtbar ist. So handelt es sich bei der hier vorliegenden Verbindung möglicherweise um die fünffach-koordinierte Spezies **17**, die höchstwahrscheinlich eine leicht-verzerrte quadratisch-pyramidale Geometrie aufweist. Allerdings war ein Nachweis mittels anderer Analysemethoden, wie MS nicht möglich, weswegen der eindeutige Beweis für die Existenz von **17** nicht erbracht werden konnte. Auch eine Reinigung des Rohproduktes mittels Umkristallisation war nicht möglich.

3.5.3 Synthese einkerniger Imido-Mo(V)-Verbindungen

3.5.3.1 Ein-Elektronen-Oxidation von Mo(IV) mit Ferroceniumhexafluorophosphat



Schema 3.32: Synthese der Verbindungen **18** und **19**.

Auch die Imido-Phosphan-Mo(IV)-Verbindungen **14** und **15** wurden analog zur Oxidation von **6**, **7** und **8** der Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat unterzogen (Schema 3.32). In beiden Fällen entstanden einkernige, paramagnetische Mo(V)-Verbindungen, die eine Untersuchung mittels EPR-Spektroskopie erfuhren.

Bei der Oxidation der Verbindung $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\overset{\curvearrowright}{\text{N}})_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$ **14** mit Ferroceniumhexafluorophosphat in THF entsteht eine Spezies, deren isotropes EPR-Spektrum (Abbildung 3.107) ein Dublettsignal ($g_{\text{iso}} = 1.9771$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 39.5$ G) mit einer Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 27.0$ G zeigt. Diese ist den Kopplungskonstanten von $(\text{Cp}^*)\text{MoCl}_4(\text{PMe}_3)$ ^[189] ($A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) \sim 27$ G) und $\text{Mo}[\text{N}-(2,6-i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_3)](\text{PMe}_3)_2(\eta^2-$

$\text{BH}_4^{[190]}$ ($A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 28.9 \text{ G}$) sehr ähnlich. Auch die $^{95,97}\text{Mo}$ -Satelliten mit $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 39.5 \text{ G}$ sind entsprechend in Dubletts aufgespalten.

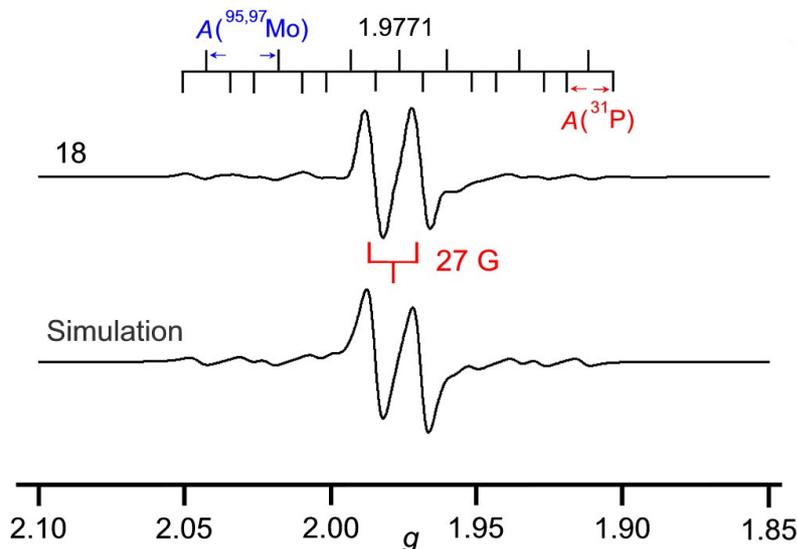


Abbildung 3.107: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **18** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43 \text{ GHz}$ und Simulation

Offenbar handelt es sich um die Trimethylphosphan-Imido-Mo(V)-Verbindung **18**, d.h. das Phosphan ist in der Oxidationsstufe +V des Molybdäns noch an diesem koordiniert. Der Imidoligand kann also die „Härte“ des Molybdäns so modifizieren, dass Phosphane in der Oxidationsstufe Mo(V) immer noch stabil gebunden werden können.

Verbindung **18** konnte mittels ESI-MS nachgewiesen werden (Abbildung 3.108).

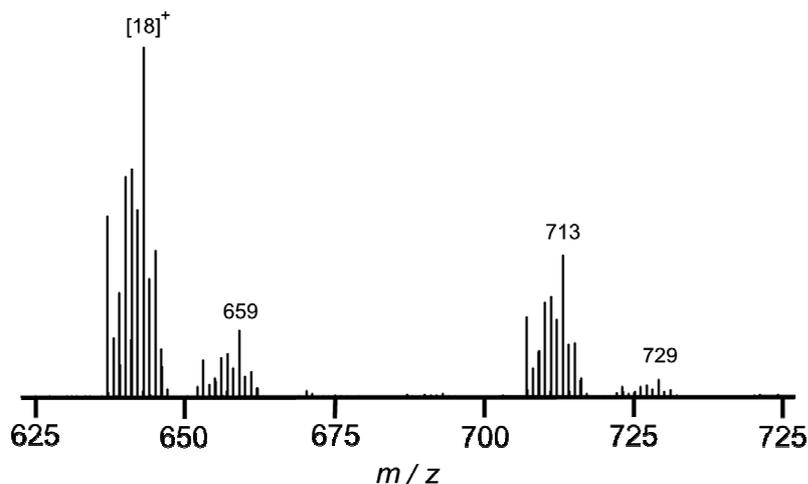


Abbildung 3.108: ESI-Massenspektrum der Verbindung **18**.

Der Molekülionenpeak ($-PF_6$) wird bei $m/z = 643$ mit dem erwarteten Isotopenmuster beobachtet. Weiterhin existieren Peaks von Spezies mit $m/z = 659$ (Molpeak $-PF_6 + O$), $m/z = 713$ (dies gehört wohl zu einer Spezies, bei der **18** das koordinierte Trimethylphosphan verloren hat, d.h. das Fragmentmuster lautet, **18** $-PMe_3 -H$) und $m/z = 729$ (ähnlich dem Peak bei $m/z = 713$, plus ein Sauerstoffatom). Alle diese Peaks mit den dazugehörigen Simulationen sind im Anhang abgebildet.

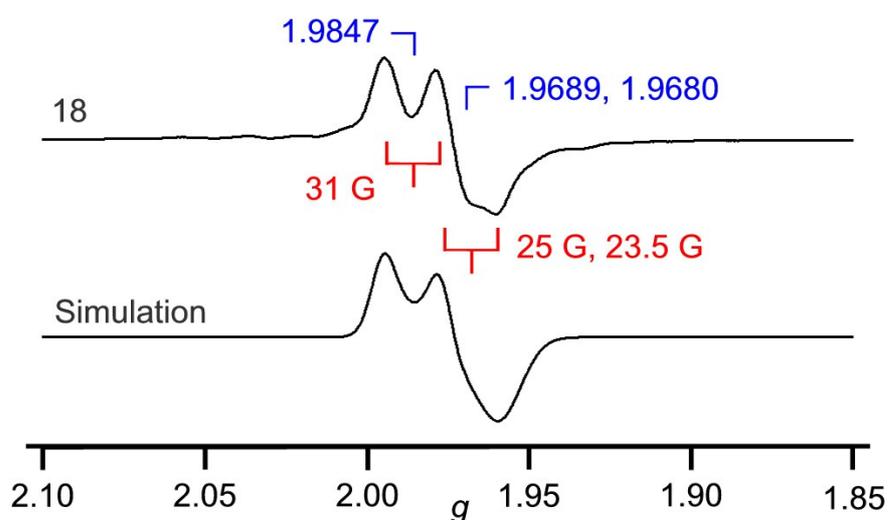


Abbildung 3.109: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **18** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Auch das anisotrope EPR-Spektrum von **18** (Abbildung 3.109) in gefrorenem THF bei 115 K zeigt die Kopplung zum koordinierten Phosphan, und zwar in allen drei Bereichen des g -Tensors, in die er aufgrund der lokalen rhombischen Symmetrie aufgespalten ist. Diese Kopplung ist jedoch nicht aufgelöst. Dabei zeigt die rhombische Symmetrie die Tendenz in Richtung einer axialen, da g_2 und g_3 mit 1.9689 und 1.9680 nahezu identisch sind. Auch die ^{31}P -Kopplungen bei g_2 und g_3 unterscheiden sich nur marginal. Bei g_1 (in z -Richtung) ist diese Kopplung wesentlich stärker ausgebildet. Werden nun die isotrope ($A_{\text{iso}}(^{31}P) = 27.0$ G) und die anisotropen Kopplungskonstanten ($A_1(^{31}P) = 31.0$ G, $A_2(^{31}P) = 25.0$ G, $A_3(^{31}P) = 23.5$ G) des ungepaarten Elektrons mit dem Phosphoratom des koordinierten Phosphans in **18** mit denen der immobilisierten Verbindung **3b** ($A_1(^{31}P) = 23.0$ G, $A_2(^{31}P) = 27.0$ G und $A_3(^{31}P) = 23.0$ G) verglichen, so bewegen sich alle in der

gleichen Größenordnung. Dadurch ist davon auszugehen, dass die Zusammensetzung von Verbindung **3b** korrekt gedeutet wurde.

Die EPR-Spektren des Komplexes **19**, der bei der Reaktion von **15** mit Ferroceniumhexafluorophosphat entsteht, unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der Verbindung **18**.

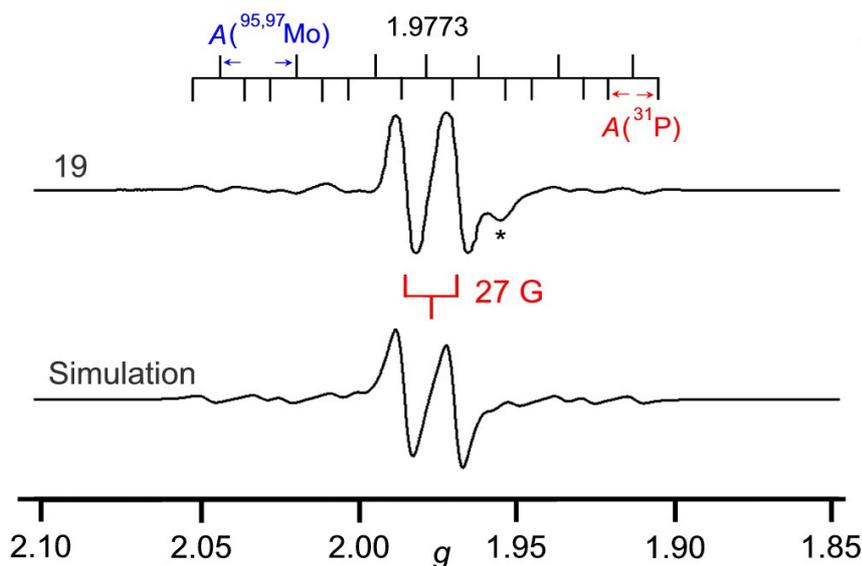


Abbildung 3.110: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **19** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Im isotropen Spektrum von **19** (Abbildung 3.110) in THF ist erneut ein Dublettsignal ($g_{\text{iso}} = 1.9773$) mit Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 27.0$ G und $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 40.0$ G zu erkennen. Die erstgenannte ist etwas größer als die Kopplungskonstante $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 26.0$ G von $(\text{Cp}^*)\text{MoCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})$.^[191] Es bleibt also auch bei der Oxidation von **15** das Phosphan am Molybdän gebunden. Rechts neben dem Hauptsignal ist der Ansatz eines weiteren Signals (*) erkennbar, wahrscheinlich verursacht von einer zweiten Spezies, bei der das Phosphan womöglich nicht mehr koordiniert ist. Die Spezies **19** konnte mittels ESI-MS nachgewiesen werden (Abbildung 3.111). Bei $m/z = 705$ ($-\text{PF}_6$) ist der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster (siehe Anhang) zu erkennen. Weiterhin wird ein sehr schwacher Peak bei $m/z = 721$ beobachtet. Dieser gehört zu einer Spezies, die die Masse von **19** ($-\text{PF}_6$) plus einem Sauerstoffatom trägt.

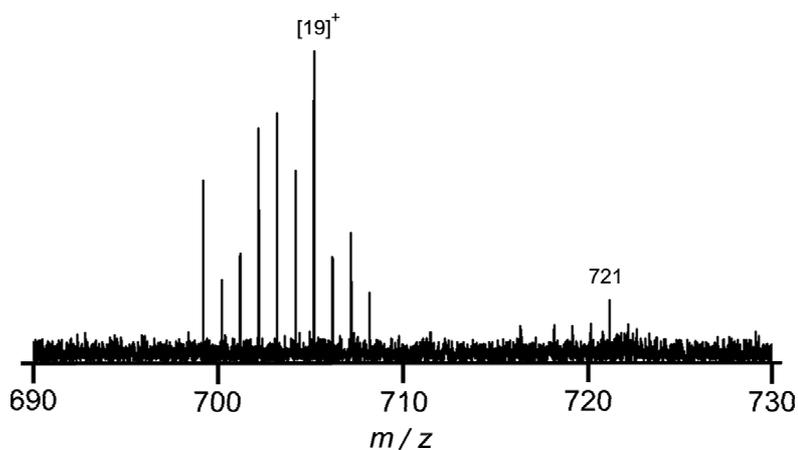


Abbildung 3.111: ESI-Massenspektrum der Verbindung **19**.

Auch das anisotrope EPR-Spektrum von **19** (Abbildung 3.112) in gefrorenem THF bei 115 K bestätigt die Koordination des Phosphans an Mo(V) und unterscheidet sich, wie das isotrope Spektrum, wenig von dem der Verbindung **18**. Bei **19** ist die Kopplung des ungepaarten Elektrons zum Phosphorkern ebenfalls bei $g_1 = 1.9847$ am größten. Die Kopplungskonstante $A_1(^{95,97}\text{Mo})$, abgelesen zwischen $g \sim 2.0 - 2.1$, beträgt für **18** und **19** ungefähr 62 G.

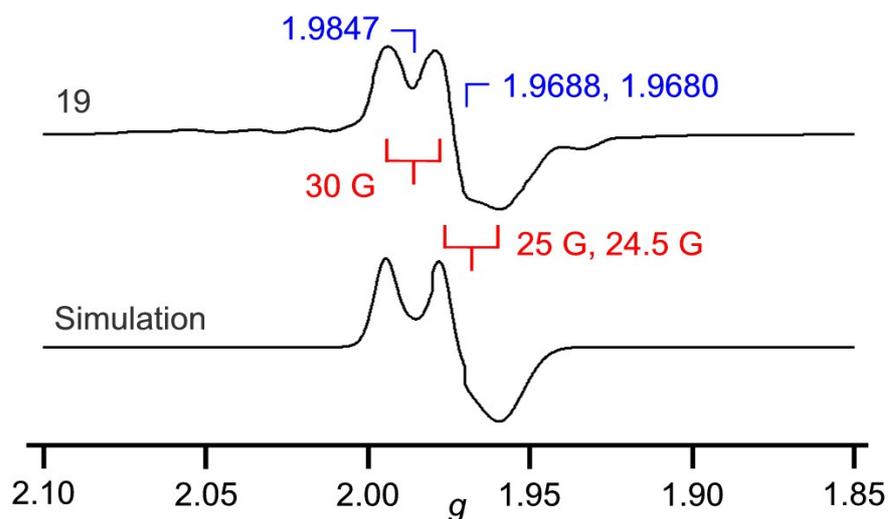
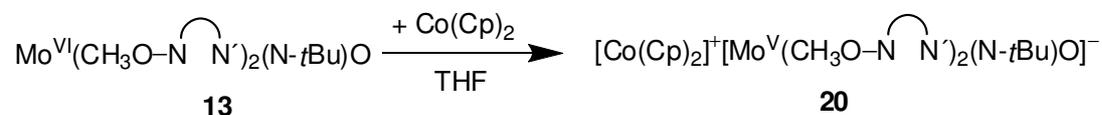


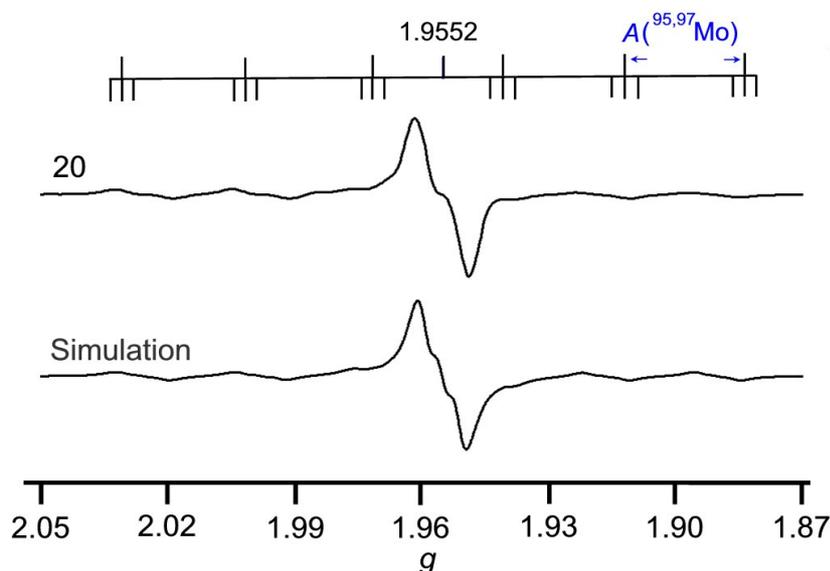
Abbildung 3.112: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **19** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

3.5.3.2 Ein-Elektronen-Reduktion von Mo(VI) mit Cobaltocen



Schema 3.33: Synthese der Verbindung 20.

Wie die Dioxidverbindung 1 wurde der Mo(VI)-Komplex 13 der Ein-Elektronen-Reduktion mit Cobaltocen in THF unterworfen (Schema 3.33). Es entstand die äußerst schwer lösliche einkernige Mo(V)-Verbindung 20.

Abbildung 3.113: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung 20 in THF bei 298 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Das isotrope EPR-Spektrum (Abbildung 3.113) der entstandenen Verbindung 20 in THF zeigt ein breites Signal ($g_{\text{iso}} = 1.9552$) mit $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 52.0$ G. Bei der Simulation wurde angenommen, dass alle Atome im Molekül der Verbindung 13 nach der Reduktion noch anwesend sind. So konnte das Element, mit dem das ungepaarte Elektron koppelt, nur der Stickstoffkern des *tert*-Butylimidoliganden sein. Tatsächlich gelang es, das Spektrum mit einem anwesenden Stickstoffatom ($I = 1$) zu simulieren [$A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 5.2$ G]. Das Triplettmuster ist unter den Messbedingungen (X-Band) nicht vollständig aufgelöst.

Durch die Ausführung der zweiten Ableitung des Ursprungsspektrums, die zusammen mit dem EPR-Spektrum von **20** in Abbildung 3.114 dargestellt ist, tritt die Tripletstruktur jedoch eindeutig zu Tage.

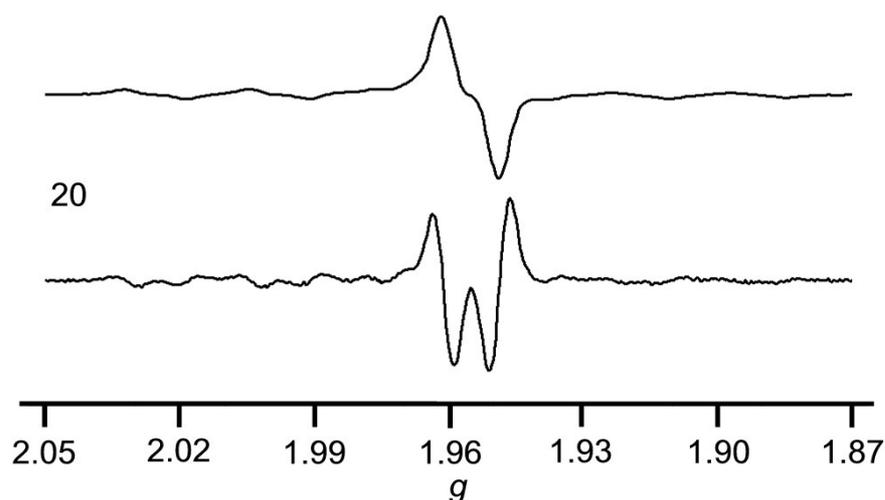


Abbildung 3.114: Oben: isotropes EPR-Spektrum von **20** in THF bei 298K mit $\nu = 9.43$ GHz, unten: 2. Ableitung des Ursprungsspektrums von **20**.

Auch das anisotrope EPR-Spektrum von **20** (Abbildung 3.115) in THF bei 115 K wurde unter der Annahme simuliert, dass sich ein Stickstoffatom in der Nähe des ungepaarten Elektrons befindet. Dabei zeigte sich, dass die lokale Geometrie rhombisch ist ($g_1 = 1.9691$, $g_2 = 1.9669$, $g_3 = 1.9289$), jedoch in Richtung einer axialen tendiert, da sich die Werte für g_1 und g_2 nur wenig unterscheiden, g_3 dafür einen sehr viel kleineren Wert besitzt.

Das Verhalten von **13** gegenüber Cobaltocen ist demzufolge analog zu dem der Verbindung **1**. Auch aus **13** bildet sich das entsprechende Anion mit dem Cobaltoceniumion als Gegenion.

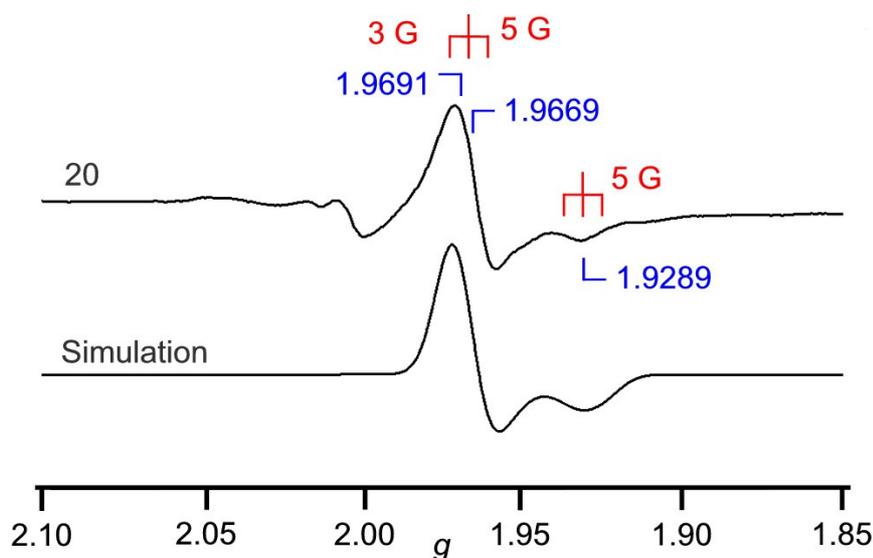
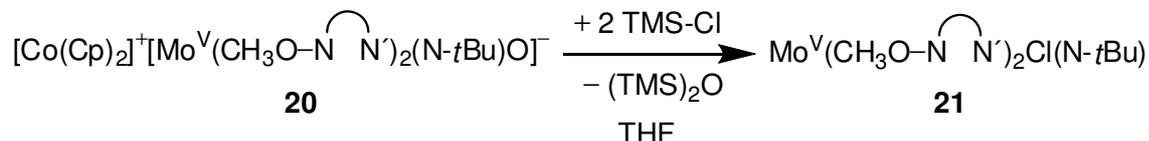


Abbildung 3.115: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **20** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Reaktion der Verbindung **20** mit Trimethylsilylchlorid



Schema 3.34: Synthese der Verbindung **21**.

Analog zur Reaktion von **10** mit Trimethylsilylchlorid wurde versucht, das Anion **20** mit Trimethylsilylchlorid abzufangen bzw. in eine besser charakterisierbare Form zu überführen. Während der Zugabe des Trimethylsilylchlorids zu der braunen Lösung von **20** färbte sich diese rötlich. Wiederum entstand eine paramagnetische Verbindung (**21**) (Schema 3.34). Zunächst wurde angenommen, dass bei der Reaktion das korrespondierende silylierte Produkt wie bei Reaktion der Dioxido-Mo(VI)-Spezies **1** entsteht. Bei der Reduktion von **1** mit Cobaltocen entsteht das entsprechende Anion **10** und daraus durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid die Trimethylsilyloxy-Mo(V)-Spezies **11**. Der Nachweis der für die Reaktion von **20** mit TMSCl analogen Verbindung ist nicht gelungen. Stattdessen können im EI-Massenspektrum von **21** (Abbildung 3.116) neben dem Molpeak bei $m/z = 602$ (mit dem korrekten Isotopenmuster für Mo und Cl)

Peaks bei $m/z = 567$ ($- \text{Cl}$), $m/z = 545$ ($- t\text{Bu}$) und $m/z = 510$ ($- t\text{BuCl}$) beobachtet werden. Folglich hat **21** die Zusammensetzung eines Chloro-Imido-Komplexes, die schon zu Beginn dieses Abschnitts gezeigt wurde (Schema 3.34).

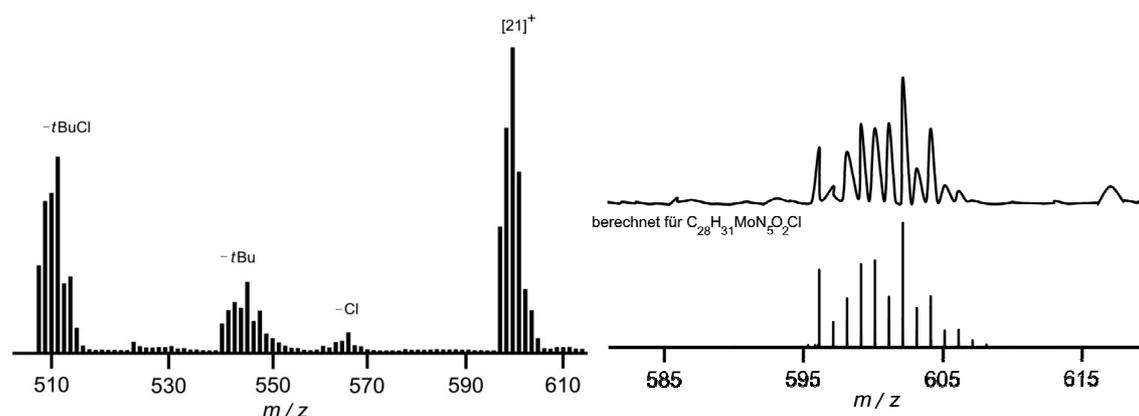
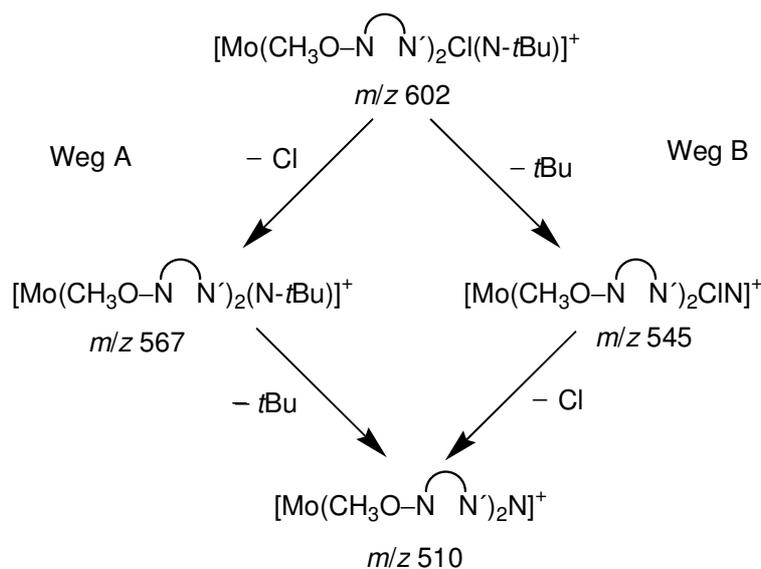


Abbildung 3.116: links: EI-Massenspektrum der Verbindung **21**, rechts: Molpeak mit Simulation (unten) aus HR-EI.

Bei der Fragmentierung von Verbindung **21** unter EI-Bedingungen gibt es zwei mögliche Wege, um zu einer Nitrido-Molybdän-Spezies mit $m/z = 510$ zu gelangen (Schema 3.35). In Fragmentierungsweg A werden zuerst ein Chlor- und anschließend ein *tert*-Butyl-Fragment abgespalten. Exakt das inverse Fragmentierungsmuster zeigt sich in Fragmentierungsweg B.



Schema 3.35: Fragmentierungsschema der Verbindung **21** im EI-MS.

Das isotrope EPR-Spektrum von **21** in THF zeigte ein Triplettssignal ($g_{\text{iso}} = 1.9616$) mit einer Kopplungskonstanten von 4.6 G, die $^{95,97}\text{Mo}$ -Satelliten [$A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 52.0 \text{ G}$] sind ebenfalls als Triplettss auszumachen (Abbildung 3.117). Das bedeutet auch in diesem Fall, dass die Kopplung zu einem Kern mit $I = 1$ vorliegt, dem Stickstoffatom des Imidoliganden.

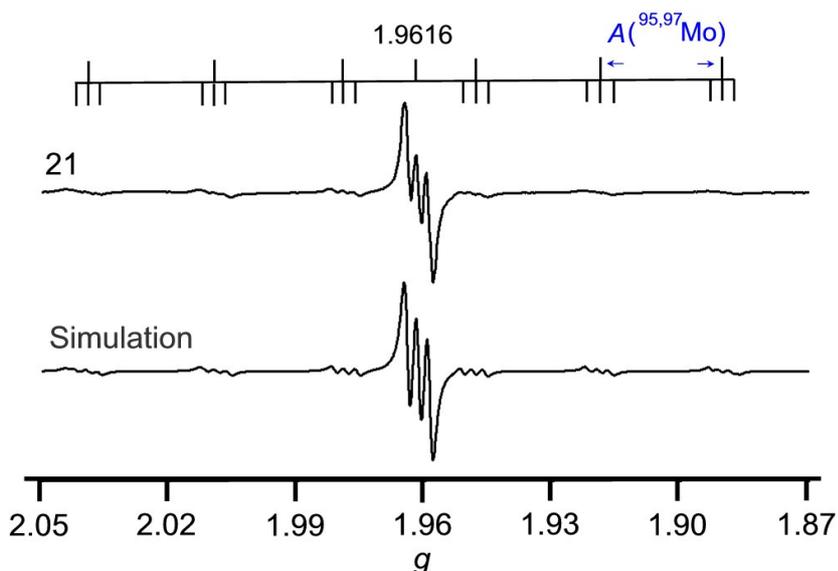


Abbildung 3.117: Isotropes EPR-Spektrum der Verbindung **21** in THF bei 298 K, $\nu = 9.43 \text{ GHz}$ und Simulation.

Im anisotropen EPR-Spektrum von **21** (Abbildung 3.118) in THF bei 115 K kann diese Kopplung (nicht aufgelöst) ebenfalls nachgewiesen werden. Die lokale Symmetrie des entstandenen Komplexes ist rhombisch mit $g_1 = 1.9766$, $g_2 = 1.9681$ und $g_3 = 1.9482$.

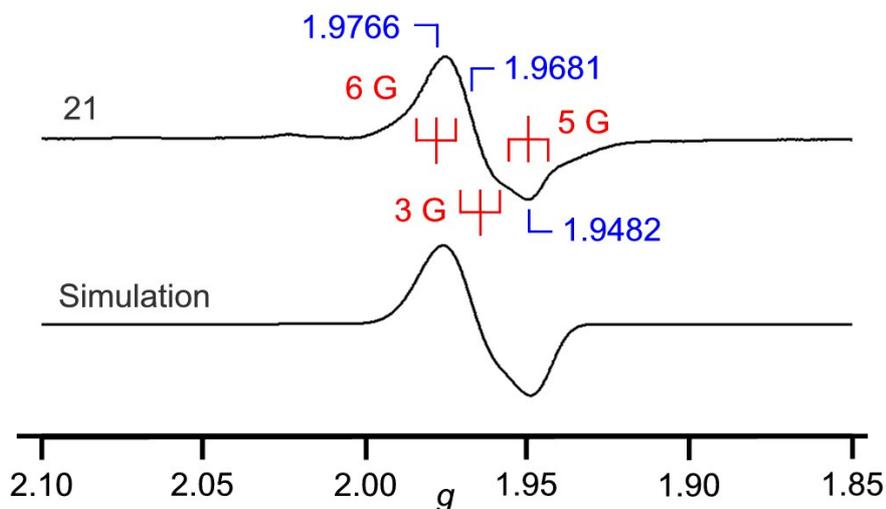
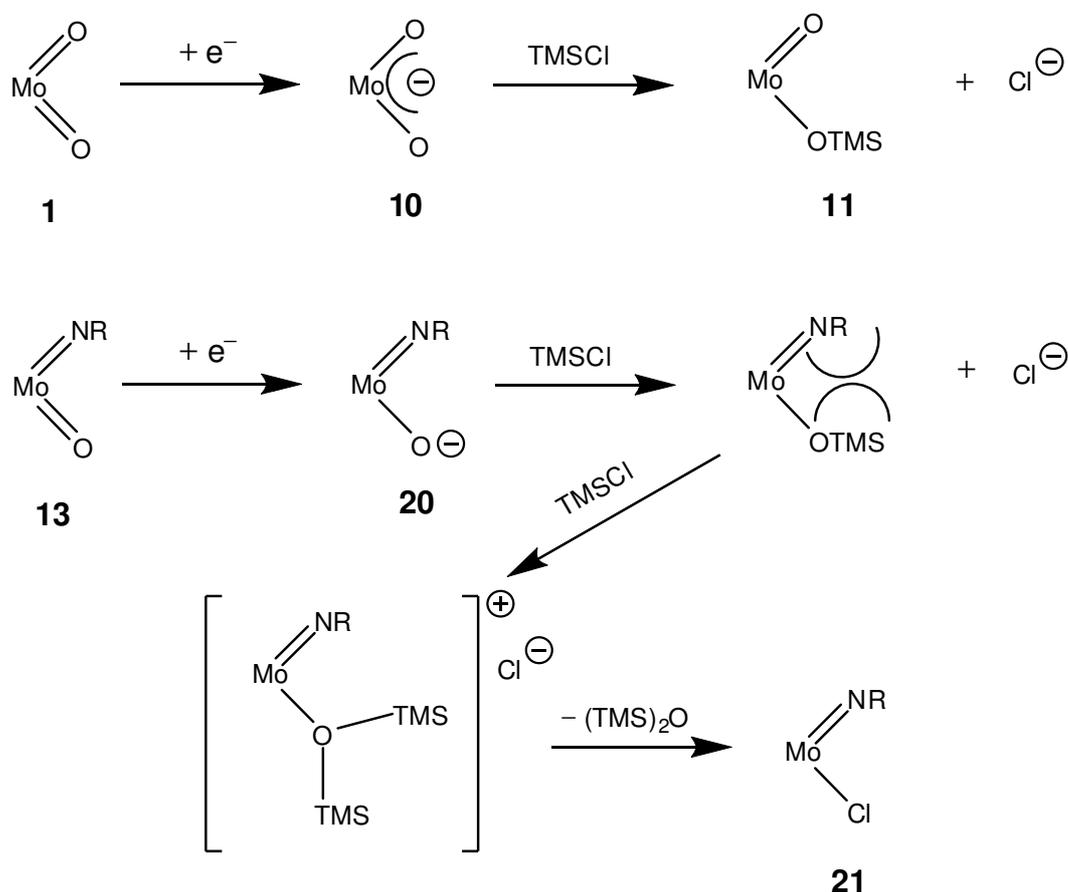


Abbildung 3.118: Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindung **21** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43 \text{ GHz}$ und Simulation.

Es war bekannt, dass es mithilfe von Trimethylsilylchlorid möglich ist, zwei Sauerstoffatome von Molybdat $[\text{MoO}_4]^{2-}$ zu entfernen und durch zwei Chloroliganden zu ersetzen. Dies ist bei der Synthese der Dioxido-Mo(VI)-Vorstufe $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ aus Molybdat der Fall. Ein analoger Ablauf wäre auch bei der Bildung von **21** denkbar. So wird die Oxido-Funktion der Imido-Oxido-Mo(V)-Verbindung sicherlich analog zu einer der beiden Oxidofunktionen der Dioxido-Mo(V)-Verbindung **10** silyliert (Schema 3.36). Anschließend erscheint der Platzbedarf der Imido- und Trimethylsilyloxygruppe zu groß, so dass eine zweite Silylgruppe angreifen kann. Das so gebildete Hexamethyldisiloxan erfährt im Anschluss die Dissoziation gegen einen Chloroliganden.



Schema 3.36: Vergleich der Silylierungen der Dioxido- und Imido-Oxido-Mo(V)-Spezies **10** und **20**.

Eine Protonierung der Verbindung **20** zu einer Imido-Hydroxo-Mo(V)-Verbindung ist nicht möglich, da die Imidofunktion in Gegenwart von Protonen nicht stabil ist. Sie wird

sukzessive protoniert und abgespalten. Die Möglichkeit einer Katalyse unter den in Kapitel 3.4.8 beschriebenen Bedingungen wird ausgeschlossen, da auch in Anwesenheit von H₂O die Imidogruppe hydrolysiert.

3.6 Erläuterungen zu den einkernigen Mo(V)-Verbindungen

Tabelle 3.8: EPR-Daten (anisotrop und isotrop) aller in dieser Arbeit vorgestellten einkernigen Mo(V)-Verbindungen, [a]: den Spektren entnommene Werte [b]: durch Simulation erhaltene Werte, [c]: aus den anisotropen Daten gemittelte Werte.

Komplex	g_1	g_2	g_3	g_{iso}	$A_{\text{iso}}(^{95, 97}\text{Mo})$ [G]
6 ^[a]	-	-	-	1.946	-
7 ^[a]	-	-	-	1.943	-
9 ^[b]	1.9703	1.9503	1.9413	1.9536	47.0
10 ^[b]	1.9626	1.9445	1.9173	1.9416	49.0
11 ^[b]	1.9703	1.9500	1.9375	1.9536	47.0
12 ^[b]	1.9644	1.9476	1.9345	1.9454	48.5
10a	1.9544	1.9388	1.9111	1.9348 ^[c]	-
3b	1.9812	1.9528	1.9415	1.9585 ^[c]	-
3c	1.9868	1.9624	1.9440	1.9644 ^[c]	-
3d	1.9680	1.9522	1.9362	1.9521 ^[c]	-
18	1.9847	1.9689	1.9680	1.9771	39.5
19	1.9847	1.9688	1.9680	1.9773	40.0
20	1.9691	1.9669	1.9289	1.9552	47.5
21	1.9766	1.9681	1.9482	1.9616	52.0

Aus dem Überblick der ermittelten anisotropen und isotropen EPR-Daten der paramagnetischen Verbindungen dieser Arbeit (Tabelle 3.8) wird ersichtlich, dass alle Verbindungen, die den *tert*-Butylimidoliganden tragen, höhere g -Werte haben als die ohne diesen.

Zur Erklärung dieses Sachverhalts lässt sich im Allgemeinen sagen, dass die Möglichkeit der Delokalisation der Spindichte eines Komplexes auf einen Liganden die Spin-Bahn-

Wechselwirkung verringert. Diese Verringerung geht bei strukturell vergleichbaren Verbindungen stets mit einer Tieffeldverschiebung des g -Wertes einher. Genauer ist dies in einem Vergleich der isoelektronischen Verbindungen **10** und **20** (Schema 3.37) zu erkennen, die sich nur darin unterscheiden, dass **20** statt einem zweiten Oxidoliganden (wie **10**) den *tert*-Butylimidoliganden trägt. Der Unterschied im isotropen g -Wert beträgt mit $g_{\text{iso}} = 1.9416$ (**10**) und $g_{\text{iso}} = 1.9552$ (**20**) etwa 0.01 Einheiten. So ist in **20** die Delokalisation der Spindichte auf den Imidoliganden viel stärker als bei **10** die Überführung der Spindichte auf die beiden Oxidoliganden, was sich im großen Unterschied der g -Werte von **10** und **20** manifestiert. Auch ist dies an der sichtbaren Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffkern ($I = 1$) des Imidoliganden in **20** zu erkennen.

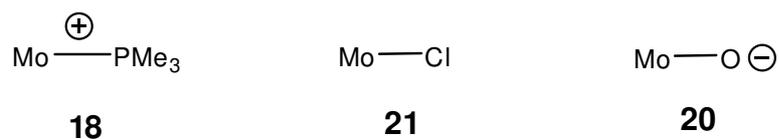


Schema 3.37: Vereinfachte Resonanzformeln der Verbindungen **10** und **20**.

Einen anderen Vergleich erlauben die Imido-Mo(V)-Komplexe **18**, **20** und **21**, wobei hier der Einfluss der Co-Liganden im Vordergrund steht, da eine Delokalisation der Spindichte auf den Imidoliganden bei allen drei Komplexen möglich sein sollte. Die isotropen g -Werte erfahren in der Reihe **18** ($g_{\text{iso}} = 1.9771$), **21** ($g_{\text{iso}} = 1.9616$) und **20** ($g_{\text{iso}} = 1.9552$) (Schema 3.38) eine Hochfeldverschiebung. Dabei ist die Spindichte bei **20** weniger auf den Oxidoliganden überführt, sondern wie oben beschrieben auf den Imidoliganden. In **21** ist die Spindichte im Vergleich zwar auch noch zum Großteil auf den Imidoliganden jedoch auch auf den Chloroliganden delokalisiert, da dieser im Vergleich zum Oxidoliganden besser zu einer solchen Delokalisation befähigt ist. Beide Komplexe zeigen eine sichtbare Kopplung des ungepaarten Elektrons zum Stickstoffkern ($I = 1$) des Imidoliganden.

In Komplex **18**, bei dem der Co-Ligand Trimethylphosphan ist, scheint die Spin-Bahn-Wechselwirkung weiter herabgesetzt zu sein, was sich in der Erhöhung des isotropen g -Wertes in der beschriebenen Komplexreihe darstellt. Die Ursache hierfür liegt in der Natur

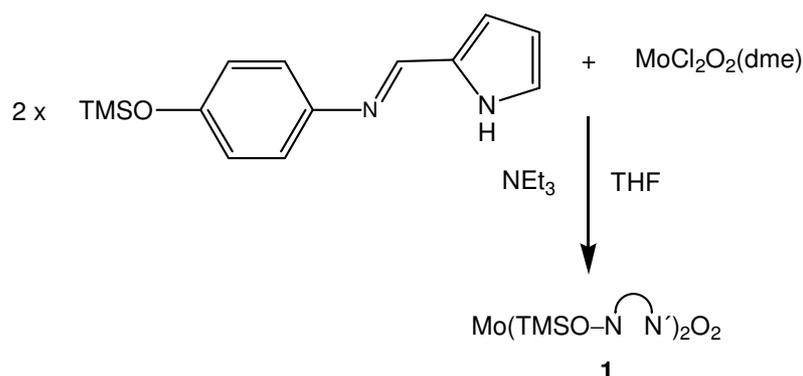
des Phosphanliganden, der als guter π -Akzeptor für eine Delokalisation von Spindichte geeignet ist, wobei dafür die $\sigma^*_{\text{P-C}}$ -Bindung bereitsteht. Wie stark diese Delokalisation ausgeprägt ist, kann an der schwachen Kopplung des ungepaarten Elektrons zum Stickstoffkern ($I = 1$) des Imidoliganden bei gleichzeitiger starker Kopplung ebendessen zum Phosphorkern ($I = 1/2$) des Phosphanliganden abgelesen werden.



Schema 3.38: Vereinfachte Struktur motive der Imido-Mo(V)-Komplexe **18**, **20** und **21**.

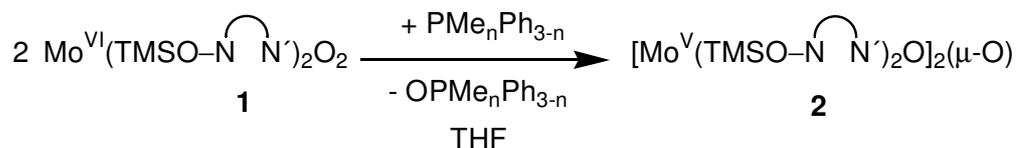
4 Zusammenfassung

4.1 Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in homogener Phase



Schema 4.1: Synthese des Dioxido-Mo(VI)-Komplexes **1**.

Erstes Ziel der hier vorliegenden Arbeit war das Nachvollziehen der Synthese des in der AG Heinze synthetisierten Dioxido-Mo(VI)-Komplexes **1** (Schema 4.1), der ein funktionales Modell einer Sulfitoxidase darstellen soll. Komplex **1** besteht aus einem $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Fragment, das von zwei Äquivalenten des deprotonierten zweizähligen Chelatliganden 2-Pyrrol(4-trimethylsilyloxyphenyl)aldimin koordiniert ist.



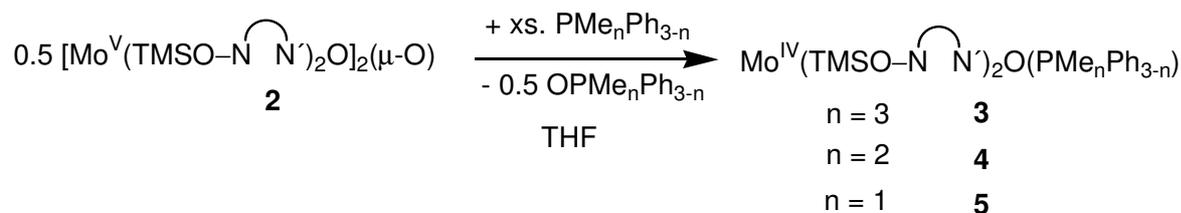
Schema 4.2: Bildung des Komplexes **2** aus der Verbindung **1**.

Komplex **1** überträgt sehr leicht ein Sauerstoffatom auf die tertiären Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 0 \dots 3$), die als OAT-Modellsubstrate fungierten.

Unabhängig von der Natur des eingesetzten Phosphans wird die Bildung eines zweikernigen sauerstoffverbrückten Komplexes **2** mit der Einheit $[\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}]^{4+}$

(Schema 4.2) beobachtet. Der zweikernige Komplex **2** wurde sowohl mittels NMR-, IR-UV/Vis-spektroskopischer als auch massenspektrometrischer Analysen charakterisiert und stellt das thermodynamisch stabilste Produkt des Komplexsystems dar.

2 reagiert unter Verwendung eines Überschusses (min. zwei Äquivalente) der Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 1\dots 3$) in THF zu den entsprechenden Oxido-Phosphan-Mo(IV)-Verbindungen **3**, **4** und **5** (Schema 4.3). Die Koordination der Phosphane an Molybdän wurde mittels PH-HSQC-NMR (z.B. $\delta = 2.4$ ppm, **3**) und LIFDI-MS (z.B. $m/z = 704$, **3**) nachgewiesen. Dabei erschienen in den PH-HSQC-Spektren Kreuzpeaks zwischen den Resonanzen von Protonen der Chelatliganden mit der ^{31}P -Resonanz des koordinierten Phosphans. Bei der Reaktion mit PPh_3 stoppt die Reaktion bei **2**.



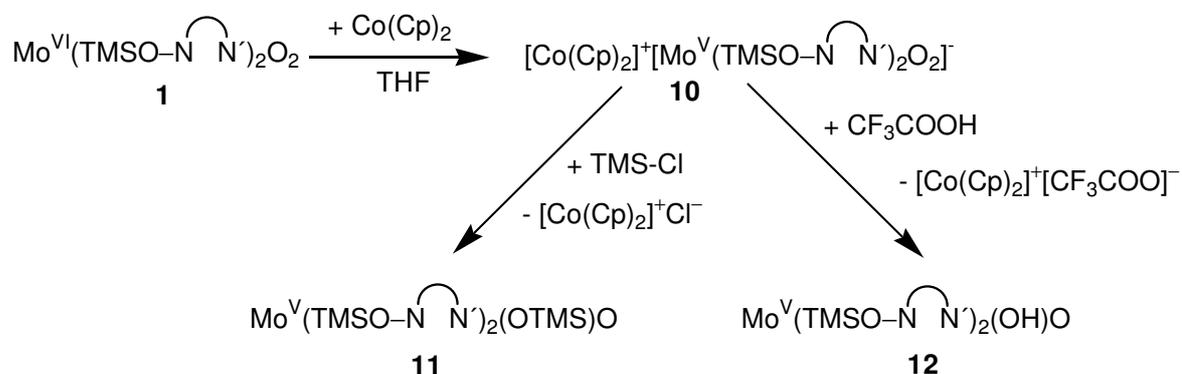
Schema 4.3: Reaktion des zweikernigen Komplexes **2** zu den Mo(IV)-Verbindungen **3-5**.

Kinetische Messungen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes des OAT von **1** auf die Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 0\dots 3$), d.h. der Angriff des jeweiligen Phosphans an einem der am Molybdän befindlichen Sauerstoffatome, wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung bzgl. des Phosphans untersucht. Die Eyring-Analyse ergab für alle verwendeten Phosphane stark negative Aktivierungsentropien, d.h. sie belegen einen assoziativen Mechanismus des Elementarschrittes. Die Rate des OAT wird dabei sowohl von der Basizität als auch von der Größe der Phosphane bestimmt.

Versuche zur Substitution der Phosphane in den Mo(IV)-Verbindungen **3-5** zeigen, dass die Phosphanliganden durch die Reaktion mit Propylensulfid und *tert*-Butylisonitril verdrängt werden können. Eine Substitution gegen Wasser, wie es in einigen literaturbekannten Beispielen dargelegt ist, konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Ausgangskomplex **1** wird der Ein-Elektronen-Reduktion unter Verwendung von Cobaltocen unterzogen. Die Oxido-Phosphan-Mo(IV)-Komplexe **3**, **4** und **5** werden mittels Ferroceniumhexafluorophosphat oxidiert. Dabei entstehen unter streng wasserfreien Bedingungen monomere Mo(V)-Komplexe, die charakteristische EPR-Spektren aufweisen.

Bei der Reduktion des Komplexes **1** entsteht das entsprechende Dioxido-Mo(V)-Anion **10** ($g_{\text{iso}} = 1.9416$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 49.0 \text{ G}$) mit lokaler rhombischer Symmetrie. **10** lässt sich mit Trimethylsilylchlorid zum Silanyloxy-Komplex **11** ($g_{\text{iso}} = 1.9536$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 48.0 \text{ G}$) derivatisieren (Schema 4.4).

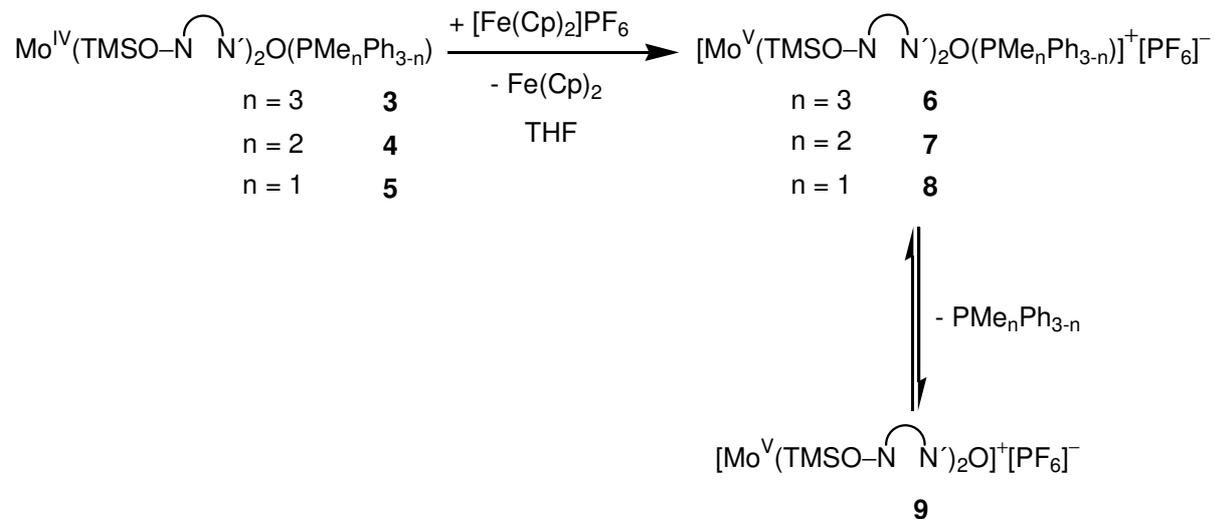


Schema 4.4: Ein-Elektronen-Reduktion des Komplexes **1** mit Cobaltocen und weiterführende Reaktionen.

Die Protonierung von **10** gelingt durch Trifluoressigsäure in THF (Schema 4.4). Das isotrope EPR-Spektrum der Verbindung **12** ($g_{\text{iso}} = 1.9454$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 48.5 \text{ G}$) zeigt die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem in der Nähe befindlichen Proton durch ein Dublettsignal mit einer Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^1\text{H})$ von etwa 14 G an.

Durch Oxidation der Verbindungen **3**, **4** und **5** entstehen die ebenfalls monomeren Mo(V)-Verbindungen **6**, **7** und **8** (Schema 4.5). Aufgrund der Labilität der Molybdän-Phosphor-Bindung in der Oxidationsstufe Mo(V) dissoziiert das jeweilige Phosphan rasch nach der Oxidation der Mo(IV)-Verbindungen. Das Hauptprodukt der Oxidationen der Mo(IV)-Komplexe **3**, **4** und **5** ist in allen Fällen die Mo(V)-Spezies **9** ($g_{\text{iso}} = 1.9536$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.0$), die keinen Phosphanliganden mehr enthält (Schema 4.5). Dies wurde EPR-spektroskopisch nachgewiesen.

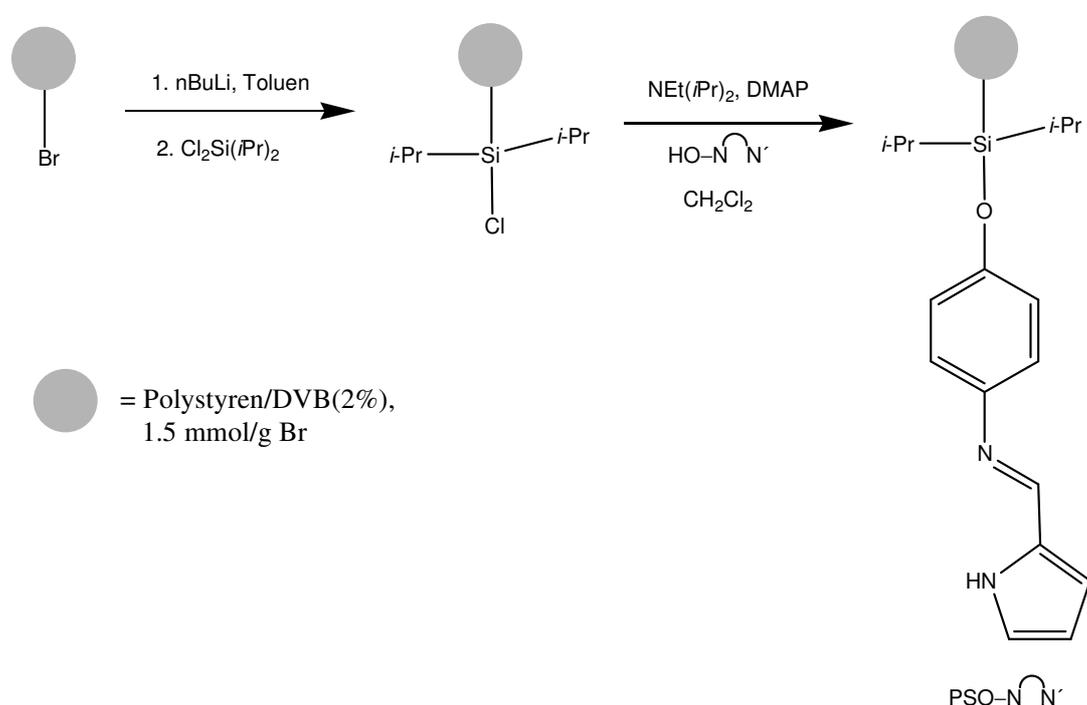
Zusammenfassung



Schema 4.5: Ein-Elektronen-Oxidation der Verbindungen **3-5** mit Ferroceniumhexafluorophosphat.

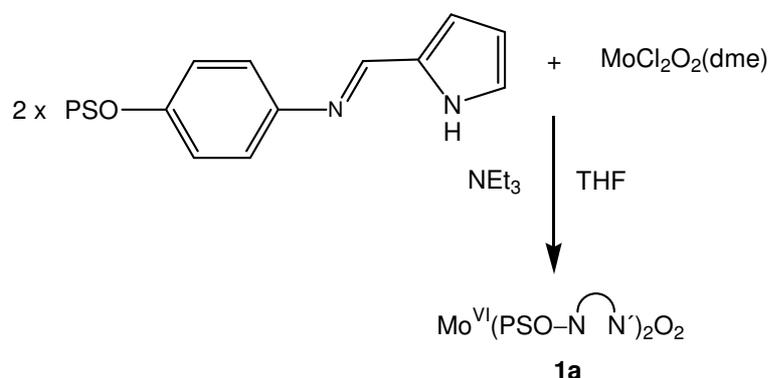
4.2 Dioxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in heterogener Phase

Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit ist eine Übertragung der Erfahrungen, die im ersten Teil bezüglich des Dioxido-Mo(VI)-Komplexes **1** in homogener Phase gemacht wurden, auf die heterogene Phase. Im Anschluss werden die Vor- und Nachteile der jeweiligen Phase untersucht.



Schema 4.6: Immobilisierung des Liganden **HO-N(iPr)N'** zum ligandenfunktionalisierten Polymer **PSO-N(iPr)N'**.

Zur Immobilisierung des Iminopyrrolatliganden wird der Ligand 2-Pyrrol(4-hydroxyphenyl)aldimin über seine Phenolgruppe und einen Silyllinker in *para*-Stellung an Polystyren gebunden (Schema 4.6). Das ligandenfunktionalisierte Polymer **PSO-N(iPr)N'** wird analog des Liganden **TMSO-N(iPr)N'** (siehe Kapitel 4.1) für die Durchführung der Komplexsynthese mit dem Vorläufer-dme-Komplex $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ eingesetzt (Schema 4.7), das Produkt dieser Reaktion ist **1a**.



Schema 4.7: Synthese des immobilisierten Dioxido-Mo(VI)-Komplexes **1a**.

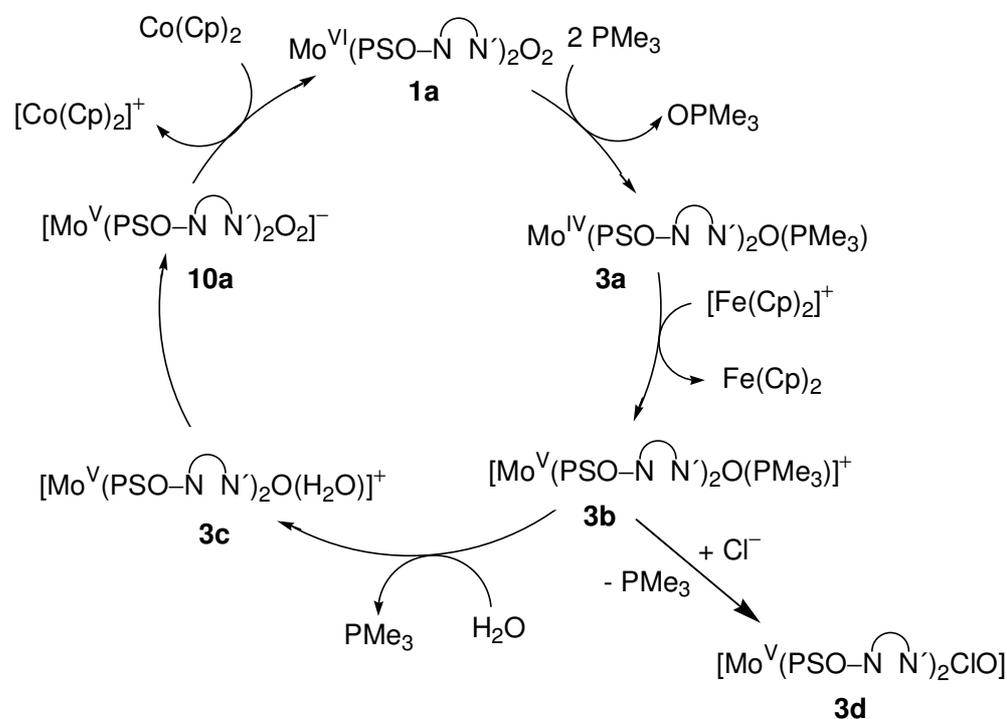
Der Sauerstoffatomtransfer lässt sich am immobilisierten Dioxido-Mo(VI)-Komplex **1a** mit Trimethylphosphan als Modellsubstrat nachvollziehen. Das resultierende Polymer **3a** zeigt unter CP-MAS-Bedingungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR eine Resonanz ($\delta = 2.4$ ppm) bei der identischen chemischen Verschiebung wie der entsprechende Oxido-Trimethylphosphan-Mo(IV)-Komplex **3** in THF (Schema 4.8).

Anschließend wurde die Verbindung **1a** der Ein-Elektronen-Reduktion unter Verwendung von Cobaltocen und Verbindung **3a** der Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat unterzogen.

Bei der Ein-Elektronen-Reduktion von **1a** mit Cobaltocen entsteht die monomere Mo(V)-Verbindung **10a** ($g_1 = 1.9544$, $g_2 = 1.9388$, $g_3 = 1.9111$), deren EPR-Spektrum (als Feststoff und in der Gelphase) bei Raumtemperatur anisotropen Charakter aufweist (Schema 4.8). Dies bedeutet, dass die gewünschte Zweipunktfixierung des Komplexes am Polymer seine Wirkung zeigt: Die Beweglichkeit des Komplexes im immobilisierten Zustand ist stark eingeschränkt.

Das EPR-Spektrum von **10a** selbst ist nahezu identisch mit dem anisotropen EPR-Spektrum der Verbindung **10** in gefrorenem THF. Es hat sich also auch in heterogener Phase das Dioxido-Mo(V)-Anion (**10a**) gebildet. Die geringen Unterschiede der beiden Komplexe **10** und **10a**, die sich in den EPR-Spektren widerspiegeln, sind möglicherweise in den Differenzen ihrer sekundären Koordinationssphären zu suchen.

Bei der Ein-Elektronen-Oxidation der immobilisierten Spezies **3a** mit Ferrocenium-hexafluorophosphat entsteht die monomere Mo(V)-Verbindung **3b** ($g_1 = 1.9812$, $g_2 = 1.9528$, $g_3 = 1.9415$), deren anisotropes EPR-Spektrum als Feststoff bei Raumtemperatur auf die noch bestehende Koordination von Trimethylphosphan am Molybdän hinweist (Schema 4.8). Im Bereich des g -Tensors bei g_1 ist ein Dublettsignal mit der Kopplungskonstanten von $A = 27.0$ G auszumachen. Auch die beiden anderen Bereiche des rhombischen Spektrums lassen sich unter der Annahme simulieren, dass sich ein Kern mit $I = 1/2$ (^{31}P) in der Nähe des ungepaarten Elektrons befindet.



Schema 4.8: Alle in dieser Arbeit nachgewiesenen immobilisierten Mo-Spezies und der Katalysezyklus.

In Gegenwart von Wasser zeigt sich, dass die Molybdän-Phosphor-Bindung der Verbindung **3b** (analog zu **6**, **7** und **8**) sehr labil ist. Es entsteht unter diesen Bedingungen eine weitere einkernige Mo(V)-Verbindung, die aufgrund ihres EPR-Spektrums als eine Aqua-Oxido-Spezies-Mo(V) **3c** ($g_1 = 1.9868$, $g_2 = 1.9624$, $g_3 = 1.9440$ und $A_1(2 \times ^1\text{H}) = 30.0$ G, $A_2(2 \times ^1\text{H}) = 7.0$ G, $A_3(2 \times ^1\text{H}) = 28.0$ G) beschrieben werden kann (Schema 4.8).

Verbindung **3b** kann in Gegenwart von Chloridionen in Verbindung **3d** ($g_1 = 1.9680$, $g_2 = 1.9522$, $g_3 = 1.9362$) überführt werden, d.h. der Phosphanligand kann gegen den Chloroliganden substituiert werden (Schema 4.8).

Eine Abspaltung des Komplexes **3a** vom Polymer durch Fluoridolyse ist insofern nicht erfolgreich, als dass im „Waschwasser“ der Reaktion nur der ehemals immobilisierte Ligand und nicht Komplex **3** nachgewiesen werden kann. Vermutlich zersetzt sich Komplex **3a** in Anwesenheit von Fluoridionen.

Verbindung **1a** lässt sich als heterogener Katalysator, analog einer Sulfitoxidase, einsetzen. Als Modellsubstrat fungiert Trimethylphosphan. Wasser (H_2O bzw. H_2^{18}O) dient als Sauerstoffquelle, die Phosphazenenbase $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$ als Protonenfänger und Diacetylferroceniumtetrafluoroborat als Oxidationsmittel. Unter diesen Bedingungen und unter Verwendung von 2 mol% **1a** wird innerhalb weniger Tage das Sauerstoffatom des Wassers in das Substrat inkorporiert und selektiv das entsprechende Trimethylphosphanoxid gebildet. Markierungsexperimente mit H_2^{18}O zeigen den Einbau des ^{18}O in das Produkt $^{18}\text{OPMe}_3$.

Bei Verwendung von Dimethylphenylphosphan als Substrat kann analoges Reaktionsverhalten, d.h. die selektive Bildung von ^{18}O -markiertem Dimethylphenylphosphanoxid beobachtet werden.

Im Vergleich des Dioxido-Mo(VI)-Komplexsystems in der homo- und der heterogenen Phase gibt es beiderseitige Vor- und Nachteile: Beim OAT in homogener Phase kommt es in jedem Fall zur Bildung des zweikernigen Komplexes **2**, was einen möglichen katalytischen OAT erheblich behindert. In heterogener Phase ist davon auszugehen, dass kein solcher Komplex gebildet wird oder zumindest in erheblich geringerem Maße. Auch werden beim immobilisierten System die Reinigungsschritte zu Filtrationen erleichtert, in homogener Phase sind die Reinigungsversuche mitunter sehr mühsam. Dies trifft im Prinzip auf alle Mo(IV)- und Mo(V)-Komplexe, die im ersten Teil der Arbeit synthetisiert wurden, zu. Im Vergleich dazu ist z.B. der immobilisierte Trimethylphosphan-Oxido-Mo(IV)-Komplex **3a** seinem Pendant in homogener Phase **3** bzgl. der Stabilität an Luft deutlich überlegen. Der wichtigste Vorteil des immobilisierten Systems ist die Fähigkeit, als Katalysator zu fungieren, eine Eigenschaft, die das homogene System nicht besitzt.

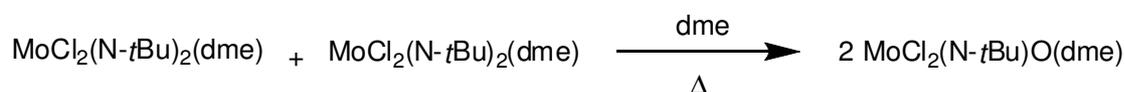
Nichtsdestotrotz ist es in homogener Phase durch den strikten Ausschluss von Wasser gelungen, einkernige Mo(V)-Komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren, die einen eindeutigen Bezug zu dem im zweiten Teil dieser Arbeit gezeigten Katalysezyklus herstellen.

Der einzige deutliche Nachteil des heterogenen Systems ist die nicht erfolgreiche Abspaltung reaktiver Intermediate vom Polymer (am Beispiel **3a**), die eine genauere Analyse nicht möglich machte.

Das hier vorgestellte immobilisierte Dioxido-Mo(VI)-Komplexsystem ist ein wahrhaftiges funktionales Modellsystem molybdänhaltiger Oxotransferasen, da es Beweise für die Existenz aller biologisch relevanten einkernigen Molybdänverbindungen [Mo(IV), Mo(V) und Mo(VI)] geliefert hat. Das ursprüngliche Ziel, d.h. die „site-isolation“ durch die Zweipunktfixierung des Komplexes an ein unlösliches Polymer zu erreichen, kann als gelungen angesehen werden.

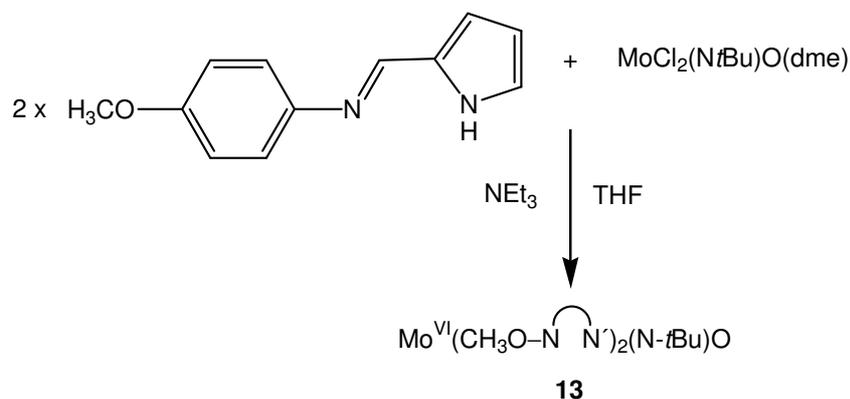
4.3 Imido-Oxido-Molybdän(VI)-Komplexe und deren Reaktionen in homogener Phase

Im dritten Teil dieser Arbeit ist die Substitution eines der Oxidoliganden der Verbindung **1** durch einen Imidoliganden beschrieben, wobei dessen Einfluss auf die Tendenz zur Komproportionierung untersucht werden soll. Als Imidoligand fungiert die *tert*-Butylimidogruppe. Die Komplexvorstufe $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ wird durch eine Komproportionierungsreaktion von $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{dme})$ und $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ gewonnen (Schema 4.9).



Schema 4.9: Synthese von $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$.

$\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ wird mit zwei Äquivalenten des Liganden 2-Pyrrol(4-methoxyphenyl)aldimin in seiner deprotonierten Form zu **13** umgesetzt.

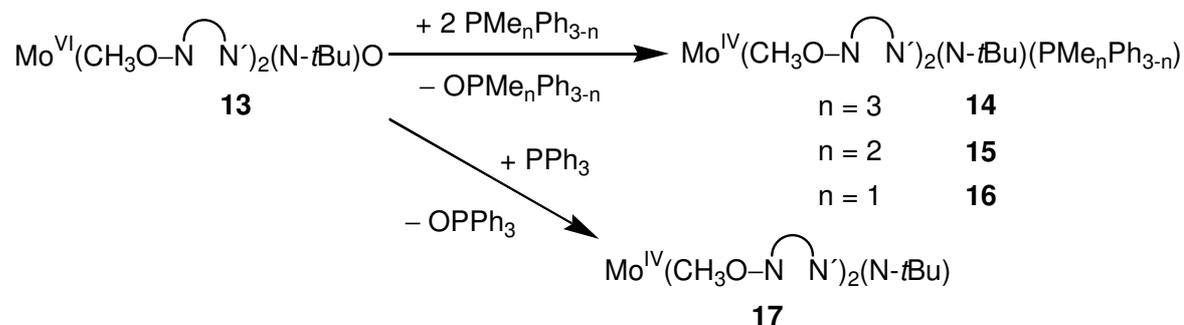


Schema 4.10: Synthese der Imido-Oxido-Verbindung **13**.

Komplex **13** (Schema 4.10) ist vollständig spektroskopisch und analytisch charakterisiert. Die Reaktion von **13** mit den tertiären Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 0 \dots 3$) zu Mo(IV)-Komplexen und den Phosphanoxiden wird beschrieben. Es wird keine Bildung eines zweikernigen sauerstoffverbrückten Komplexes beobachtet. Mit einem Überschuss der

Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ (mit $n = 1\dots 3$) reagiert Verbindung **13** zu den entsprechenden Imido-Phosphan-Mo(IV)-Komplexen **14**, **15** und **16** (Schema 4.11). Die Koordination des Phosphans wurde mittels LIFDI-MS (z.B. $m/z = 643$, **14**) und PH-HSQC-NMR (z.B. $\delta = 10.1$ ppm, **14**) validiert. Auch hier sind in den PH-HSQC-Spektren Kreuzpeaks zwischen der ^{31}P -Resonanz des jeweiligen koordinierten Phosphans und Resonanzen von Protonen der Chelatliganden zu erkennen.

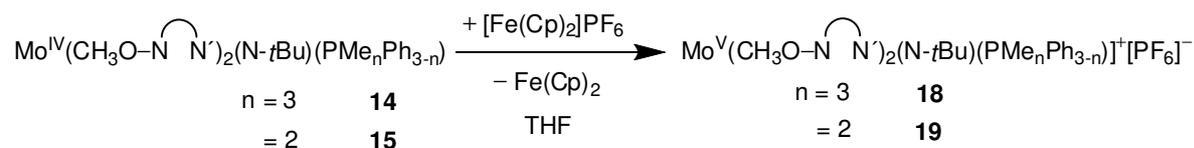
Unter Verwendung von sterisch anspruchsvollem Triphenylphosphan entsteht höchstwahrscheinlich der fünffach-koordinierte Imido-Mo(IV)-Komplex **17** (Schema 4.11), da der Platzbedarf von Triphenylphosphan und dem Imidoliganden zu groß ist.



Schema 4.11: OAT der Mo(VI)-Verbindung **13** mit den Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0\dots 3$).

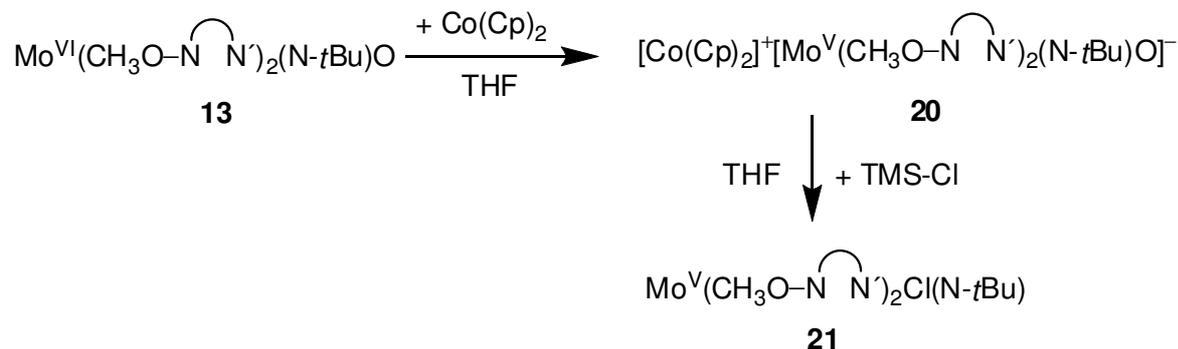
Anschließend werden der Mo(VI)-Komplex **13** der Ein-Elektronen-Reduktion mit Cobaltocen unterworfen. Die Mo(IV)-Verbindungen **14** und **15** werden mittels Ferroceniumhexafluorophosphat oxidiert.

Bei der Ein-Elektronen-Oxidation von **14** und **15** mit Ferroceniumhexafluorophosphat entstehen die entsprechenden Imido-Phosphan-Mo(V)-Spezies **18** ($g_{\text{iso}} = 1.9771$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 39.5$ G) und **19** ($g_{\text{iso}} = 1.9773$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 40.0$ G) (Schema 4.12) als Hauptprodukte. Diese sind mittels ESI-MS (z.B. $m/z = 643$, **18**) und EPR-Spektroskopie nachgewiesen. Ihre isotropen EPR-Spektren zeigen äußerst ähnliche Dublettsignale mit einer Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 27.0$ G, was auf eine Kopplung des ungepaarten Elektrons zu einem Phosphorkern hindeutet.



Schema 4.12: Ein-Elektronen-Oxidation der Verbindungen **14** und **15** mit Ferrocenium-PF₆.

Bei der Ein-Elektronen-Reduktion von **13** mit Cobaltocen wird eine einkernige Mo(V)-Spezies **20** ($g_{\text{iso}} = 1.9552$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.5$ G), das entsprechende Imido-Oxido-Mo(V)-Anion, gebildet (Schema 4.13). Dessen isotropes EPR-Spektrum zeigt ein breites Signal, das nur unter der Annahme zu simulieren ist, dass das ungepaarte Elektron mit dem Stickstoffatom ($I = 1$) des *tert*-Butylimidoliganden koppelt. Die zweite Ableitung des Ursprungsspektrums zeigt die Tripletstruktur des Signals an. Auch das anisotrope rhombische EPR-Spektrum konnte nur mit Hilfe der Annahme der Kopplung zu ^{14}N ($I = 1$) simuliert werden.



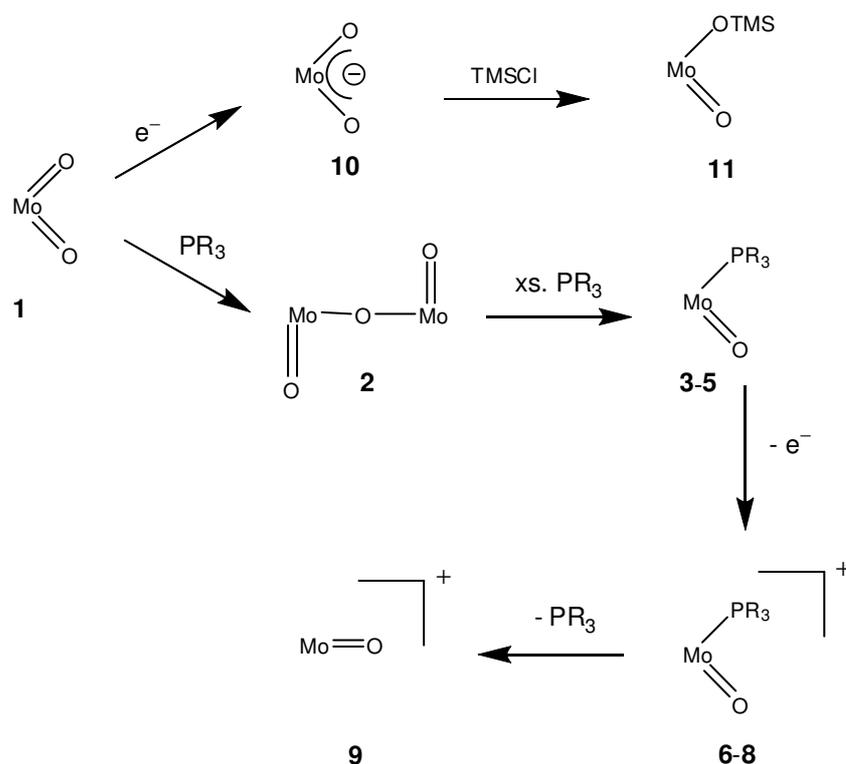
Schema 4.13: Ein-Elektronen-Reduktion der Verbindung **13** mit Cobaltocen und weiterführende Reaktion mit TMSCl.

Bei der Reaktion des Anions **20** mit Trimethylsilylchlorid in THF entsteht die Chloro-Imido-Mo(V)-Verbindung **21** (Schema 4.13). Trimethylsilylchlorid ist offensichtlich in der Lage, den Oxidoliganden von **20** gegen einen Chloroliganden zu substituieren. Das isotrope EPR-Spektrum der Verbindung **21** ($g_{\text{iso}} = 1.9616$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 52.0$ G) zeigt ein aufgelöstes Triplettsignal mit der Kopplungskonstanten $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 4.6$ G, also die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit einem Stickstoffatom, analog zu **20**. Auch das anisotrope EPR-Spektrum von **21** weist diese Kopplung auf.

4.4 Fazit

Es ist gelungen, ein Dioxido-Mo(VI)-Komplexsystem sowohl in homo- als auch in heterogener Phase als Modell einer Sulfitoxidase zu etablieren. Einige Verbindungen lassen sich sowohl in der einen als auch in der anderen Phase synthetisieren, woraus ein direkter Vergleich gezogen werden kann.

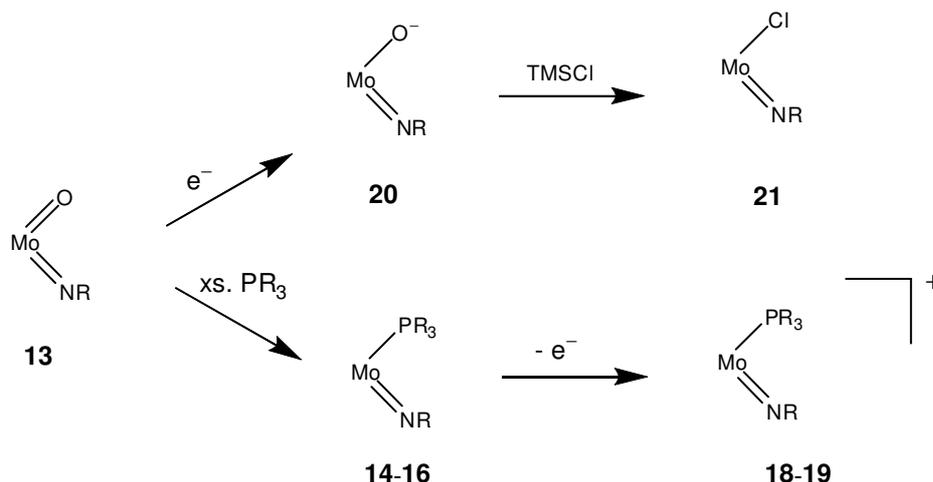
Durch Substitution eines der am Molybdän befindlichen Sauerstoffatome des Dioxido-Mo(VI)-Systems durch den sperrigen *tert*-Butylimidoliganden kann ein Imido-Oxido-Mo(VI)-Komplexsystem synthetisiert werden. Durch Nachempfinden aller Reaktionen aus dem ersten Teil der Arbeit über das Dioxido-Mo(VI)-System lassen sich die Reaktivitäten der beiden Systeme (Schema 4.14 und Schema 4.15) vergleichen. Dabei gibt es Gemeinsamkeiten, jedoch auch Unterschiede:



Schema 4.14: Überblick über die Reaktivität der Dioxido-Mo(VI)-Spezies **1**.

Der OAT der beiden Mo(VI)-Komplexe **1** und **13** auf die Phosphane $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 1 \dots 3$) resultiert bei beiden Systemen in den entsprechenden Phosphan-Mo(IV)-Spezies, beim

Dioxido-Mo(VI)-System geschieht dies jedoch über den Umweg einer zweikernigen, sauerstoffverbrückten Spezies, deren Bildung beim Imido-System durch den Platzbedarf des Imidoliganden verhindert wird.



Schema 4.15: Überblick über die Reaktivität der Imido-Oxido-Mo(VI)-Spezies **13**.

Bei der Ein-Elektronen-Oxidation der Mo(IV)-Spezies kommt es in allen Fällen zur Bildung der Phosphan-Mo(V)-Spezies, wobei sich die Reaktivitäten zwischen den Systemen stark unterscheiden. Beim Imido-System verfügen die Phosphan-Imido-Mo(V)-Spezies über eine gewisse Stabilität, was einen Nachweis mittels EPR- und Massenspektrometrie erlaubt. Die Phosphan-Oxido-Mo(V)-Spezies verfügen über eine äußerst labile Mo-P-Bindung. Die EPR-Spektren zeigen in allen Fällen die Bildung einer Oxido-Mo(V)-Spezies **9** an, die durch Dissoziation des Phosphans entsteht.

Bei der Ein-Elektronen-Reduktion der beiden Ausgangsverbindungen **1** und **13** mit Cobaltocen entsteht in beiden Fällen das entsprechende Mo(V)-Anion. Bei der weiteren Reaktion dieser Anionen mit Trimethylsilylchlorid sind die Produkte jedoch verschieden. Beim Dioxido-System wird eines der beiden Sauerstoffatome am Molybdän silyliert (**11**), dagegen ist das Produkt beim Imido-System die Chloro-Imido-Mo(V)-Spezies **21**.

Alle beschriebenen Unterschiede zwischen den Komplexsystemen haben ihre Unterschiede im Platzbedarf und in den elektronischen Eigenschaften der beteiligten Liganden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nur das immobilisierte Dioxido-Mo(VI)-System ein funktionales biomimetisches Modell für molybdänhaltige Oxotransferasen darstellt. Durch die Bildung des zweikernigen sauerstoffverbrückten Komplexes **2** ist beim homogenen Dioxido-Mo(VI)-System ebenso keine Katalyse möglich wie beim Imido-Oxido-Mo(VI)-System durch die Hydrolyseempfindlichkeit des Imidoliganden, obwohl dieser durch die sterische Abschirmung in der Lage ist, die Bildung zweikerniger Komplexe zu verhindern.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik und Geräte

Apparaturen: Alle Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen bzw. Schlenkrohren unter gereinigter und getrockneter Schutzgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff) durchgeführt (H₂O-Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Firma Merck, O₂-Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Dazu wurden alle verwendeten Glasgeräte mehrmals sekuriert.

Lösungsmittel: Alle Reaktionen wurden in frisch absolutierten, destillierten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. THF wurde über Kalium getrocknet, Diethylether und Petrolether über Calciumhydrid, Acetonitril über Molekularsieb und DMF über P₂O₅.

IR-Spektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem FT-IR Gerät Merlin Excalibur FT3000 der Firma Biorad. Für die Spektren wurden Cäsiumiodid-Presslinge verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie: Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit Hilfe eines UV/Vis/NIR Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin-Elmer. Bei der Aufnahme kamen 0.2 cm oder 1.0 cm Zellen (Typ Hellma 110 Suprasil) zum Einsatz. Für die Messung empfindlicher Substanzen wurde eine speziell angefertigte verschließbare 1.0 cm Küvette verwendet.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden auf einem NMR-Spektrometer Avance DPX 200 der Firma Bruker bei 200.15 MHz, einem Avance II 400 der Firma Bruker bei 399.89 MHz bzw. einem Avance III 600 der Firma Bruker bei 600.13 MHz vermessen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen (δ) sind bezogen auf das Lösungsmittel als interner Standard (D₈-THF (¹H: δ = 1.73 bzw. 3.58 ppm, ¹³C: δ = 25.6 bzw. 67.7 ppm)

bzw. zum externen Standard 85% H₃PO₄ (³¹P: $\delta = 0$ ppm) und flüssigem Ammoniak (¹⁵N: $\delta = 0$ ppm). Die CP-MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Avance 400 der Firma Bruker unter Verwendung eines 4 mm MAS Probenkopfes vermessen.

Die Heterokernspektren sind ¹H-entkoppelt und, wenn nicht anders vermerkt, bei T = 30°C aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-Korrelations-Spektren.

Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett; d = Dublett; dvd = Dublett vom Dublett, , t = Triplett; q = Quartett, m = Multipllett; bs = breites Signal.

EPR-Spektroskopie: Die EPR-Spektren wurden an einem X-Band Spektrometer ELEXSYS E500 der Firma Bruker vermessen. Das Programm Xsophe, in der Version 1.0.2 β , wurde für die Simulation der Spektren herangezogen.

Folgende Parameter wurden zur Simulation der Spektren verwendet:

Isotrope Spektren: - CW-Experiment, isotrope Spektren, 4096 Punkte, Superhyperfein-Berechnungsmethode: senkrecht, Linienbreitenmodell: Lorentz-Typ für isotrope Flüssigkeiten, natürliche Isotopenverteilung für Molybdän, Wasserstoff, Phosphor und Stickstoff.

Anisotrope Spektren: CW-Experiment, Pulver-Matrix-Diagonalisation, g-Matrix ohne Euler-Winkel, 4096 Punkte, Superhyperfein-Berechnungsmethode: Matrix-Diagonalisation, Linienbreitenmodell: Gauss-Typ mit Winkelabhängigkeit von g, natürliche Isotopenverteilung für Wasserstoff, Phosphor und Stickstoff, Molybdänisotope mit $I = 0$, orthorhombische Symmetrie.

Versuche zur Simulation der anisotropen Kopplungskonstanten für ^{95,97}Mo wurden nicht unternommen.

Massenspektrometrie: Die Aufnahme der EI und FAB Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 8400 Spektrometer, die der LIFDI Massenspektren an einem JEOL JMS-700 und die der ESI Massenspektren an einem Finnigan TSQ 700 triple-quadrupole Spektrometer.

Einzelne Peaks in den Massenspektren wurden mit dem Isotope Pattern Calculator v4.0 simuliert. Die Originalpeaks und die Simulationen wurden übereinandergelegt, wobei beide jeweils die gleiche Legende besitzen.

Cyclovoltammetrie: Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einem ausgeheizten und mit Inertgas gefüllten „Universal Mess- und Titriergefäß“ und einer GC-Elektrode RDE 628 der Firma Metrohm, einem Princeton Applied Research Potentiostat Model 273 und einer Platinelektrode durchgeführt. Als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Als Leitsalz fand $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ in einer Konzentration von 0.1 M Verwendung. Die Substratkonzentration betrug, soweit nicht anders vermerkt, 1 mM. Alle Potentiale sind gegen SCE (externer Standard: Ferrocen) angegeben.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium der Universität Heidelberg unter Verwendung eines Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Festphasensynthesen: Hierzu wurden Rundkolben mit Hahn und angefügter Glasfritte verwendet. Dadurch konnte das verwendete Polymer mit den jeweiligen Reagenzien versetzt bzw. diese abfiltriert werden, ohne dass das Harz mit der umgebenden Atmosphäre in Berührung kam.

DFT-Rechnungen: Die DFT-Modellierungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von Prof. Dr. K. Heinze unter Verwendung von Gaussian 03/DFT^[182] durchgeführt und vom Autor ausgewertet. Das Funktional B3LYP unter Verwendung des LANL2DZ Basissatzes einschließlich Polarisationsfunktionen für O ($\zeta = 1.154$), P ($\zeta = 0.340$) und S ($\zeta = 0.421$) wurden für die Rechnungen benutzt. Alle angegebenen Energien schließen die Nullpunktenergie (ZPE) und thermische Korrekturen ein.

Reagenzien:

<i>p</i> -Aminophenol	FLUKA
Brompolystyren/2% DVB	Advanced Chemtech
Pyridin-2-carbaldehyd	FLUKA
Natriummolybdat	FLUKA
Trimethylsilylchlorid	ALDRICH
<i>p</i> -Anisidin	FLUKA
Triethylamin	FLUKA
<i>n</i> -BuLi	FLUKA
Cl ₂ Si(<i>i</i> Pr) ₂	FLUKA
NEt(<i>i</i> Pr) ₂	FLUKA
DMAP	FLUKA
⁹⁵ MoO ₃ (⁹⁵ Mo, 99.63%)	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
<i>tert</i> -Butylamin	FLUKA
P ₁ - <i>t</i> Bu	FLUKA
P ₅ -F	FLUKA
H ₂ ¹⁸ O	Aldrich
PMe ₃ (1 M-Lsg. in THF)	FLUKA
PMe ₂ Ph	Aldrich
PMePh ₂	Aldrich
PPh ₃	FLUKA

5.2 Synthese der Oxidations- und Reduktionsmittel

5.2.1 Synthese von Ferroceniumhexafluorophosphat^[192]

Ansatz:	Ferrocen	3 g	16.1 mmol
	NH ₄ PF ₆	10.5 g	64.5 mmol

Durchführung: Ferrocen wird in konzentrierter Schwefelsäure (100 mL) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung vorsichtig auf Eiswasser (200 mL) gegeben und mit einer wässrigen Lösung des NH₄PF₆ versetzt. Das ausgefallene Ferroceniumhexafluorophosphat wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen und danach im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.8 g (14.5 mmol, 90%).

Habitus: blaues Pulver.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3091 (C–H, w), 1419 (C=C, w), 1107 (C=C, w), 1060 (w), 1004 (w), 837 ([PF₆]⁻, vs), 563 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] = 621.

5.2.2 Synthese von 1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat^[193]

Ansatz:	1,1'-Diacetylferrocen	4.5 g	16.7 mmol
	AgBF ₄	3.2 g	16.7 mmol

Durchführung: 1,1'-Diacetylferrocen und AgBF₄ werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Diethylether (200 mL) gelöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Nun wird SO₂ (300 mL) bei -60 bis -80 °C auf den 1/1-Komplex aus 1,1'-Diacetylferrocen und AgBF₄ kondensiert und diese Reaktionsmischung bei -20 °C 3h gerührt. Danach wird ausgefallenes Silber über eine Fritte mit Kieselgur abfiltriert. Das Lösungsmittel wird zum Großteil im Schutzgasstrom und anschliessend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 5.05 g (14.2 mmol, 85%).

Habitus: blaues Pulver.

MS (EI): *m/z* (%): 270 [M]⁺, 255 [M - CH₃]⁺, 227 [M - C₂H₃O]⁺, 199 [M - C₃H₃O₂]⁺, 163 [M - C₇H₇O]⁺, 119 [C₅H₄Fe]⁺.

5.2.3 Synthese von Cobaltocen^[194]

Ansatz:	CoCl ₂	2.5 g	19.3 mmol
	Natrium	1.1 g	48.1 mmol
	Cyclopentadien	3.7 mL	45.0 mmol

Durchführung: Natrium (Stücke) wird in einem Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt, in THF (75 mL) suspendiert und unter Eiskühlung mit Cyclopentadien versetzt. Nach 2 h Gasentwicklung wird die nun leicht rosa gefärbte Reaktionslösung über eine Kanüle in ein zweites Schlenkrohr, in dem sich in THF suspendiertes CoCl₂ befindet, überführt. Diese Reaktionsmischung wird nun 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt sublimiert.

Ausbeute: 2.0 g (10.6 mmol, 55%).

Habitus: violett-schwarzer, kristalliner Feststoff.

5.3 Synthese der Liganden

5.3.1 Synthese von 4-[1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-amino]-phenol^[175] (HO–N∩N′)

Ansatz:	Pyrrol-2-carbaldehyd	4.0 g	42 mmol
	<i>p</i> -Aminophenol	4.6 g	42.15 mmol

Durchführung: Pyrrol-2-carbaldehyd und *p*-Aminophenol werden in 100 mL Essigsäureethylester gelöst. Zu diesem Gemisch werden noch 3 g Magnesiumsulfat gegeben und dann wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Magnesiumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 7.0 g (37.8 mmol, 90%).

Habitus: gelbes Pulver.

¹H-NMR(D₈-THF, 200.13 MHz): δ [ppm] = 11.7 (bs, 1H, OH), 8.26 (s, 1H, H⁷), 8.0 (bs, 1H, NH), 7.08 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H^{2,6}), 6.91 (d, 1H, H¹¹), 6.75 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H^{3,5}), 6.54 (d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, H⁹), 6.17 (dvd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J = 2.7 Hz, 1H, H¹⁰).

¹³C-NMR(D₈-THF, 50.32 MHz): δ [ppm] = 156.0 (C⁴), 147.3 (C⁷), 144.7 (C¹), 131.9 (C⁸), 122.3 (C¹¹), 121.8 (C^{2,6}), 115.7 (C^{3,5}), 115.0 (C⁹), 109.4 (C¹⁰).

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3392 (N–H, w), 2685 (OH, w) 1619 (C=N, m), 1605 (C=C, aromatisch, m).

MS (EI) (*m/z* (%)): 185 [M–H]⁺ (100).

CHN-Analyse: ber. C: 70.95 H: 5.42 N: 15.04, gef. C: 70.88 H: 5.45 N: 14.81.

5.3.2 Synthese von (1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-(4-methoxyphenyl)-amin^[175] (CH₃O–N∩N´)

Ansatz:

Pyrrol-2-carbaldehyd	4 g	42 mmol
<i>p</i> -Anisidin	5.18 g	42.1 mmol

Durchführung: Pyrrol-2-carbaldehyd und *p*-Anisidin werden in 100 mL Essigsäureethylester gelöst. Zu diesem Gemisch werden noch 3 g Magnesiumsulfat gegeben und dann wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Magnesiumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 6.99 g (34.9 mmol, 83%).

Habitus: hellbraunes Pulver.

¹H-NMR (D₆-DMSO, 200.13 MHz): δ [ppm] = 11.65 (br, 1H, NH), 8.30 (s, 1H, H⁷), 7.17 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H, H^{2,6}), 6.99 (m, 1H, H¹¹), 6.94 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H, H^{3,5}), 6.67 (d, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, H⁹), 6.28 (dvd, ³J_{HH} = 2.7 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1H, H¹⁰), 3.82 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (D₆-DMSO, 50.32 MHz): δ [ppm] = 157.9 (s, C⁷), 149.6 (s, C⁴), 145.9 (s, C¹), 131.6 (s, C⁸), 124.2 (s, C¹¹), 122.6 (s, C^{2,6}), 115.3 (s, C^{3,5}), 116.5 (s, C⁹), 110.4 (s, C¹⁰), 2.7 (s, OCH₃).

MS (EI) *m/z* (%): 201 [M]⁺ (100), 185 [M – CH₃]⁺ (16).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3262 (N–H, w), 2835 (O–CH₃), 1624 (C=N, m), 1605 (C=C, aromatisch, m).

Smp. : 96.6 ° C.

CHN-Analyse: ber. C: 71.98 H: 6.04 N: 13.99 gef. C: 71.74 H: 6.00 N: 13.90.

5.3.3 Synthese von (1H-Pyrrol-2-ylmethylen)-(4-trimethylsiloxyphenyl)-amin^[175] (TMSO–N∩N′)

Ansatz:	Ligand HO–N∩N′	2.51 g	13.5 mmol
	TMS-Cl	1.9 mL	18.2 mmol

Durchführung: HO–N∩N′ wird in THF (40 mL) gelöst und es wird Triethylamin (1.9 mL, 25.9 mmol) zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und unter Kühlung wird Trimethylsilylchlorid hinzugegeben. Danach wurde 1 h bei 0 °C und dann weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Rückstand wird in 60 mL Diethylether aufgenommen. Nun wird vom entstandenen Ammoniumchlorid abfiltriert und dem Filtrat im Vakuum das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 3.2 g (12.3 mmol, 91%).

Habitus: hellgelber Feststoff.

¹H-NMR (D₆-DMSO, 200.13 MHz): δ [ppm] = 11.7 (bs, 1H, NH), 8.36 (s, 1H, H⁷), 7.17 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, H^{2,6}), 7.06 (s, 1H, H¹¹), 6.88 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H, H^{3,5}), 6.73 (d, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 1H, H⁹), 6.23 (dvd, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J = 2.7 Hz, 1H, H¹⁰), 0.27 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (D₆-DMSO, 50.32 MHz): δ [ppm] = 156.0 (s, C⁷), 150.0 (s, C⁴), 148.7 (s, C¹), 122.7 (s, C¹¹), 122.6 (s, C^{2,6}), 121.8 (s, C^{2,6}), 121.2 (s, C^{3,5}), 116.7 (s, C⁹), 110.7 (s, C¹⁰), 2.7 (s, CH₃).

MS (EI) *m/z* (%): 258 [M,100]⁺, 257 [M – H, 95]⁺.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3214 (N–H, w), 1624 (C=N, m), 1602 (C=C, aromatisch, m).

Smp. : 53.4° C.

CHN-Analyse: ber. C: 65.08 H: 7.02 N: 10.84 gef. C: 64.64 H: 7.15 N: 10.67.

5.4 Synthese der Molybdän(VI)-Vorstufen

5.4.1 Synthese von $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ ^[124]

Ansatz:	Na_2MoO_4	4.0 g	19.4 mmol
	TMS-Cl	9.8 mL	78 mmol

Durchführung: Fein gepulvertes Natriummolybdat (4 g, 19.4 mmol) wird in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) suspendiert. Anschließend wird über eine Spritze Trimethylsilylchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung 15 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, mit Petrolether 40/60 gewaschen und der erhaltene Rückstand mehrere Tage im Vakuum getrocknet.

Habitus: hellblauer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ [ppm]: 4.03 (s, 6H, dme- CH_3), 3.97 (s, 4H, dme- CH_2).

5.4.2 Synthese von $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]_2(\text{dme})$ ^[139]

Ansatz:	Na_2MoO_4	2.0 g	10.1 mmol
	2,6-Diisopropylanilin	3.82 mL	20.2 mmol
	TMSCl	10.9 mL	85.9 mmol

Durchführung: Fein gepulvertes Natriummolybdat wird in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) suspendiert. Anschließend wird über eine Spritze 2,6-Diisopropylanilin, Triethylamin (5.64 mL, 40.4 mmol) und langsam eine Lösung von Trimethylsilylchlorid in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun 12 h bei 70 °C gerührt, abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Die Kristallisation erfolgte aus 1,2-Dimethoxyethan.

Habitus: roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ [ppm]: 7.06 (m, C_6H_3), 3.99 (s, 4H, dme- CH_2), 3.87 (m, 4H, *i*Pr- CH), 3.85 (s, 6H, dme- CH_3), 1.08 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 24H, Isopropyl- CH_3).

5.4.3 Synthese von $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{dme})$ ^[140]

Ansatz:	Na_2MoO_4	4.0 g	19.4 mmol
	<i>tert</i> -Butylamin	4.1 ml	38.8 mmol
	TMSCl	20.9 mL	164.9 mmol

Durchführung: Fein gepulvertes Natriummolybdat wird in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) suspendiert. Anschließend wird über eine Spritze *tert*-Butylamin, Triethylamin (11 mL, 78.9 mmol) und langsam eine Lösung von Trimethylsilylchlorid in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun 15 h bei 65 °C gerührt, abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt.

Habitus: hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ [ppm]: 1.53 (s, 18H, *t*Bu- CH_3), 3.78 (s, 6H, dme- CH_3), 3.85 (s, 4H, dme- CH_2).

5.4.4 Synthese von $\text{MoCl}_2[\text{N-[2,6-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3]\text{O}(\text{dme})$ ^[139]

Ansatz:	$\text{MoCl}_2(\text{N-2,6-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)_2(\text{dme})$	2.03 g	3.25 mmol
	$\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$	0.94 g	3.25 mmol

Durchführung: $\text{MoCl}_2[\text{N-(2,6-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]_2(\text{dme})$ und $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ werden in 1,2-Dimethoxyethan (80 mL) gelöst und 10 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Habitus: brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ [ppm] = 7.06 (m, C_6H_3), 4.26 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *i*Pr-CH), 4.00 (s, 6H, dme-CH₃), 3.97 (s, 4H, dme-CH₂), 1.38 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, *i*Pr-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 519 (20) $[\text{M}]^+$, 484 (10) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 443 (5) $[\text{M} - \text{Cl}_2]^+$.

5.4.5 Synthese von $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ ^[136]

Ansatz:	$\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{dme})$ 1.30 g	3.25 mmol
	$\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ 0.94 g	3.25 mmol

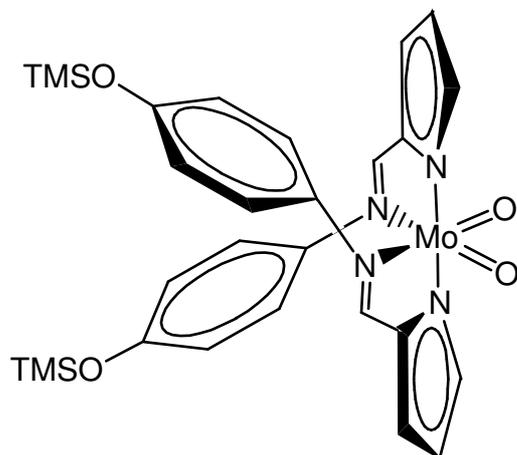
Durchführung: $\text{MoCl}_2(\text{N-}t\text{Bu})_2(\text{dme})$ und $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ werden in 1,2-Dimethoxyethan (80 mL) gelöst und 6 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Habitus: hellgrüner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ [ppm] = 1.62 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), 3.83 (m, 10H, dme).

5.5 Komplexsynthesen

5.5.1 Synthese der Verbindung 1



Ansatz:	TMSO-N \cap N'	1.67 g	6.50 mmol
	MoCl ₂ O ₂ (dme)	0.94 g	3.24 mmol

Durchführung: TMSO-N \cap N' wird in THF (60 mL) gelöst, anschließend mit Triethylamin (1.8 mL, 13 mmol) versetzt und 30 min gerührt. Nun wird diese Mischung mit einer Kanüle zu einer Suspension von MoCl₂O₂(dme) in 50 mL THF gegeben. Anschließend wird 1h bei Raumtemperatur und 2h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rote Reaktionsmischung über eine Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Diethylether umkristallisiert.

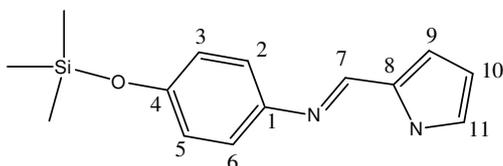
Summenformel: C₂₈H₃₄MoN₄O₄Si₂ (642.71).

Ausbeute: 1.35 g (2.1 mmol, 65 %).

Habitus: roter, kristalliner Feststoff.

UV/Vis (THF): λ_{\max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 303 (43260), 440 (6130).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, **600.13 MHz):** δ = 7.93 (s, 1H, \mathbf{H}^7), 7.25 (br, s, 1H, \mathbf{H}^{11}), 6.97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $\mathbf{H}^{2,6}$), 6.60 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $\mathbf{H}^{3,5}$), 6.38 (dvd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, \mathbf{H}^9), 6.11 (dvd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 2.3 Hz, \mathbf{H}^{10}), 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, **100.55 MHz):** δ [ppm] = 158.6 (s, \mathbf{C}^7), 154.6 (s, \mathbf{C}^4), 144.0 (s, \mathbf{C}^1), 143.9 (s, \mathbf{C}^{11}), 140.2 (s, \mathbf{C}^8), 123.8 (s, $\mathbf{C}^{2,6}$), 120.9 (s, $\mathbf{C}^{3,5}$), 119.9 (s, \mathbf{C}^9), 115.3 (s, \mathbf{C}^{10}), 0.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, **60.81 MHz):** δ [ppm] = 250.8 (s, N-imino), 217.4 (s, N-pyrrolat).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 1605 (C=N, m), 1585 (C=C, aromatisch, s), 1526 (m), 1495 (C-O, m), 1253 (vs, C-O), 930 (Mo=O, m), 902 (Mo=O, m).

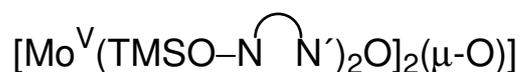
MS (EI): m/z (%) = 644 (98) $[\text{M}]^+$, 387 (11) $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OSi}]^+$, 257 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OSi}]^+$.

HR-MS (EI): ber. für ^{100}Mo 646.1193, gef. 646.1239, ber. für ^{98}Mo 644.1173, gef. 644.1210, ber. für ^{97}Mo 643.1179, gef. 643.1246, ber. für ^{96}Mo 642.1165, gef. 642.1212, ber. für ^{95}Mo 641.1177, gef. 641.1214, ber. für ^{94}Mo 640.1169, gef. 640.1218, ber. für ^{92}Mo 638.1187, gef. 638.1227.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Si}_2$ (642.7) C 52.33, H 5.33, N 8.72 gef. C 52.55, H 5.40, N 8.74.

CV (in THF, vs. SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{\text{p,Red}}(1) = -1.09$ V (irr.), $E_{\text{p,Red}}(2) = -1.36$ V (irr.), $E_{\text{p,Ox}}(1) = -1.10$ V (irr.), $E_{\text{p,Ox}}(2) = +0.12$ V (irr.).

5.5.2 Synthese der Verbindung 2



Ansatz:	1	0.643 g	1 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	0.6 mL	0.6 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (20 mL) gelöst und mit Trimethylphosphan (1 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 h bei 60 °C gerührt. Dabei verändert sich die Farbe von rot zu violett. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Summenformel: C₅₆H₆₈Mo₂N₈O₇Si₄ (1269.41).

Ausbeute: 0.6 g (0.48 mmol, 95%).

Habitus: violetter, pulverförmiger Feststoff.

UV/Vis(THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 300 (66645), 467 (19170), 548 (11150).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.90 (s, 1H, **H**⁷), 7.77 (m, 1H, **H**⁷), 7.68 (pt, 1H, **H**¹¹), 7.16 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{2,6}), 7.02 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{2,6}), 6.62 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{3,5}), 6.59 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{3,5}), 6.46 (dvd, ³J_{HH} = 3.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, **H**⁹), 6.40 (dvd, 1H, ³J_{HH} = 3.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, **H**⁹), 6.35 (dvd, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1.9 Hz, 1H, **H**¹⁰), 6.11 (pt, 1H, **H**¹¹), 5.83 (dvd, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 2.1 Hz, 1H, **H**¹⁰), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃¹), 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃²).

¹³C{¹H}-NMR (D₈-THF, 150.90 MHz): δ [ppm] = 159.6 (s, **C**⁷), 157.4 (s, **C**⁷), 154.4 (s, **C**⁴), 154.0 (s, **C**⁴), 147.6 (s, **C**¹¹), 144.8 (s, **C**¹), 144.4 (s, **C**¹), 141.2 (s, **C**⁸), 140.2 (s, **C**¹¹), 138.4 (s, **C**⁸), 124.4 (s, **C**^{2,6}), 124.0 (s, **C**^{2,6}), 121.8 (s, **C**⁹), 120.8 (s, **C**^{3,5}), 120.6 (s, **C**^{3,5}), 119.6 (s, **C**⁹), 116.1 (s, **C**¹⁰), 115.5 (s, **C**¹⁰), 0.55 (s, Si(CH₃)₃¹), 0.50 (s, Si(CH₃)₃²).

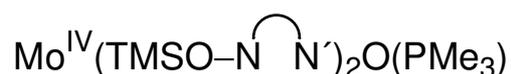
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 60.81 MHz): δ [ppm] = 249.7 (s, N'-imino), 228.0 (s, N-imino), 227.7 (s, N-pyrrolat), 212.4 (s, N'-pyrrolat).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2961 (w), 1604 (C=N, m), 1581 (C=C, aromatisch, s), 1509 (s), 1493 (vs), 1253 (s, C-O), 959 (Mo=O, m).

MS (FAB): m/z (%) = 1268 (3) $[\text{M}]^+$, 1011 (2) $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OSi}]^+$, 628 (72) $[\text{M} - \text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Si}_2]^+$.

HR-MS (FAB): ber. für $^{98}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$ 1272.2396, gef. 1272.2418, ber. für $^{96}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$ 1270.2389, gef. 1270.2380, ber. für $^{96}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ 1268.2414, gef. 1268.2393.

5.5.3 Synthese der Verbindung 3



Ansatz:	1	0.643 g	1 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	2.0 mL	2.0 mmol

Durchführung: Komplex **1** (0.643 g, 1 mmol) wird in THF (20 mL) gelöst und mit Trimethylphosphan (1 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 50 °C gerührt. Dabei verändert sich die Farbe von rot (**1**) über violett (**2**) zu grün (**3**). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

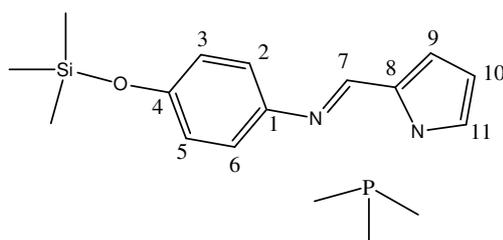
Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{MoN}_4\text{O}_3\text{PSi}_2$ (702.78).

Ausbeute: 0.562 g (0.8 mmol, 80%).

Habitus: hellbrauner, pulverförmiger Feststoff.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 294 (26090), 345 (27970), 410 (sh, 9060), 478 (sh, 3170), 629 (1050).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.98 (d, 1H, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, H^7), 7.61 (br, s, 1H, H^{11}), 7.50 (br, s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 7.22 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{H}^{2',6'}$), 7.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, H^9), 6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{H}^{3',5'}$), 6.57 (pd, 4H, $\text{H}^{2,6,3,5}$), 6.49 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1.9 Hz, 1H, H^{10}), 6.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1H, $\text{H}^{9'}$), 5.80 (br, s, 1H, $\text{H}^{11'}$), 5.78 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1.7 Hz, 1H, $\text{H}^{10'}$), 1.29 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 0.29 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$), 0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$): δ [ppm] = 158.4 (s, C^7), 154.3 (s, $\text{C}^{4'}$), 154.2 (s, C^4), 151.0 (s, $\text{C}^{7'}$), 148.6 (s, $\text{C}^{1'}$), 147.8 (s, C^{11}), 147.7 (s, C^1), 145.0 (s, C^8), 141.3 (s, $\text{C}^{8'}$), 138.4 (s, $\text{C}^{11'}$), 125.4 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 124.5 (s, $\text{C}^{2,6}$), 120.7 (s, $\text{C}^{3,5}$), 120.3 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 119.3 (s, C^9), 115.6 (s, $\text{C}^{9'}$), 115.0 (s, C^{10}), 113.6 (s, $\text{C}^{10'}$), 16.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 0.62 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$), 0.56 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 161.88 MHz): δ [ppm] = 2.4 (s).

^{31}P -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 161.88 MHz): δ [ppm] = 2.4 (m, $^2J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 60.81 MHz): δ [ppm] = 238.1 (s, N' -imino), 237.7 (s, N -imino), 232.4 (s, N' -pyrrolat), 219.6 (s, N -pyrrolat).

CV (in THF, vs. SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_p(1) = +0.42$ V, $E_p(2) = -0.24$ V.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (w), 2914 (w), 1605 (C=N, m), 1572 (C=C, aromatisch, s), 1509 (vs), 1264 (vs, C-O), 1255 (vs, C-O), 954 (Mo=O, m).

LIFDI-MS : m/z (%) = 704 (100) $[\text{M}]^+$, 627 (30) $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$.

Verunreinigungen: Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Resonanzsignal zu sehen, das dem Trimethylphosphanoxid zugeordnet werden kann.

^1H -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 600.13 MHz): δ [ppm] = 1.35 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).

5.5.4 Synthese der Verbindung 4



Ansatz:	1	0.643 g	1 mmol
	Dimethylphenylphosphan	0.31 mL	2.2 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (20 mL) gelöst und mit Dimethylphenylphosphan versetzt. Die Reaktionsmischung wird nun 10 h bei 60 °C gerührt. Dabei veränderte sich die Farbe von rot (**1**) über violett (**2**) zu grün (**4**). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

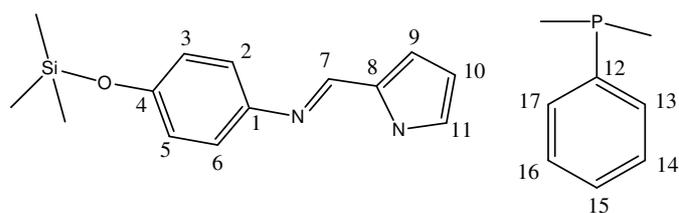
Summenformel: C₃₆H₄₅MoN₄O₃PSi₂ (764.9).

Ausbeute: 0.535 g (0.7 mmol, 70%).

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2962 (w), 2912 (w), 1605 (C=N, m), 1572 (C=C, aromatisch, s), 1506 (vs), 1265 (vs, C–O), 1254 (vs, C–O), 933 (Mo=O, m).

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 330 (19230), 408 (10705), 476 (5245).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 8.00 (d, 1H, ⁴J_{PH} = 2.9 Hz, **H**⁷), 7.67 (m, 2H, **H**^{13,17}), 7.43 (s, 1H, **H**^{7'}), 7.36 (m, 3H, **H**^{14,15,16}), 7.18 (m, 1H, **H**¹¹), 7.07 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{2',6'}), 6.98 (dvd, 1H, ³J_{HH} = 3.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, **H**⁹), 6.65 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{3',5'}), 6.62 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{2,6}), 6.57 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{3,5}), 6.35 (dvd, ³J_{HH} = 3.7 Hz, 1.9 Hz, 1H, **H**¹⁰), 6.34 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1H, **H**^{9'}), 5.83 (dvd, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1.7 Hz, 1H, **H**^{10'}), 5.82 (s, 1H, **H**^{11'}), 1.49 (d, 3H, ²J_{PH} = 8.2 Hz, PCH₃¹), 1.36 (d, 3H, ²J_{PH} = 8.2 Hz, PCH₃²), 0.26 (s, 9H, Si(CH₃)₃¹), 0.22 (s, 9H, Si(CH₃)₃²).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.5 (s, C^7), 154.3 (s, C^4), 154.2 (s, $\text{C}^{4'}$), 151.1 (s, $\text{C}^{7'}$), 148.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 147.9 (s, C^1), 147.5 (s, C^{11}), 145.2 (s, C^8), 141.4 (s, $\text{C}^{8'}$), 138.9 (s, $^1J_{\text{PC}} = 29.0$ Hz, C^{12}), 138.7 (s, $\text{C}^{11'}$), 132.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, $\text{C}^{13,17}$), 130.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, C^{15}), 129.4 (m, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, $\text{C}^{14,16}$), 125.3 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 124.6 (s, $\text{C}^{2,6}$), 120.8 (s, $\text{C}^{3,5}$), 120.1 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 119.3 (s, C^9), 115.6 (s, $\text{C}^{9'}$), 114.9 (s, C^{10}), 113.8 (s, $\text{C}^{10'}$), 15.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.5$ Hz, PCH_3^1), 14.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.6$ Hz, PCH_3^2), 0.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$), 0.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 161.89 MHz): δ [ppm] = 13.7 (s).

^{31}P -NMR (D_8 -THF, 161.89 MHz): δ [ppm] = 13.7 (m, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 60.81 MHz): δ [ppm] = 239.7 (s, N' -imino), 237.2 (s, N-imino), 232.7 (s, N' -pyrrolat), 221.1 (s, N-pyrrolat).

CV (in THF, vs. SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_p(1) = +0.47$ V (irr.), $E_p(2) = -0.18$ V (irr.).

LIFDI-MS: m/z (%) = 764 (100) $[\text{M}]^+$, 627 (30) $[\text{M} - \text{PPhMe}_2]^+$.

Verunreinigungen: Im ^1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen zu sehen, die dem Dimethylphenylphosphanoxid zugeordnet werden können.

^1H -NMR (D_8 -THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.75 (m, OPMe_2Ph , 4H, C_6H_5), 7.44 (m, OPMe_2Ph , 6H, C_6H_5), 1.58 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, 12H, $\text{OP}(\text{CH}_3)_2$).

5.5.5 Synthese der Verbindung 5



Ansatz:	1	0.643 g	1 mmol
	Methyldiphenylphosphan	0.47 mL	2.5 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (20 mL) gelöst und mit Methyldiphenylphosphan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 h bei 60 °C gerührt. Dabei verändert sich die Farbe von rot (**1**) über violett (**2**) zu grün (**5**). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Summenformel: C₄₁H₄₇MoN₄O₃PSi₂ (826.9).

Ausbeute: 0.496 g (0.6 mmol, 60%).

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2967 (w), 2905 (w), 1611 (C=N, m), 1571 (C=C, aromatisch, s), 1509 (vs), 1272 (vs, C-O), 881 (Mo=O, m).

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 329 (25950), 423 (5725), 466 (5560), 552 (3000).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 8.04 (bs, 1H, **H**⁷), 7.27 (**H**^{7'}, liegt unter den Resonanzen der aromatischen Protonen von Methyldiphenylphosphan), 7.07 (bs, 1H, **H**¹¹), 7.01 (bs, 1H, **H**⁹), 6.65 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{2,6}), 6.58 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{3,5}), 6.56 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{2',6'}), 6.43 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, **H**^{3',5'}), 6.38 (bs, 1H, **H**^{9'}), 6.32 (m, 1H, **H**¹⁰), 5.89 (m, 1H, **H**^{10'}), 5.86 (s, 1H, **H**^{11'}), 1.44 (d, 3H, ²J_{PH} = 7.8 Hz, PCH₃), 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃¹), 0.21 (s, 9H, Si(CH₃)₃²), die Protonen 13 bis 23 konnten wegen Signalüberlappungen in der Region $\delta = 7.0 - 7.4$ ppm nicht einzeln zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.6 (s, C^7), 154.4 (s, C^4), 153.9 (s, C^4), 151.1 (s, $\text{C}^{7'}$), 148.3 (s, $\text{C}^{1'}$), 148.1 (s, C^1), 147.4 (s, C^{11}), 145.3 (s, C^8), 141.2 (s, $\text{C}^{8'}$), 138.8 (s, $\text{C}^{11'}$), 125.1 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 124.6 (s, $\text{C}^{2,6}$), 120.8 (s, $\text{C}^{3,5}$), 119.7 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 119.2 (s, C^9), 115.4 (s, $\text{C}^{9'}$), 115.1 (s, C^{10}), 114.0 (s, $\text{C}^{10'}$), 13.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 25.5$ Hz, PCH_3^1), 0.62 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$), 0.56 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$), die Kohlenstoffatome 12 bis 23 konnten wegen Signalüberlappungen in der Region $\delta = 128 - 132$ ppm nicht einzeln zugeordnet werden.

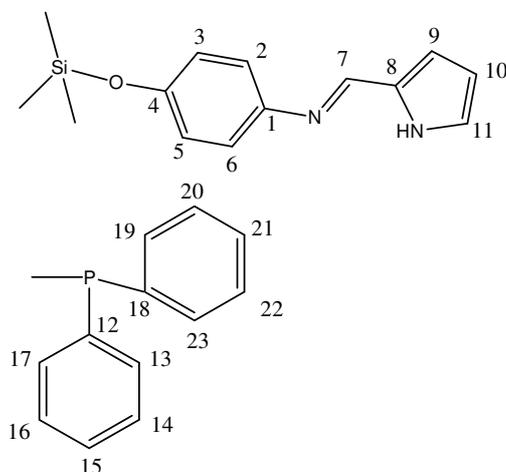
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 161.89 MHz): δ [ppm] = 29.9 (s).

^{31}P -NMR (D_8 -THF, 161.89 MHz): δ [ppm] = 29.9 (m).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 60.81 MHz): δ [ppm] = 241.4 (s, N' -imino), 238.6 (s, N-imino), 233.6 (s, N' -pyrrolat), 220.8 (s, N-pyrrolat).

LIFDI-MS: m/z (%) = 844 [$\text{M} + \text{O}$] $^+$, 827 (100) [M] $^+$, 627 (30) [$\text{M} - \text{PPh}_2\text{Me}$] $^+$.

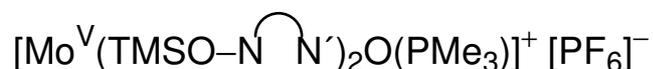
CV (in THF, vs. SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_p(1) = +0.49$ V (irr.), $E_p(2) = -0.17$ V (irr.).



Verunreinigungen: Im ^1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen zu sehen, die Methylphenylphosphan und Methylphenylphosphanoxid zugeordnet werden können.

^1H -NMR (D_8 -THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.78 (m, OPMePh_2 , C_6H_5), 7.45 – 7.23 (m, PMePh_2 , C_6H_5), 1.90 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, $\text{OP}(\text{CH}_3)$), 1.56 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)$).

5.5.6 Synthese der Verbindung 6



Ansatz:	3	0.1 g	0.14 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	0.047 g	0.14 mmol

Durchführung: Komplex **3** wird in THF (10 mL) gelöst und [Fe(Cp)₂][PF₆] (gelöst in 5 mL THF) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Summenformel: C₃₁H₄₃F₆MoN₄O₃P₂Si₂ (847.8).

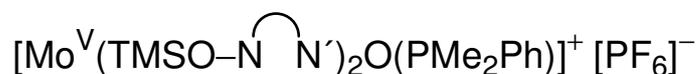
Ausbeute: 0.11 g (0.13 mmol, 92%).

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964 (w), 2908 (w), 1605 (C=N, m), 1571 (C=C, aromatisch, s), 1509 (vs), 1255 (vs, C–O), 841 (vs, [PF₆]⁻), die Mo=O-Schwingung konnte aufgrund der starken Absorption von [PF₆]⁻ nicht nachgewiesen werden.

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.946$.

MS (ESI positiv): m/z (%) = 703 (34) [M – H – PF₆]⁺, 719 (27) [C₃₁H₄₂MoN₄O₂PSi₂, M – H – PF₆ + O]⁺, 738 (59) [C₂₈H₃₄F₅MoN₄O₂PSi₂, M – O – PMe₃ – F]⁺, 779 (56) [C₃₄H₅₁MoN₄O₃P₂Si₂, M – H – PF₆ + PMe₃]⁺, 803 (26) [keine Zuordnung], 1147 (100) [keine Zuordnung], 1269 (29) [Komplex **2**]⁺, 1345 (22) [keine Zuordnung]⁺, 1361 (25) [C₅₆H₆₈F₄Mo₂N₈O₆PSi₄]⁺, 1458 (75) [C₅₉H₇₇F₆Mo₂N₈O₅P₂Si₄]⁺.

5.5.7 Synthese der Verbindung 7



Ansatz:	4	0.1 g	0.13 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	0.044 g	0.13 mmol

Durchführung: Komplex **4** wird in THF (10 mL) gelöst und [Fe(Cp)₂][PF₆] (gelöst in 5 mL THF) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Diethylether gewaschen.

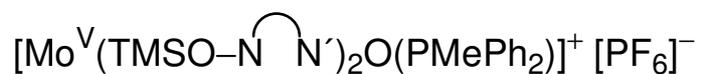
Summenformel: C₃₆H₄₅F₆MoN₄O₃P₂Si₂ (909.8).

Ausbeute: 0.1 g (0.11 mmol, 87%).

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.943$.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (w), 2914 (w), 1605 (C=N, m), 1571 (C=C, aromatisch, s), 1509 (vs), 1254 (vs, C–O), 844 (vs, [PF₆]⁻), die Mo=O-Schwingung konnte aufgrund der starken Absorption von [PF₆]⁻ nicht nachgewiesen werden.

5.5.8 Synthese der Verbindung 8



Ansatz:	5	0.1 g	0.12 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	0.04 g	0.12 mmol

Durchführung: Komplex **5** wird in THF (10 mL) gelöst und [Fe(Cp)₂][PF₆] (gelöst in 5 mL THF) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Summenformel: C₄₁H₄₇F₆MoN₄O₃P₂Si₂ (971.9).

Ausbeute: nicht bestimmt.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2971 (w), 2908 (w), 1601 (C=N, m), 1572 (C=C, aromatisch, s), 1513 (vs), 1264 (vs, C–O), 840 (vs, [PF₆]⁻), die Mo=O-Schwingung konnte aufgrund der starken Absorption von [PF₆]⁻ nicht nachgewiesen werden.

5.5.9 Synthese der Verbindung 9



Ansatz:	5	0.1 g	0.12 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	0.04 g	0.12 mmol

Durchführung: Eine Reaktionsmischung der Synthese der Verbindung **8** wird 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Summenformel: C₂₈H₃₄F₆MoN₄O₃PSi₂ (773.09).

Ausbeute: nicht bestimmt.

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9536$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.0 \text{ G}$, $g_1 = 1.9703$, $g_2 = 1.9503$, $g_3 = 1.9413$.

5.5.10 Synthese der Verbindung 10



Ansatz:	1	0.192 g	0.3 mmol
	Cobaltocen	0.056 g	0.3 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über ein Spritze langsam in THF (10 mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit THF gewaschen.

Summenformel: C₃₈H₄₄CoMoN₄O₄Si₂ (831.8).

Habitus: hellbraunes Pulver.

Ausbeute: 0.24 g (0.29 mmol, 96%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 1612 (C=N, m), 1580 (C=C, aromatisch, s), 1511 (C-O, m), 1414 (s, Cp-C-C), 1264 (C-O, vs), 1112 (Cp-C-H, s), 864 (Mo=O, m).

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9416$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 49.0$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9626$, $g_2 = 1.9445$, $g_3 = 1.9173$.

MS (EI): m/z (%) = 185.1 (100) [TMSO-N∩N' - TMS]⁺, 257.2 (55) [TMSO-N∩N']⁺, 717 (1) [M + Si(CH₃)₃]⁺.

5.5.11 Synthese der Verbindung 11



Ansatz:	1	0.2 g	0.31 mmol
	Cobaltocen	0.058 g	0.31 mmol
	Trimethylsilylchlorid	0.04 mL	0.31 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über ein Spritze langsam in THF (10mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird in 5 mL THF gelöstes Trimethylsilylchlorid langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschliessend wird das Rohprodukt mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Summenformel: C₃₁H₄₃MoN₄O₄Si₃ (715.9).

Habitus: gelbes Pulver.

Ausbeute: 0.166 g (0.23 mmol, 75%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 (w), 1603 (C=N, m), 1509 (C–O, m), 1439 (s), 1279 (C–O, vs), eine Mo–O-Schwingung kann nicht nachgewiesen werden..

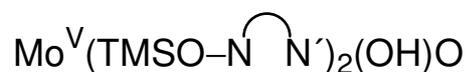
EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9536$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.0$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9703$, $g_2 = 1.9500$, $g_3 = 1.9375$.

MS (EI): m/z (%) = 717 (100) [M]⁺, 628 (25) [M – OSi(CH₃)₃]⁺.

HR-MS (EI): ber. für ¹⁰⁰Mo 719.1667, gef. 719.1557, ber. für ⁹⁸Mo 717.1646, gef. 717.1619, ber. für ⁹⁷Mo 716.1652, gef. 716.1619, ber. für ⁹⁶Mo 715.1639, gef. 715.1610, ber. für ⁹⁵Mo 714.1651, gef. 714.1583, ber. für ⁹⁴Mo 713.1643, gef. 713.1615, ber. für ⁹²Mo 711.1660, gef. 711.1617.

5.5.12 Synthese der Verbindung 12



Ansatz:	1	0.2 g	0.31 mmol
	Cobaltocen	0.058 g	0.31 mmol
	Trifluoressigsäure	0.1 mL	1.3 mmol

Durchführung: Komplex **1** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über eine Spritze langsam in THF (10 mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird in 5 mL THF gelöste Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Summenformel: C₃₆H₃₅MoN₄O₄Si₂ (643.7).

Habitus: dunkelgrünes Pulver.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Analytik: IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964 (w), 1617 (C=N, m), 1508 (C-O, m), eine Mo-O-Schwingung kann nicht nachgewiesen werden.

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9454$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 48.5$ G, $A_{\text{iso}}(^1\text{H}) = 13.8$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9644$, $g_2 = 1.9476$, $g_3 = 1.9345$.

5.5.13 Synthese der Verbindung 13



Ansatz:	Ligand $\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}'$	0.88 g	4.4 mmol
	$\text{MoCl}_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$	0.84 g	2.5 mmol
	Triethylamin	2.0 mL	14 mmol

Durchführung: $\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}'$ wird in THF (20 mL) gelöst, anschließend mit Triethylamin versetzt und 30 min gerührt. Nun wird diese Mischung mit einer Kanüle zu einer Suspension von $\text{MoCl}_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}(\text{dme})$ in 80 mL THF gegeben. Anschließend wird 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Reaktionsmischung über eine Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Diethylether umkristallisiert.

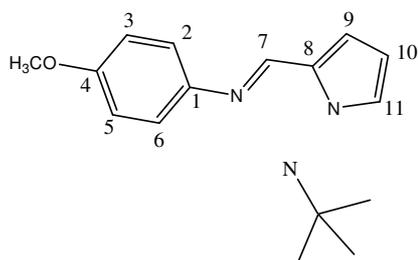
Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{MoN}_5\text{O}_3$ (581.52).

Ausbeute: 0.87 g (1.5 mmol, 60%).

Habitus: gelber, pulverförmiger Feststoff.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 295 (23770), 395 (9600).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.88 (s, 1H, \mathbf{H}^7), 7.74 (s, 1H, $\mathbf{H}^{7'}$), 7.29 (m, 1H, \mathbf{H}^{11}), 7.15 (m, 1H, $\mathbf{H}^{11'}$), 7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\mathbf{H}^{2,6}$), 6.75 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\mathbf{H}^{2',6'}$), 6.62 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\mathbf{H}^{3,5}$), 6.59 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\mathbf{H}^{3',5'}$), 6.40 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, $\mathbf{H}^{9'}$), 6.35 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, \mathbf{H}^9), 6.14 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 2.0 Hz, 1H, $\mathbf{H}^{10'}$), 6.10 (dvd, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 2.2 Hz, 1H, \mathbf{H}^{10}), 3.672 (s, 3H, OCH_3^1), 3.666 (s, 3H, OCH_3^2), 1.47 (s, 9H, $t\text{Bu-CH}_3$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 100.55 MHz): δ [ppm] = 159.0 (s, C^4), 158.7 (s, $\text{C}^{4'}$), 157.5 (s, $\text{C}^{7'}$), 156.4 (s, C^7), 144.3 (s, $\text{C}^{1'}$), 143.2 (s, C^1), 143.0 (s, C^{11}), 142.0 (s, $\text{C}^{11'}$), 141.0 (s, C^8), 139.2 (s, $\text{C}^{8'}$), 123.7 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 123.3 (s, $\text{C}^{2,6}$), 118.9 (s, C^9), 118.2 (s, $\text{C}^{9'}$), 114.5 (s, $\text{C}^{3,5}$), 114.4 (s, C^{10}), 114.34 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 114.28 (s, $\text{C}^{10'}$), 73.1 (s, *t*Bu-C), 55.74 (s, OCH_3^1), 55.73 (s, OCH_3^2), 30.3 (s, *t*Bu- CH_3).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 60.81 MHz): δ [ppm] = 480.3 (s, N-*t*Bu), 255.4 (s, N-imino), 245.4 (s, N'-imino), 215.8 (s, N-pyrrolat), 206.8 (s, N'-pyrrolat).

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2839 (O- CH_3 , w), 1610 (C=N, m), 1578 (C=C, aromatisch, s), 1500 (C-O, m), 1242 (vs, C-O), 897 (Mo=O, s), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

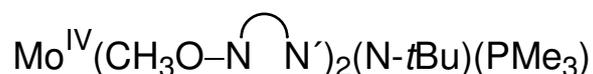
MS (EI): m/z (%) = 583 (80) $[\text{M}]^+$, 527 (26) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 512 (35) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$, 326 (20) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}]^+$, 312 (10) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}]^+$, 199 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]^+$.

HR-MS (EI): ber. für ^{100}Mo 585.1502, gef. 585.1463, ber. für ^{98}Mo 583.1481, gef. 583.1448, ber. für ^{97}Mo 582.1487, gef. 582.1497, ber. für ^{96}Mo 581.1474, gef. 581.1466, ber. für ^{95}Mo 580.1486, gef. 580.1483, ber. für ^{94}Mo 579.1478, gef. 579.1459, ber. für ^{92}Mo 577.1495, gef. 577.1441.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{MoN}_5\text{O}_3$ (581.5) C 57.83, H 5.37, N 12.04 gef. C 57.16, H 5.53, N 11.59

CV (in THF, vs. SCE, *n*Bu₄NPF₆): $E_{\text{p,Ox}}(1) = -1.44$ V (irr.), $E_{\text{p,Ox}}(2) = -0.85$ V (irr.), $E_{\text{p,Ox}}(3) = +0.17$ V (irr.), $E_{\text{p,Red}}(1) = -1.19$ V (irr.), $E_{\text{p,Red}}(2) = -1.84$ V (irr.).

5.5.14 Synthese der Verbindung 14



Ansatz:	13	0.324 g	0.56 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	5 mL	5 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (20 mL) gelöst und Trimethylphosphan (1 M in THF) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mehrere Male aus THF umkristallisiert.

Summenformel: C₃₁H₄₀MoN₅O₂P (641.6).

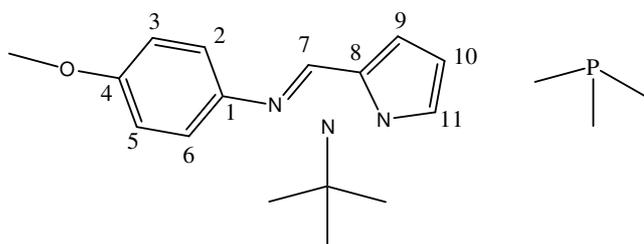
Ausbeute: 0.218 g (0.34 mmol, 60%).

LIFDI-MS: m/z (%) = 643 (100) [M]⁺.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 294 (24220), 335 (20650), 406 (sh, 7915), 540 (2490).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2837 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1576 (C=C, aromatisch, s), 1508 (C-O, m), 1245 (vs, C-O), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.82 (d, 1H, ⁴J_{PH} = 2.7 Hz, **H**⁷), 7.37 (br, s, 1H, **H**¹¹), 7.27 (br, s, 1H, **H**^{7'}), 7.02 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{2',6'}), 6.83 (d, 1H, ³J_{HH} = 3.6 Hz, **H**⁹), 6.74 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{3',5'}), 6.66 (pd, 4H, **H**^{2,6,3,5}), 6.30 (dvd, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 1.5 Hz, 1H, **H**¹⁰), 6.24 (d, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 1H, **H**^{9'}), 5.82 (dvd, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 1.5 Hz, 1H, **H**^{10'}), 5.68 (br, s, 1H, **H**^{11'}), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 1.23 (d, 9H, ³J_{PH} = 7.8 Hz, PCH₃), 1.04 (s, 9H, *t*Bu-CH₃).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.7 (s, $\text{C}^{4'}$), 158.6 (s, C^4), 158.3 (s, C^7), 149.6 (s, $\text{C}^{1'}$), 148.2 (s, C^1), 148.1 (s, $\text{C}^{7'}$), 145.7 (s, C^{11}), 145.3 (s, C^8), 142.5 (s, $\text{C}^{8'}$), 136.2 (s, $\text{C}^{11'}$), 125.4 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 124.6 (s, $\text{C}^{2,6}$), 117.5 (s, C^9), 114.5 (s, $\text{C}^{3,5}$), 114.0 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 113.8 (s, $\text{C}^{9'}$), 113.1 (s, C^{10}), 112.9 (s, $\text{C}^{10'}$), 69.2 (s, $t\text{Bu-C}$), 55.9 (s, OCH_3 '), 55.8 (s, OCH_3), 31.1 (s, $t\text{Bu-CH}_3$), 18.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 22.4$ Hz, PCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 242.93 MHz): δ [ppm] = 10.1 (s).

^{31}P - NMR($\text{D}_8\text{-THF}$, 242.93 MHz): δ = 10.1 (m, $^2J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz).

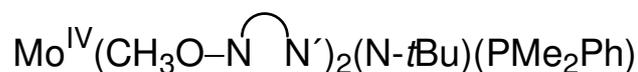
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 60.81 MHz): δ [ppm] = 375.4 (s, N- $t\text{Bu}$), 254.3 (s, N' -imino), 235.6 (s, N-imino), 232.0 (s, N' -pyrrolat), 213.0 (s, N-pyrrolat).

CV (in THF, vs. SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): $E_{\text{p,ox}}(1) = +0.04$ V (irr.), $E_{\text{p,ox}}(2) = +0.48$ V (irr.), $E_{\text{p,red}}(1) = +0.14$ V (irr.), $E_{\text{p,red}}(2) = -0.31$ V (irr.).

Verunreinigungen: Im ^1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen zu sehen, die dem Trimethylphosphanoxid zugeordnet werden können.

^1H -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 600.13 MHz): δ [ppm] = 1.35 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).

5.5.15 Synthese der Verbindung 15



Ansatz:	13	0.324 g	0.56 mmol
	Dimethyldiphenylphosphan	0.17 mL	1.2 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (20 mL) gelöst und Dimethyldiphenylphosphan wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mehrere Male aus THF umkristallisiert.

Summenformel: C₃₆H₄₂MoN₅O₂P (703.66).

Ausbeute: 0.177 g (0.25 mmol, 45%).

LIFDI-MS: m/z (%) = 705 (100) [M]⁺.

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2835 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1576 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1244 (vs, C-O), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 336 (25060), 409 (5800), 525 (1790).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.78 (**H**⁷, liegt unter den Resonanzen der aromatischen Protonen von Methylidiphenylphosphan), 7.32 (**H**¹¹, liegt unter den Resonanzen der aromatischen Protonen von Methylidiphenylphosphan), 7.10 (s, 1H, **H**^{7'}), 6.84 (d, 1H, ³J_{HH} = 3.7 Hz, **H**⁹), 6.67 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{3,5}), 6.63 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H, **H**^{2,6}), 6.57 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{3',5'}), 6.49 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{2',6'}), 6.31 (d, ³J_{HH} = 3.3 Hz, 1H, **H**^{9'}), 6.29 (dvd, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1.7 Hz, 1H, **H**¹⁰), 5.91 (dvd, ³J_{HH} = 3.3 Hz, 1.7 Hz, 1H, **H**^{10'}), 5.76 (br, s, 1H, **H**^{11'}), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃'), 1.67 (d, 3H, ²J_{PH} = 7.4 Hz, PCH₃¹), 1.34 (d, 3H, ²J_{PH} = 7.8 Hz, PCH₃²), 0.95 (s, 9H, *t*Bu-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (D₈-THF, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.59 (s, **C**^{4'}), 158.56 (s, **C**⁴), 158.5 (s, **C**⁷), 149.4 (s, **C**^{1'}), 148.3 (s, **C**^{7'}), 148.2 (s, **C**¹), 145.7 (s, **C**¹¹), 145.2 (s, **C**⁸), 142.6 (s,

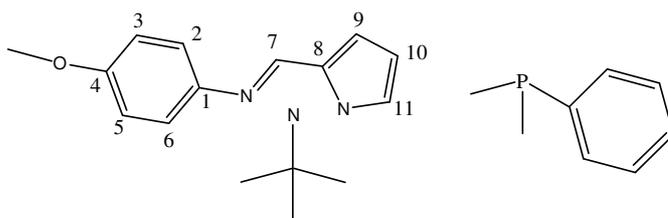
$C^{8'}$, 136.2 (s, $C^{11'}$), 125.1 (s, $C^{2',6'}$), 124.8 (s, $C^{2,6}$), 117.7 (s, C^9), 114.4 (s, $C^{3,5}$), 113.8 (s, C^9), 113.7 (s, $C^{3',5'}$), 113.2 (s, C^{10}), 113.1 (s, $C^{10'}$), 69.4 (s, *t*Bu-C), 55.8 (pd, OCH₃), 30.9 (s, *t*Bu-CH₃), 18.5 (d, $^1J_{PC} = 22.9$ Hz, PCH₃¹), 16.4 (d, $^1J_{PC} = 23.6$ Hz, PCH₃²).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (D₈-THF, 242.93 MHz): δ [ppm] = 22.5 (s).

^{31}P -NMR(D₈-THF, 242.93 MHz): δ [ppm] = 22.5 (m, $^2J_{PH} = 7.8$ Hz, $^4J_{PH} = 2.8$ Hz).

$^{15}N\{^1H\}$ -NMR (D₈-THF, 60.81 MHz): δ [ppm] = 377.6 (s, N-*t*Bu), 254.9 (s, N'-imino), 234.7 (s, N-imino), 232.6 (s, N'-pyrrolat), 212.1 (s, N-pyrrolat).

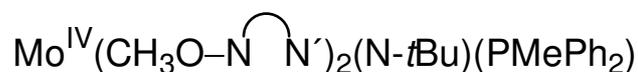
CV (in THF, vs. SCE, *n*Bu₄NPF₆): $E_{p,Ox}(1) = -0.05$ V (irr.), $E_{p,Ox}(2) = +0.25$ V (irr.), $E_{p,Ox}(3) = +0.54$ V (irr.), $E_{p,Red}(1) = +0.42$ V (irr.), $E_{p,Red}(2) = +0.13$ V (irr.), $E_{p,Red}(3) = -0.17$ (irr.).



Verunreinigungen: Im 1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen zu sehen, die dem Dimethylphenylphosphanoxid und Dimethylphenylphosphan zugeordnet werden können.

1H -NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.73 – 7.78 (m, OPMe₂Ph, C₆H₅), 7.43 - 7.45 (m, OPMe₂Ph und PMe₂Ph, C₆H₅), 1.57 (d, $^2J_{PH} = 13.2$ Hz, P(CH₃)₂), 1.23 (d, $^2J_{PH} = 3.2$ Hz, P(CH₃)₂).

5.5.16 Synthese der Verbindung 16



Ansatz:	13	0.324 g	0.56 mmol
	Methyldiphenylphosphan	0.22 mL	1.2 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (20 mL) gelöst und Methyldiphenylphosphan wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 72 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mehrere Male aus THF umkristallisiert.

Summenformel: C₄₁H₄₄MoN₅O₂P (765.73).

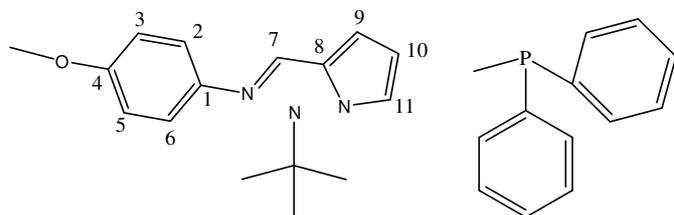
Ausbeute: 0.214 g (0.28 mmol, 50%).

LIFDI-MS: m/z (%) = 767 (100) [M]⁺.

IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2834 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1577 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1245 (vs, C-O), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 338 (27840), 408 (4760), 558 (1095).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.82 (d, 1H, ⁴J_{PH} = 2.7 Hz, **H**⁷), 7.11 (s, 1H, **H**⁷), 7.05 (bs, 1H, **H**¹¹), 6.83 (m, **H**⁹), 6.71 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{3,5}), 6.64 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{2,6}), 6.41 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{3',5'}), 6.36 (m, **H**^{9'}), 6.18 (m, **H**¹⁰), 6.09 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{2',6'}), 5.91 (dvd, 1H, **H**^{10'}), 5.66 (br, s, 1H, **H**^{11'}), 3.71 (s, 3H, OCH₃¹), 3.62 (s, 3H, OCH₃¹), 1.39 (d, 3H, ³J_{PH} = 7.2 Hz, PCH₃), 1.01 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), die aromatischen Protonen des koordinierten Methyldiphenylphosphans konnten nicht zugeordnet werden.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.9 (s, C^7), 158.7 (s, C^4), 158.5 (s, $\text{C}^{4'}$), 149.9 (s, $\text{C}^{1'}$), 149.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 148.3 (s, C^1), 146.0 (s, C^{11}), 145.6 (s, C^8), 142.2 (s, $\text{C}^{8'}$), 136.8 (s, $\text{C}^{11'}$), 125.2 (s, $\text{C}^{2',6'}$), 125.1 (s, $\text{C}^{2,6}$), 117.7 (s, C^9), 114.4 (s, $\text{C}^{3,5}$), 114.0 (s, $\text{C}^{9'}$), 113.4 (s, $\text{C}^{3',5'}$), 113.30 (s, C^{10}), 113.27 (s, $\text{C}^{10'}$), 70.2 (s, $t\text{Bu-C}$), 55.83 (s, OCH_3^1), 55.76 (s, OCH_3'), 30.9 (s, $t\text{Bu-CH}_3$), 16.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz, PCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 242.93 MHz): δ [ppm] = 43.7 (s).

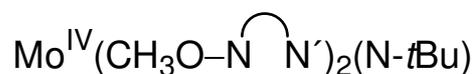
^{31}P -NMR($\text{D}_8\text{-THF}$, 242.93 MHz): δ [ppm] = 43.7 (m).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 60.81 MHz): δ [ppm] = 379.4 (s, N- $t\text{Bu}$), 253.3 (s, N' -imino), 236.3 (s, N' -pyrrolat), 234.1 (s, N-imino), 211.2 (s, N-pyrrolat).

Verunreinigungen: Im ^1H -NMR-Spektrum sind Resonanzen zu sehen, die Methyl-diphenylphosphan und Methyl-diphenylphosphanoxid zugeordnet werden können.

^1H -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 600.13 MHz): δ [ppm] = 7.73 – 7.8 (m, OPMePh_2 , C_6H_5), 7.5 – 7.25 (m, PMePh_2 und OPMe_2Ph , C_6H_5), 1.90 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, $\text{OP}(\text{CH}_3)$), 1.57 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)$).

5.5.17 Synthese der Verbindung 17



Ansatz:	13	0.211 g	0.36 mmol
	Triphenylphosphan	0.2 g	0.76 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (20 mL) gelöst und in THF (10 mL) gelöstes Triphenylphosphan wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 96 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mehrere Male aus Diethylether umkristallisiert.

Summenformel: C₂₈H₃₁MoN₅O₂ (565.52).

Ausbeute: 81.4 mg (0.14 mmol, 40%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2835 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1576 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1245 (vs, C-O), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

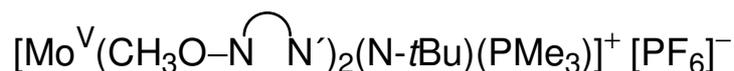
UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 334 (30000), 410 (3210), 520 (1530).

¹H-NMR (D₈-THF, 600.81 MHz): δ [ppm] = 7.85 (s, 1H, **H**⁷), 7.54 (s, 1H, **H**^{7'}), 7.52 (m, **H**¹¹), 7.13 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, **H**^{2,6}), 6.83 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{2',6'}), 6.64 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, **H**^{3,5}), 6.60 (d, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, **H**^{3',5'}), 6.51 (d, 1H, ³*J*_{HH} = 3.6 Hz, **H**⁹), 6.33 (dvd, 1H, **H**¹⁰), 6.28 (d, ³*J*_{HH} = 3.6 Hz, 1H, **H**^{9'}), 5.76 (dvd, 1H, **H**^{10'}), 5.63 (br, s, 1H, **H**^{11'}), 3.70 (s, 3H, OCH₃¹), 3.68 (s, 3H, OCH₃²), 1.01 (s, 9H, *t*Bu-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (D₈-THF, 100.55 MHz): δ [ppm] = 158.5 (s, **C**⁴), 158.4 (s, **C**^{4'}), 156.8 (s, **C**⁷), 155.5 (s, **C**^{7'}), 145.6 (s, **C**^{11'}), 144.3 (s, **C**^{1'}), 143.7 (s, **C**¹), 140.7 (s, **C**^{8'}), 139.8 (s, **C**¹¹), 139.1 (s, **C**⁸), 125.4 (s, **C**^{2',6'}), 124.3 (s, **C**^{2,6}), 119.4 (s, **C**^{9'}), 119.1 (s, **C**⁹), 114.7 (s, **C**^{10'}), 114.5 (s, **C**¹⁰), 114.3 (s, **C**^{3',5'}), 114.2 (s, **C**^{3,5}), 72.9 (s, *t*Bu-C), 55.7 (pd, OCH₃^{1,2}), 30.5 (s, *t*Bu-CH₃).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 60.81 MHz): δ [ppm] = 412.9 (s, N-*t*Bu), 248.2 (s, N-imino), 221.9 (N'-imino), 219.6 (s, N'-pyrrolat), 218.2 (s, N-pyrrolat).

5.5.18 Synthese der Verbindung 18



Ansatz:	14	0.15 g	0.23 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	77.4 mg	0.23 mmol

Durchführung: Komplex **14** wird in THF (10 mL) gelöst und [Fe(Cp)₂][PF₆] wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschliessend wird das Rohprodukt mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Summenformel: C₃₁H₄₀F₆MoN₅O₂P₂ (786.6).

Ausbeute: 0.163 g (0.21 mmol, 90%).

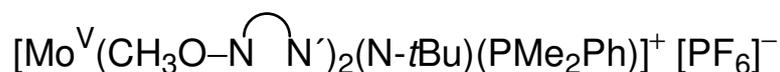
IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2840 (O-CH₃, w), 1609 (C=N, m), 1577 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1249 (vs, C-O), 841 ([PF₆]⁻, vs), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

MS (ESI positiv): m/z (%) = 643 (100) [M - PF₆]⁺, 659 (19) [C₃₁H₄₀MoN₅O₃P]⁺, 713 (41) [C₂₈H₃₂F₆MoN₅O₂P]⁺, 729 (5) [C₂₈H₃₂F₆MoN₅O₃P]⁺, 761 (13) (nicht zugeordnet).

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9771$, $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 27.0$ G, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 39.5$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9847$, $g_2 = 1.9689$, $g_3 = 1.9680$, $A_1(^{31}\text{P}) = 31.0$ G, $A_2(^{31}\text{P}) = 25.0$ G, $A_3(^{31}\text{P}) = 23.5$ G.

5.5.19 Synthese der Verbindung 19



Ansatz:	15	0.17 g	0.24 mmol
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	0.08 g	0.24 mmol

Durchführung: Komplexverbindung **15** wird in THF (10 mL) gelöst und [Fe(Cp)₂][PF₆] wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Summenformel: C₃₆H₄₂F₆MoN₅O₂P₂ (786.6).

Ausbeute: 0.16 g (0.2 mmol, 85%).

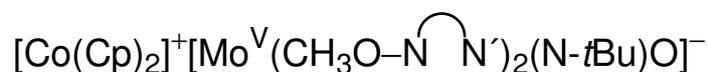
IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2837 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1578 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1246 (vs, C-O), 840 ([PF₆]⁻, vs), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

MS (ESI positiv): *m/z* (%) = 705 (100) [M - PF₆]⁺, 721 (20) [C₃₆H₄₂MoN₅O₃P].

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9773$, $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 27.0$ G, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 40.0$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9847$, $g_2 = 1.9688$, $g_3 = 1.9680$, $A_1(^{31}\text{P}) = 30.0$ G, $A_2(^{31}\text{P}) = 25.0$ G, $A_3(^{31}\text{P}) = 24.5$ G.

5.5.20 Synthese der Verbindung 20



Ansatz:	13	0.13 g	0.22 mmol
	Cobaltocen	0.042 g	0.22 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (10 mL) gelöst und Cobaltocen (in 5 mL THF gelöst) wird hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit THF gewaschen.

Summenformel: C₃₈H₄₁CoMoN₅O₃ (770.64).

Ausbeute: 0.15 g (0.2 mmol, 90%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2855 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1578 (C=C, aromatisch, s), 1509, 1420 (Cp-C-C, s), 1244 (vs, C-O), 1103 (C-H, s), 831 (C-C-C, s), 460 (Cp, s), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9552$, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 47.5$ G, $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 7.0$ G.

EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9691$, $g_2 = 1.9669$, $g_3 = 1.9289$, $A_1(^{14}\text{N}) = 4.0$ G, $A_2(^{14}\text{N}) = 8.0$ G, $A_3(^{14}\text{N}) = 10.0$ G.

5.5.21 Synthese der Verbindung 21



Ansatz:	13	0.495 g	0.85 mmol
	Cobaltocen	0.161 g	0.85 mmol
	Trimethylsilylchlorid	0.24 mL	1.7 mmol

Durchführung: Komplex **13** wird in THF (20 mL) gelöst. Anschließend wird diese Lösung über eine Spritze langsam zu in THF (20 mL) gelösten Cobaltocen getropft und 72 h gerührt. Danach wird über ein Spritze langsam Trimethylsilylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Summenformel: C₂₈H₃₁ClMoN₅O₂ (600.97).

Ausbeute: 332 mg (0.55 mmol, 65%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2840 (O-CH₃, w), 1610 (C=N, m), 1577 (C=C, aromatisch, s), 1509 (C-O, m), 1257 (vs, C-O), die Mo=NR-Schwingung konnte nicht nachgewiesen werden.

EPR (THF): $g_{\text{iso}} = 1.9616$, $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 4.6$ G, $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 52.0$ G.

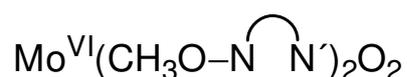
EPR (THF, 115 K): $g_1 = 1.9766$, $g_2 = 1.9681$, $g_3 = 1.9482$, $A_1(^{14}\text{N}) = 6.0$ G, $A_2(^{14}\text{N}) = 3.0$ G, $A_3(^{14}\text{N}) = 5.0$ G.

MS (EI): m/z (%) = 602 (52) [M]⁺, 567 (3) [M - Cl]⁺, 545 (12) [M - C₄H₉]⁺, 510 (33) [M - C₄H₉Cl]⁺, 346 (26) [M - CH₃O-N∩N' - C₄H₉]⁺, 312 (12) [nicht zugeordnet]⁺, 199 (100) [CH₃O-N∩N', C₁₂H₁₁N₂O]⁺.

HR-MS (EI): ber. für ¹⁰⁰Mo/³⁷Cl 606.1212, gef. 606.1212, ber. für ¹⁰⁰Mo/³⁵Cl und ⁹⁸Mo/³⁷Cl 604.1241 und 604.1191, gef. 604.1284, ber. für ⁹⁷Mo/³⁷Cl 603.1197, gef. 603.1310, ber. für ⁹⁸Mo/³⁵Cl und ⁹⁶Mo/³⁷Cl 602.1220 und 602.1184, gef. 602.1272, ber. für ⁹⁷Mo/³⁵Cl und ⁹⁵Mo/³⁷Cl 601.1227 und 601.1195, gef. 601.1254, ber. für ⁹⁶Mo/³⁵Cl

und $^{94}\text{Mo}/^{37}\text{Cl}$ 600.1213 und 600.1188, gef. 600.1282, ber. für $^{95}\text{Mo}/^{35}\text{Cl}$ 599.1225, gef. 599.1269, ber. für $^{94}\text{Mo}/^{35}\text{Cl}$ und $^{92}\text{Mo}/^{37}\text{Cl}$ 598.1217 und 598.1205, gef. 598.1268, ber. für $^{92}\text{Mo}/^{35}\text{Cl}$ 596.1234, gef. 596.1290.

5.5.22 Synthese der Verbindung 1*



Ansatz:	Ligand $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\text{N}'$	2.0 g	10.0 mmol
	$\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$	1.44 g	5.0 mmol

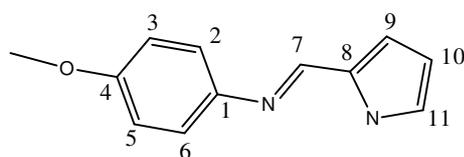
Durchführung: $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\text{N}'$ wird in THF (10 mL) gelöst und mit einer Kanüle zu einer Suspension von $\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ in 50 mL THF gegeben. Anschließend wird mit Triethylamin (1.38 mL, 20 mmol) versetzt, dann 1h bei Raumtemperatur und 2h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rot-braune Reaktionsmischung über eine Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{MoN}_4\text{O}_4$ (526.40).

Ausbeute: 0.42 g (0.8 mmol, 16%).

Habitus: braun-roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 200.11 MHz): $\delta = 7.92$ (s, 1H, H^7), 7.25 (br, s, 1H, H^{11}), 6.99 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{H}^{2,6}$), 6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{H}^{3,5}$), 6.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1Hz, H^9), 6.12 (dvd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 2.4 Hz, H^{10}), 3.69 (s, 6H, OCH_3).



IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2840 (w), 1609 (C=N, m), 1582 (C=C, aromatisch, s), 1499 (C–O, m), 928 (Mo=O, m), 903 (Mo=O, m).

MS (EI): m/z (%) = 528 (16) $[\text{M}]^+$, 512 $[\text{M} - \text{O}]^+$ (16), 199 (100) $[\text{CH}_3\text{O}-\text{N}\cap\text{N}]^+$.

5.5.23 Synthese der Verbindung 2*



Ansatz:	1	0.15 g	0.285 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	0.14 mL	0.14 mmol

Durchführung: Komplex **1*** wird in THF (20 mL) gelöst und mit Trimethylphosphan (1 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_7$ (1036.81).

Ausbeute: 0.03 g (0.03 mmol, 20%).

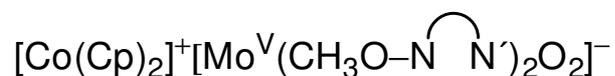
Habitus: violetter, pulverförmiger Feststoff.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2838 (w), 1606 (C=N, m), 1509 (s), 1244 (s, C–O), 964 (Mo=O, m), 959 (Mo=O, m), die asymmetrische Mo–O-Valenzschwingung ist durch Kopplung mit CH-Deformationsschwingungen in zwei Banden bei 964 cm^{-1} und 959 cm^{-1} aufgespalten.

MS (FAB): m/z (%) = 1040 (2) $[\text{M}]^+$.

NMR: aufgrund der schlechten Löslichkeit waren keine NMR-Spektren zu erhalten.

5.5.24 Synthese der Verbindung 10*



Ansatz:	1*	0.055 g	0.1 mmol
	Cobaltocen	0.020 g	0.1 mmol

Durchführung: Komplex **1*** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über ein Spritze langsam in THF (5 mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mehrmals mit THF gewaschen.

Summenformel: C₃₄H₃₂CoMoN₄O₄ (715.52).

Habitus: hellbraunes Pulver.

Ausbeute: 0.064 g (0.09 mmol, 90%).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (w), 1619 (C=N, m), 1578 (C=C, aromatisch, s), 1504 (C-O, m), 1415 (s, Cp-C-C), 1240 (C-O, vs), 1110 (Cp-C-H, s), 1011 (Cp-C-H, s), 865 (Mo=O, m), 776 (Mo=O, m).

5.5.25 Synthese der Verbindung 11*



Ansatz:	1*	0.045 g	0.085 mmol
	Cobaltocen	0.016 g	0.085 mmol

Durchführung: Komplex **1*** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über ein Spritze langsam in THF (5 mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird in 5 mL THF gelöstes Trimethylsilylchlorid langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschliessend wird das Rohprodukt mehrmals mit Diethylether gewaschen.

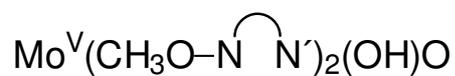
Summenformel: C₂₇H₃₁MoN₄O₄Si (599.58).

Habitus: gelbes Pulver.

Ausbeute: nicht bestimmt.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (w), 1610 (C=N, m), 1585 (C=C, aromatisch, s), 1512 (C-O, m), 1250 (C-O, vs), 954 (Mo=O, m).

5.5.26 Synthese der Verbindung 12*



Ansatz:	1*	60 mg	0.11 mmol
	Cobaltocen	22 mg	0.11 mmol
	Trifluoressigsäure	0.05 mL	0.65 mmol

Durchführung: Komplex **1*** wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird über eine Spritze langsam in THF (10 mL) gelöstes Cobaltocen zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird in 5 mL THF gelöste Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Summenformel: C₂₄H₂₃MoN₄O₄ (527.4).

Habitus: dunkelgrünes Pulver.

Ausbeute: nicht bestimmt.

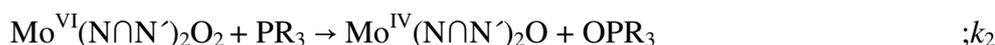
Analytik: IR(CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2964 (w), 1617 (C=N, m), 1508 (C-O, m), eine Mo-O-Schwingung kann nicht nachgewiesen werden.

5.5.27 Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Sauerstoffatom-transferreaktion (OAT)

Eine UV/Vis-Zelle, in der sich eine bestimmte Menge Komplex **1** befindet, wird auf die bestimmte Messtemperatur erhitzt. Anschließend werden 100 Äquivalente des zu untersuchenden tertiären Phosphans zugegeben und die Absorption bei 548 nm (λ_{\max} von **2**) über einen längeren Zeitraum gemessen.

Folgende Gleichungen wurden für die numerische Simulation der spektrophotometrischen Daten benutzt:

OAT



Komproportionierungs-/Disproportionierungsgleichgewicht



Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_1 = k_2 * c(\text{PR}_3)$ wurde in die lineare Form der Eyring-Polyanyi-Gleichung $\ln(k/T) = -\Delta H^\ddagger/R * 1/T + \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ eingesetzt. Graphen mit $R * \ln(k_1/T)$ gegen $1/T$ lieferten die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für den OAT. Mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ war die freie Aktivierungenthalpie bei 298 K ΔG_{298}^\ddagger zugänglich.

5.6 Synthesen in heterogener Phase

5.6.1 Immobilisierung des Liganden HO–N∩N′



Ansatz:	PS-Br (1.5 mmol/g Br)	4.0 g	6.0 mmol Br
(I)	<i>n</i> BuLi (2.5 M in Toluol)	4.8 ml	12.0 mmol
(II)	Cl ₂ Si(<i>i</i> Pr) ₂	2.5 ml	12.0 mmol
(III)	HO–N∩N′	1.1 g	6.0 mmol
	NEt(<i>i</i> Pr) ₂	2.5 ml	
	DMAP	20 mg	0.16 mmol
(IV)	Methanol	10mL	
	NEt(<i>i</i> Pr) ₂	5.0 ml	

(I)

Das Polymer **PS-Br** wird in einem Festphasenkolben vorgelegt und in Toluol (40 mL) suspendiert. Dazu wird langsam *n*-BuLi zugetropft und 3 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Polymer zweimal mit Toluol (40 mL) gewaschen.

(II)

Das Polymer wird erneut in Toluol suspendiert und vorsichtig mit Cl₂Si(*i*Pr)₂ versetzt. Man lässt 2 h bei Raumtemperatur rühren und wäscht anschließend dreimal mit THF (20 mL) und zweimal mit Dichlormethan (30 mL).

(III)

Der Ligand **HO–N∩N′** in fester Form hinzugegeben. Anschließend wird die Mischung mit Dichlormethan (40 mL) sowie DMAP versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Jetzt wird NEt(*i*Pr)₂ zur Suspension hinzugefügt und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

(IV)

Nach einer Filtration wird das Polymer mit Dichlormethan (20 mL), Methanol (10 mL) und NEt(*i*Pr)₂ versetzt und es wird 2 h gerührt. Anschließend wird erneut filtriert und mit THF (20 mL), Methanol (10 mL) und DMF (10 mL) gewaschen.

Experimenteller Teil

Abschließend wird abwechselnd je dreimal mit THF (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen und der Feststoff unter Vakuum getrocknet.

Die Beladung des Harzes wird aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nach folgender Formel berechnet: $\% \text{ N} \div 2.8 = \text{Ligand in mmol pro g Polymer}$.

Habitus: hellgelber Feststoff.

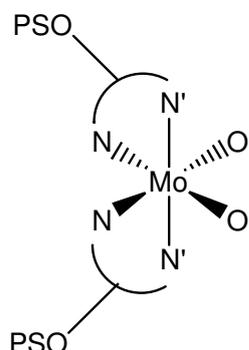
MS (EI) m/z (%): 402 [$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OSi}$, 22], 359.2 [$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}$, 52], 104 [C_8H_8 , 100].

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1618 (C=N, m), 1602 / 1499 (C=C, aromatisch, m).

Elementaranalyse: gef. C : 83.46 H: 8.07 N: 2.24

Beladung: $2.24 : 2.8 = 0.8$ mmol Ligand pro g Polymer.

5.6.2 Synthese der Verbindung 1a



Ansatz:	Ligand-Polymer	1 g	0.8 mmol
	MoCl ₂ O ₂ (dme)	0.116 g	0.4 mmol
	Triethylamin	0.28 mL	2 mmol

Der an Polystyren gekoppelte Ligand wird in THF (30 mL) suspendiert und MoCl₂O₂(dme) wird zugegeben. Nach 10 min Rühren wird Triethylamin (0.28 mL, 2 mmol) zugespritzt und anschließend wird das Reaktionsgemisch für 3 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über die am Reaktionsgefäß befindliche Glasfritte abfiltriert. Anschließend wird 2 Mal mit Acetonitril (20 mL) gewaschen, abschließend noch mehrere Male abwechselnd mit THF und Diethylether. Das stark rotgefärbte Harz wird nun im Vakuum getrocknet.

Für die Proben des Harzes mit isotonenangereichertem Molybdän-95 wurde für die oben beschriebene Synthese ⁹⁵MoCl₂O₂(dme) verwendet, das vorher aus ⁹⁵MoO₃ über Na₂⁹⁵MoO₄ hergestellt wurde.

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1620 (C=N, m), 1602 / 1495 (C=C, aromatisch, m), 950 (Mo=O, m), 901 (Mo=O, m).

5.6.3 Synthese der Verbindung 3a



Ansatz:	1a	0.3 g	0.08 mmol Mo
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	0.2 mL	0.2 mmol

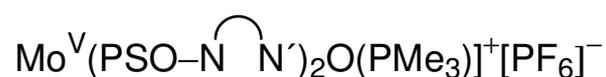
Das Harz **1a** wird in THF (20 mL) suspendiert und Trimethylphosphan (1 M in THF) wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mehrere Male mit THF gewaschen, einmal mit Diethylether und abschließend im Vakuum getrocknet.

Habitus: stark dunkel gefärbtes Harz.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 200.13 MHz): δ [ppm] = 34.4 (OPMe₃)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR (161.98 MHz): δ [ppm] = 2.4.

5.6.4 Synthese der Verbindung 3b

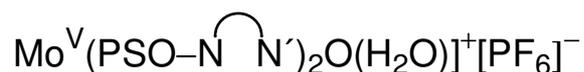


Ansatz:	3a	0.3 g	0.08 mmol Mo
	[Fe(Cp) ₂][PF ₆]	33 mg	0.1 mmol

Verbindung **3a** wird in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wird [Fe(Cp)₂][PF₆] hinzugegeben und für 5 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das stark gefärbte Polymer mehrere Male mit THF gewaschen, abschließend einmal mit Diethylether und im Vakuum getrocknet.

EPR (fest): $g_1 = 1.9812$, $g_2 = 1.9528$, $g_3 = 1.9415$, $A_1(^{31}\text{P}) = 23.0 \text{ G}$, $A_2(^{31}\text{P}) = 27.0 \text{ G}$, $A_3(^{31}\text{P}) = 23.0 \text{ G}$.

5.6.5 Synthese der Verbindung 3c



Ansatz:	3b	0.3 g	0.08 mmol Mo
	H ₂ O	0.1 mL	5.6 mmol

Verbindung **3b** wird in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wird H₂O zugegeben und die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das stark gefärbte Polymer wird mehrere Male mit THF gewaschen, abschließend einmal mit Diethylether und im Vakuum getrocknet.

EPR (fest): $g_1 = 1.9868$, $g_2 = 1.9624$, $g_3 = 1.9440$, $A_1(2 \times ^1\text{H}) = 30.0 \text{ G}$, $A_2(2 \times ^1\text{H}) = 7.0 \text{ G}$, $A_3(2 \times ^1\text{H}) = 28.0 \text{ G}$.

5.6.6 Synthese der Verbindung 3d



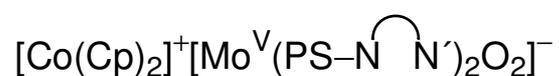
Ansatz:	3b	0.08 g	0.02 mmol Mo
	(<i>n</i> Bu ₄)NCl	28 mg	0.1 mmol

Verbindung **3b** wird in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wird *n*Bu₄NCl zugegeben und die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das stark gefärbte

Polymer wird mehrere Male mit THF gewaschen, abschließend einmal mit Diethylether und im Vakuum getrocknet.

EPR (fest): $g_1 = 1.9680$, $g_2 = 1.9522$, $g_3 = 1.9362$, $A_1(^{35,37}\text{Cl}) = 7.0 \text{ G}$, $A_2(^{35,37}\text{Cl}) = 10.0 \text{ G}$, $A_3(^{35,37}\text{Cl}) = 8.0 \text{ G}$.

5.6.7 Synthese der Verbindung 10a



Ansatz:	1a	0.3 g	0.08 mmol Mo
	Cobaltocen	19 mg	0.1 mmol

Verbindung **1a** wird in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wird Cobaltocen hinzugegeben und für 5 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das stark gefärbte Polymer mehrere Male mit THF gewaschen, abschließend einmal mit Diethylether und im Vakuum getrocknet.

EPR (fest): $g_1 = 1.9544$, $g_2 = 1.9388$, $g_3 = 1.9111$.

5.7 Sonstige Experimente in heterogener Phase

5.7.1 Messung der Molybdän-Aufnahme durch das Polymer

Ansatz:	PSO–N∩N´	0.9 g	0.72 mmol Ligand
	MoCl ₂ O ₂ (dme)	103.8 mg	0.36 mmol

Der an Polystyrol gekoppelte Ligand **PSO–N∩N´** wird wie oben beschrieben mit MoCl₂O₂(dme) behandelt. Die Waschfraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nun wird der Rückstand in Ethanol (50 mL) gelöst. 4 mL dieser Lösung werden nun mit 1 mL einer 3.3×10^{-3} M Lösung von 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin in THF, 1 mL einer 0.5 M Schwefelsäure und 4 mL Ethanol versetzt. Diese Lösung wird nun mit Wasser auf 10 mL verdünnt und anschließend die Absorption bei 400 nm gemessen.

Der Molybdängehalt wird mittels einer Kalibrationskurve (siehe Anhang) bestimmt. Dazu wurden 512 mg MoCl₂O₂(dme) eingewogen und in 50 mL Ethanol aufgenommen. Von dieser Stammlösung wurden verschiedene Volumina abgenommen und wie oben behandelt.

Kalibrationskurve: V (Stammlösung / $c(\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme}))$): 0.04 mL / 0.14 mM ($A(400 \text{ nm}) = 1.1077$), 0.1 mL / 0.35 mM ($A(400 \text{ nm}) = 1.1857$), 0.2 mL / 0.71 mM ($A(400 \text{ nm}) = 1.3028$), 0.3 mL / 1.06 mM ($A(400 \text{ nm}) = 1.5312$), 0.4 mL / 1.42 mM ($A(400 \text{ nm}) = 1.6495$).

Messung des Rückstandes der Waschlösung: $A(400 \text{ nm}) = 1.4321$ entspricht einer Konzentration von 0.91 mM MoCl₂O₂(dme) und damit befinden sich in der Waschlösung 32.1 mg (0.11 mmol) MoCl₂O₂(dme), d.h. von 0.36 mmol wurden 0.25 mmol MoCl₂O₂(dme) vom Polymer aufgenommen. Dies entspricht ungefähr einer Stöchiometrie von 3 : 1 (Ligand : Molybdän).

5.7.2 Abspaltung der Verbindung **3a** vom Polymer

Ansatz:	3a	1.0 g	0.8 mmol Ligand
	P ₅ -F	2.7 mL	0.8 mmol
	(0.3 M Lösung in Benzen)		

Verbindung **3a** wird in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wird Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]-phosphoniumfluorid (P₅-F) hinzugegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wird mehrere Male mit THF gewaschen, abschließend einmal mit Diethylether und das Lösungsmittel der Waschlösungen im Vakuum entfernt.

Habitus: roter öliger Rückstand.

¹H-NMR(D₈-THF, 200.13 MHz): δ [ppm] = 8.19 (s, 1H, **H**⁷), 6.95 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, **H**^{2,6}), 6.82 (d, 1H, **H**¹¹), 6.74 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, **H**^{3,5}), 6.44 (m, 1H, **H**⁹), 6.08 (m, 1H, **H**¹⁰).

5.7.3 Katalytische Experimente mit **1a**

5.7.3.1 Trimethylphosphan als Substrat

Ansatz:	1a	50 mg	0.02 mmol Mo
	H ₂ O	0.03 mL	1.6 mmol
oder	H ₂ ¹⁸ O		
	P ₁ - <i>t</i> Bu	0.5 mL	2 mmol
	1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat	0.714 g	2 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	1 mL	1 mmol

Zu dem in THF/CH₃CN (5 mL/1 mL) suspendierten Harz **1a** wird nacheinander Trimethylphosphan, die Phosphazenenbase P₁-*t*Bu, H₂O und 1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat [Fe(AcC₅H₄)₂BF₄] gegeben und das Reaktionsgemisch wird bei 35 °C gerührt.

Reaktionsdauer: 126 h

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF), *t* = 6 h: δ [ppm] = 37.4 (s, 1P, OPMe₃), 11.2 (s, 32P, P₁-*t*Bu), -64.0 (s, 8.6P, PMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF), *t* = 23 h: δ [ppm] = 36.5 (s, 1P, OPMe₃), 13.7 (s, 14.5P, P₁-*t*Bu), -64.0 (s, 2.5P, PMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF), *t* = 76 h: δ [ppm] = 35.3 (s, 1P, OPMe₃), 13.6 (s, 7.6P, P₁-*t*Bu), -64.0 (s, 1.1P, PMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF), *t* = 126 h: δ [ppm] = 34.6 (s, 1P, OPMe₃), 13.4 (s, 5P, P₁-*t*Bu), -64.0 (s, 0.5P, PMe₃).

¹H-NMR (Reaktionslösung, 200.13 MHz):

δ [ppm] = 4.71, 4.46 [Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, Cp-**H**], 2.80 (**H**₂O), 2.63, 2.59 [(**CH**₃)₂N-P₁-*t*Bu), 2.22 [Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, CpCO-**CH**₃], 1.35 (d, ²J_{PH} = 13.1 Hz, OP(**CH**₃)₃), 1.17 (P₁-*t*Bu-**CH**₃), 0.90 (d, ²J_{PH} = 2.2 Hz, P(**CH**₃)₃).

EI-MS (Rückstand):

m/z = 270, 255, 227, 199, 163 (Fe(AcC₅H₄)₂), 234, 219 (P₁-*t*Bu), 92, 77 (OPMe₃)

Bei Verwendung von H₂¹⁸O:

EI-MS (Rückstand):

m/z = 274 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, 2 x ¹⁸O), 272 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, 1 x ¹⁸O), 270, 255, 227, 199, 163 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄), 95, 79 (¹⁸OPMe₃), 92, 77 (OPMe₃).

5.7.3.2 Dimethylphenylphosphan als Substrat

Ansatz:	1a	15 mg	0.006 mmol Mo
	H ₂ ¹⁸ O	0.01 mL	0.5 mmol
	P ₁ - <i>t</i> Bu	0.4 mL	1.6 mmol
	1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat	0.186 g	0.51 mmol
	Dimethylphenylphosphan	0.05 mL	0.3 mmol

Zu dem in THF (5mL) suspendierten Harz **1a** wird nacheinander Dimethylphenylphosphan, die Phosphazenenbase P₁-*t*Bu, H₂¹⁸O und 1,1'-Diacetylferroceniumtetrafluoroborat gegeben und das Reaktionsgemisch wird bei 35 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird am Ende im Vakuum entfernt.

Reaktionsdauer: 120 h.

EI-MS (Rückstand):

m/z = 274 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, 2 x ¹⁸O), 272 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄, 1 x ¹⁸O), 270, 255, 227, 199, 163 (Fe(AcC₅H₄)₂BF₄), 234, 219 (P₁-*t*Bu), 156, 141 (¹⁸OPMe₂Ph), 154, 139 (OPMe₂Ph).

5.8 Sonstige Versuche

5.8.1 Versuche der Substitution der Phosphane in 3 und 4

5.8.1.1 Reaktion von 3 mit Wasser

(a) Ansatz:	1	20.0 mg	0.031 mmol
	Trimethylphosphan (1 M in THF)	0.1 mL	0.1 mmol
	H ₂ O	0.01 mL	0.15 mmol

Durchführung: **1** wird in einem verschliessbaren NMR-Röhrchen in D₈-THF (0.5 mL) gelöst, das Trimethylphosphan wird hinzugegeben und es wird 24 h auf 50 °C erhitzt. Anschliessend wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz der Reaktion geprüft. H₂O wird hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt.

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 0: δ [ppm] = 31.7 (s, 1P, OPMe₃), 2.4 (s, 0.5P, koordiniertes PMe₃), -62.3 (s, 6.6P, PMe₂Ph).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 30 h: δ [ppm] = 46.2 (s, 1P, OPMe₃), 2.4 (s, 0.4P, koordiniertes PMe₃), -62.0 (s, 3.9P, PMe₂Ph).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 52 h: δ [ppm] = 45.6 (s, 1P, OPMe₃), 2.4 (s, 0.4P, koordiniertes PMe₃), -62.1 (s, 4.1P, PMe₂Ph).

5.8.1.2 Reaktion von 3 und 4 mit *tert*-Butylisonitril

(a) Ansatz: 1	21.6 mg	0.033 mmol
Trimethylphosphan (1 M in THF)	0.1 mL	0.1 mmol
<i>tert</i> -Butylisonitril	0.01 mL	0.16 mmol

Durchführung: **1** wird in einem verschliessbaren NMR-Röhrchen in D₈-THF (0.5 mL) gelöst, das Trimethylphosphan wird hinzugegeben und es wird 24 h auf 50 °C erhitzt. Anschliessend wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz der Reaktion geprüft. *tert*-Butylisonitril wird hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt.

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 0: δ [ppm] = 31.3 (s, 1P, OPMe₃), 2.4 (s, 0.6P, koordiniertes PMe₃), -62.3 (s, 1.5P, PMe₃).

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 6 h: δ [ppm] = 33.5 (s, 1P, OPMe₃), -64.0 (s, 1.9P, PMe₃).

(b) Ansatz: 1	15.5 mg	0.024 mmol
Dimethylphenylphosphan	0.01 mL	0.072 mmol
<i>tert</i> -Butylisonitril	0.01 mL	0.16 mmol

Durchführung: **1** wird in einem verschliessbaren NMR-Röhrchen in D₈-THF (0.5 mL) gelöst, das Dimethylphenylphosphan wird hinzugegeben und es wird 48 h auf 50 °C erhitzt. Anschliessend wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz der Reaktion geprüft. *tert*-Butylisonitril wird über eine Spritze hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt.

³¹P{¹H}-NMR (D₈-THF, 81.01 MHz), *t* = 0: δ [ppm] = 27.9 (s, 1P, OPMe₂Ph), 13.7 (s, 0.7P, koordiniertes PMe₂Ph), -46.2 (s, 10P, PMe₂Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 81.01 MHz), $t = 23 \text{ h}$: δ [ppm] = 28.2 (s, 1P, OPMe_2Ph), -47.9 (s, 7.8P, PMe_2Ph).

5.8.1.3 Reaktion von 3 und 4 mit Propylensulfid

(a) Ansatz:	1	21.5 mg	0.033 mmol
	Trimethylphosphan (1M in THF)	0.1 mL	0.1 mmol
	Propylensulfid	0.01 mL	0.072 mmol

Durchführung: **1** wird in einem verschliessbaren NMR-Röhrchen in D_8 -THF (0.5 mL) gelöst und, das Trimethylphosphan wird hinzugegeben und es wird 5 h auf 50 °C erhitzt. Anschliessend wird mittels ^1H -NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz der Reaktion geprüft. Propylensulfid wird hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 81.01 MHz), $t = 0 \text{ min}$: δ [ppm] = 32.4 (s, 1P, OPMe_3), 2.4 (s, 0.5P, koordiniertes PMe_3), -62.1 (s, 0.1P, PMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 81.01 MHz), $t = 60 \text{ min}$: δ [ppm] = 31.2 (s, 1P, OPMe_3), 25.2 (s, 0.7P, SPMe_3).

(b) Ansatz:	1	25.6 mg	0.04 mmol
	Dimethylphenylphosphan	0.017 mL	0.12 mmol
	Propylensulfid	0.01 mL	0.12 mmol

Durchführung: **1** wird in einem verschliessbaren NMR-Röhrchen in D_8 -THF (0.5 mL) gelöst, das Trimethylphosphan wird hinzugegeben und es wird 24 h auf 50 °C erhitzt. Anschliessend wird mittels ^1H -NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz der Reaktion geprüft. Propylensulfid wird über eine Spritze hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 50 °C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 81.01 MHz), $t = 0$ min: δ [ppm] = 30.5 (s, 1P, OPMe_2Ph), 13.7 (s, 0.6P, koordiniertes PMe_2Ph), -46.1 (s, 0.2P, PMe_2Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 81.01 MHz), $t = 60$ min: δ [ppm] = 31.9 (s, 0.7P, SPMe_2Ph), 31.2 (s, 1P, OPMe_2Ph).

5.8.2 Synthese des $^{95}\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$

Ansatz:	$^{95}\text{MoO}_3$ (99.63 %)	45 mg	0.4 mmol
	Na_2CO_3	33 mg	0.4 mmol
	$\text{Na}_2^{95}\text{MoO}_4$	78 mg	0.38 mmol
	TMSCl	0.2 mL	1.52 mmol

$^{95}\text{MoO}_3$ und wasserfreies Na_2CO_3 werden fein verrieben in einem Korundtiegel über 7 h auf 750 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene $\text{Na}_2^{95}\text{MoO}_4$ aus dem Tiegel entfernt, fein gemahlen und in einem Schlenkrohr vorgelegt. Nach der Suspension in dme (10 mL) und der Zugabe des Trimethylsilylchlorids wird unter Luftausschluss über 15 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Das entstandene $^{95}\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{dme})$ wird direkt für die Synthese von **1a**(^{95}Mo) eingesetzt.

Habitus: hellblaues Pulver.

5.8.3 Versuchter OAT von **1** mit natürlichem Substrat

5.8.3.1 Synthese von Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfit^[106]

Ansatz:	(<i>n</i> Bu) ₄ NCl	4.4 g	9.6 mmol
	NaHSO ₃	1 g	9.6 mmol

Durchführung: Eine Säule wird mit Ionenaustauscher (H⁺-Form) bestückt. Anschließend wird der Ionenaustauscher mit (*n*Bu)₄N⁺ gesättigt, in dem mit einer wässrigen Lösung des (*n*Bu)₄NCl gespült wird. Nach dem reichlichen Waschen mit destilliertem Wasser wird eine wässrige Lösung von NaHSO₃ über die Säule geschickt. Die nachfolgenden Waschlösungen werden gesammelt und das Wasser im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und anschliessend das Methanol im Vakuum entfernt.

Habitus: weißes Pulver.

Ausbeute: 0.93 g (2.88 mmol, 30%).

5.8.3.2 Umsetzung von **1** mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfit

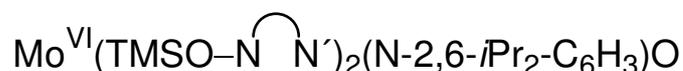
Ansatz:	1	0.15 g	0.23 mmol
	(<i>n</i> Bu) ₄ NHSO ₃	0.075 g	0.23 mmol

Durchführung: **1** und (*n*Bu)₄NHSO₃ werden in verschiedenen Schlenkrohren in Acetonitril (jeweils 10 mL) gelöst. Anschließend wird die Lösung des (*n*Bu)₄NHSO₃ über eine Kanüle zur Lösung von **1** zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Habitus: gelblicher, öliger Rückstand.

MS (EI): *m/z* (%) = 257 [TMSO-N∩N', C₁₄H₁₈MoN₂OSi]⁺.

5.8.4 Versuch der Umsetzung von $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]$ mit dem Liganden TMSO–N∩N′



Ansatz:	$\text{MoCl}_2(\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]\text{O}(\text{dme})$	0.187 g	0.4 mmol
	TMSO–N∩N′	0.216 g	0.8 mmol

Durchführung:

(1) TMSO–N∩N′ wird in THF (10 mL) gelöst, anschließend mit Triethylamin (0.18 mL, 1.3 mmol) versetzt und 2 h gerührt.

(2) TMSO–N∩N′ wird in THF (10 mL) gelöst, anschließend bei 0 °C mit NaH (20 mg, 0.8 mmol) versetzt und 2 h gerührt.

(3) TMSO–N∩N′ wird in Diethylether (10 mL) gelöst, anschließend bei 0 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.32 mL, 0.8 mmol) versetzt und 2 h gerührt.

(4) TMSO–N∩N′ wird in THF (10 mL) gelöst, anschließend mit DABCO (90 mg, 0.8 mmol) versetzt und 2 h gerührt.

Nun wird diese Mischung jeweils mit einer Kanüle zu einer Suspension von $\text{MoCl}_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)]\text{O}(\text{dme})$ in 50 mL THF gegeben. Anschließend wird 5h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rote Reaktionsmischung über eine Schutzgasfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Diethylether umkristallisiert.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{MoN}_5\text{O}_3\text{Si}_2$ (803.26).

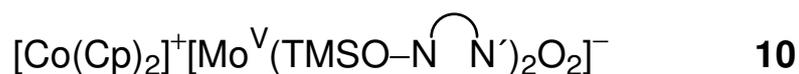
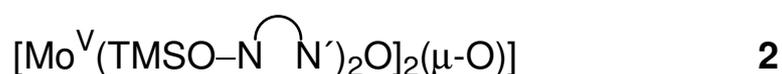
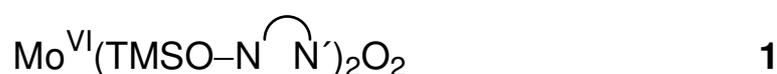
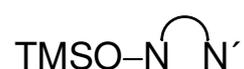
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 399.89 MHz): δ [ppm] = 7.95 (s, 1H, \mathbf{H}^7), 7.90 (s, 1H, $\mathbf{H}^{7'}$), 7.21 (br, s, 1H, \mathbf{H}^{11}), 7.14 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $\mathbf{H}^{2,6}$), 7.13 (br, s, 1H, \mathbf{H}^{11}), 6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $\mathbf{H}^{2',6'}$), 6.61 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $\mathbf{H}^{3,5}$), 6.50 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $\mathbf{H}^{3',5'}$), 6.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1H, \mathbf{H}^9), 6.35 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, \mathbf{H}^9), 6.14 (dvd, 1H, \mathbf{H}^{10}), 6.08 (dvd, 1H, \mathbf{H}^{10}), 4.36 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*), 1.29 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*₃¹), 0.99 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *iPr-CH*₃²), 0.23 (s, 9H, Si(CH_3)₃¹), 0.21 (s, 9H, Si(CH_3)₃²).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 100.56 MHz): δ [ppm] = 158.0 (s, $\text{C}^{7'}$), 156.8 (s, C^7), 154.5 (C^4), 154.1 ($\text{C}^{4'}$), 144.6 ($\text{C}^{1'}$), 143.8 (C^1), 142.1 (s, $\text{C}^{11'}$), 141.4 (C^8), 140.1 (s, C^{11}), 139.2 ($\text{C}^{8'}$), 123.64 (s, $\text{C}^{2';6'}$), 123.61 (s, $\text{C}^{2;6}$), 120.9 (s, $\text{C}^{3;5}$), 120.6 (s, $\text{C}^{3';5'}$), 119.5 (s, $\text{C}^{9'}$), 119.1 (s, C^9), 114.9 (s, C^{10}), 114.8 (s, $\text{C}^{10'}$), 29.4 (s, $i\text{Pr-CH}$), 24.7 (s, $i\text{Pr-CH}_3^1$), 24.6 (s, $i\text{Pr-CH}_3^2$), 0.52 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$), 0.50 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$).

MS (EI): m/z (%) = 804 [M] $^+$, 786 [$\text{M} - \text{O}$] $^+$, 257 [$\text{TMSO-N}\cap\text{N}'$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{OSi}$] $^+$.

6 Molekülverzeichnis



$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{TMSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{OH})\text{O}$	12
$\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}$	13
$\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_3)$	14
$\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_2\text{Ph})$	15
$\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMePh}_2)$	16
$\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})$	17
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_3)]^+ [\text{PF}_6]^-$	18
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+ [\text{PF}_6]^-$	19
$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+ [\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{N}-t\text{Bu})\text{O}]^-$	20
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{Cl}(\text{N}-t\text{Bu})$	21
$\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}_2$	1*
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}]_2(\mu\text{-O})$	2*
$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+ [\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}_2]^-$	10*
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{OTMS})\text{O}$	11*
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CH}_3\text{O}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2(\text{OH})\text{O}$	12*
$\text{PSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}'$	

$\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{PSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}_2$	1a
$\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{PSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)$	3a
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}(\text{PMe}_3)]^+[\text{PF}_6]^-$	3b
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{PF}_6]^-$	3d
$\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PS}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{ClO}$	3d
$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{PS}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2\text{O}_2]^-$	10a
$\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{TMSO}-\text{N} \curvearrowright \text{N}')_2[\text{N}-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]\text{O}$	

7 Anhang

Tabelle 6.1: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5** in D_8 -THF.

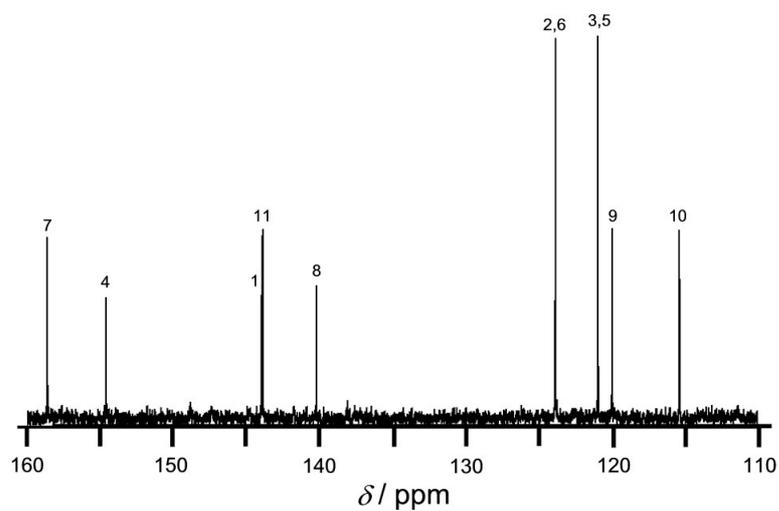
	3	4	5		3	4	5
C^1	147.7	147.9	148.1	$\text{C}^{1'}$	148.6	148.4	148.3
$\text{C}^{2,6}$	124.5	124.6	124.6	$\text{C}^{2',6'}$	125.4	125.3	125.1
$\text{C}^{3,5}$	120.7	120.8	120.8	$\text{C}^{3',5'}$	120.3	120.1	119.7
C^4	154.2	154.3	154.4	$\text{C}^{4'}$	154.3	154.2	153.9
C^7	158.4	158.5	158.6	$\text{H}^{7'}$	151.0	151.1	151.1
C^8	145.0	145.2	145.3	$\text{C}^{8'}$	141.3	141.4	141.2
C^9	119.3	119.3	119.2	$\text{H}^{9'}$	115.6	115.6	115.4
C^{10}	115.0	114.9	115.1	$\text{H}^{10'}$	113.6	113.8	114.0
C^{11}	147.8	147.5	147.4	$\text{H}^{11'}$	138.4	138.7	138.8
PCH_3^1	16.4	15.8	13.1	PCH_3^2	-	14.8	-
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^1$	0.62	0.6	0.6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^2$	0.56	0.5	0.6

Anhang

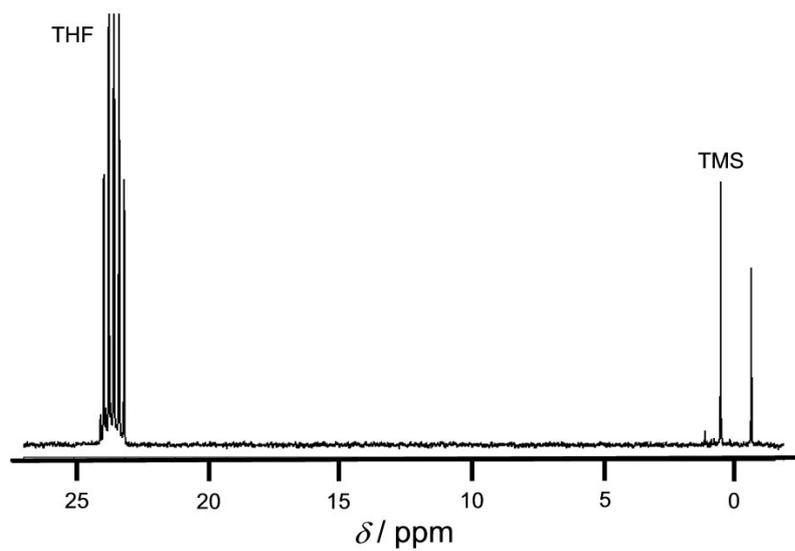
Tabelle 6.2: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **14**, **15** und **16** in $\text{D}_8\text{-THF}$.

	14	15	16		14	15	16
C^1	148.2	148.2	148.3	$\text{C}^{1'}$	149.6	149.4	149.9
$\text{C}^{2,6}$	124.6	124.8	125.1	$\text{C}^{2',6'}$	125.4	125.1	125.2
$\text{C}^{3,5}$	114.5	114.4	114.4	$\text{C}^{3',5'}$	114.0	113.7	113.6
C^4	158.6	158.56	158.7	$\text{C}^{4'}$	158.7	158.59	158.5
C^7	158.3	158.5	158.9	$\text{H}^{7'}$	148.1	148.3	149.4
C^8	145.3	145.2	145.6	$\text{C}^{8'}$	142.5	142.6	142.2
C^9	117.5	117.7	117.7	$\text{H}^{9'}$	113.8	113.8	114.0
C^{10}	113.1	113.2	113.30	$\text{H}^{10'}$	112.9	113.1	113.27
C^{11}	145.7	145.7	146.0	$\text{H}^{11'}$	136.2	136.2	136.8
OCH_3	55.8	55.8	55.83	OCH_3'	55.9	55.8	55.76
<i>t</i> Bu- CH_3	31.1	30.9	30.9	<i>t</i> Bu-C	69.2	69.4	70.2
PCH_3^1	18.8	18.5	16.4	PCH_3^2	-	16.4	-

Verbindung 1

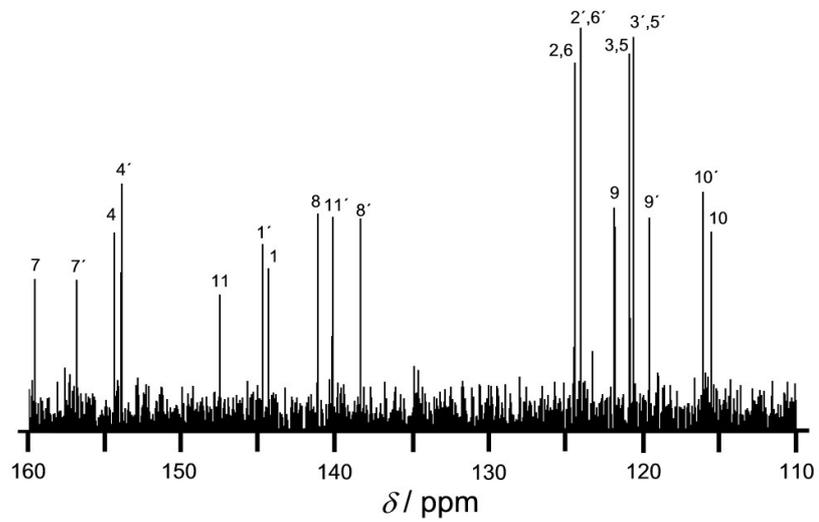


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(D_8 -THF)-Spektrum der Verbindung 1 in D_8 -THF im Bereich $\delta = 110$ -160 ppm.

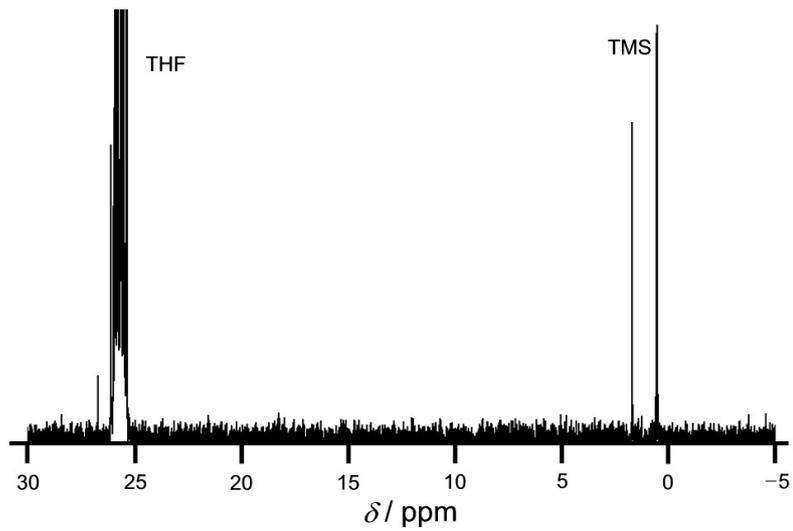


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(D_8 -THF)-Spektrum der Verbindung 1 in D_8 -THF $\delta = -5$ -30 ppm.

Verbindung 2

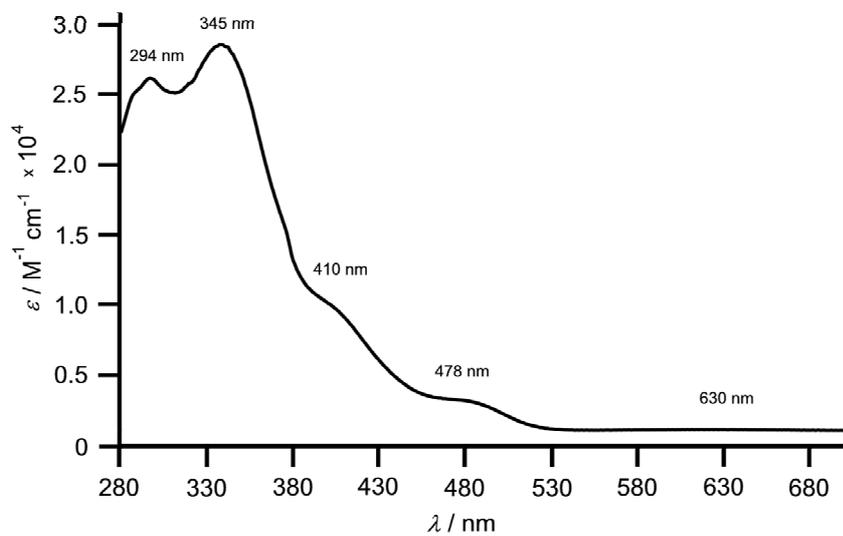


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 2 in D_8 -THF im Bereich $\delta = 110$ -160 ppm.

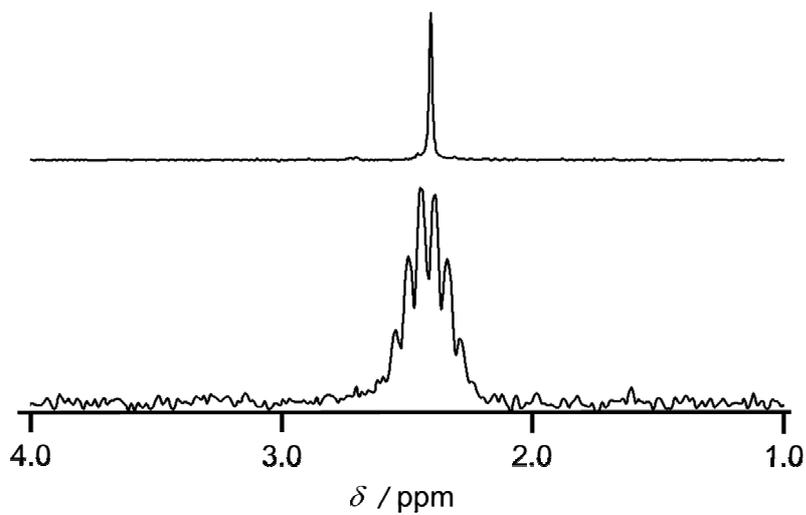


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(D_8 -THF)-Spektrum der Verbindung 2 in D_8 -THF im Bereich $\delta = -5$ -30 ppm.

Verbindung 3

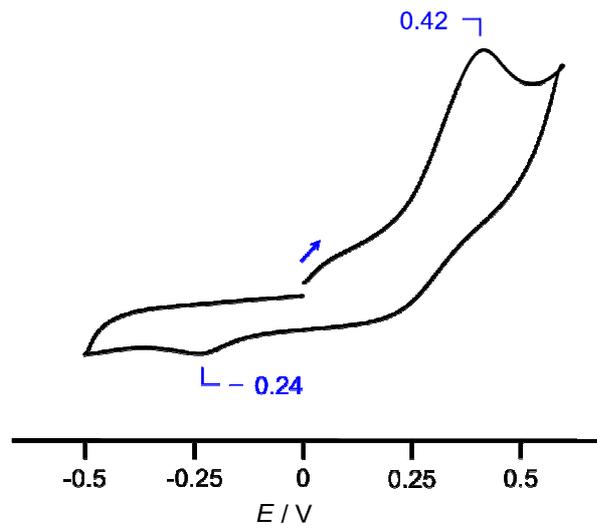


UV/Vis-Spektrum von **3** in THF.

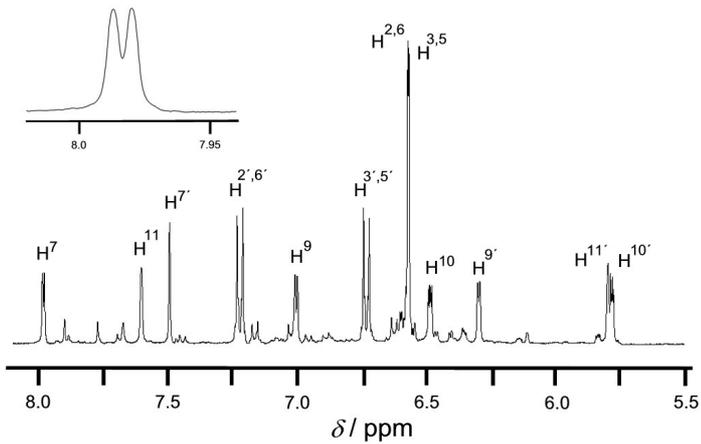


³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **3** unten in D₈-THF, oben: ³¹P{¹H}-NMR.

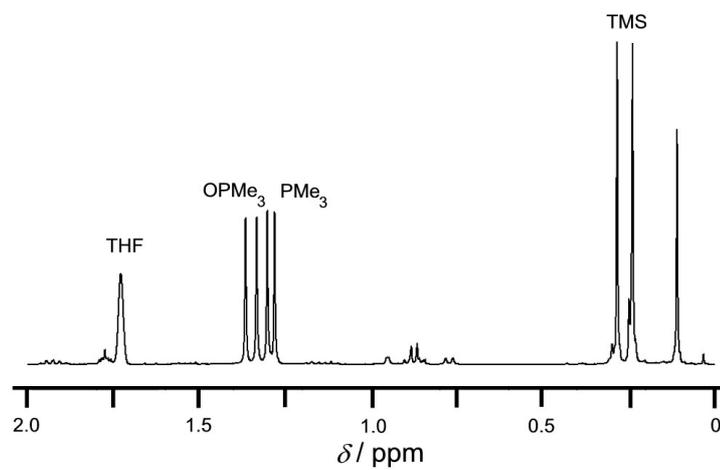
Anhang



CV von **3** in THF vs. SCE.

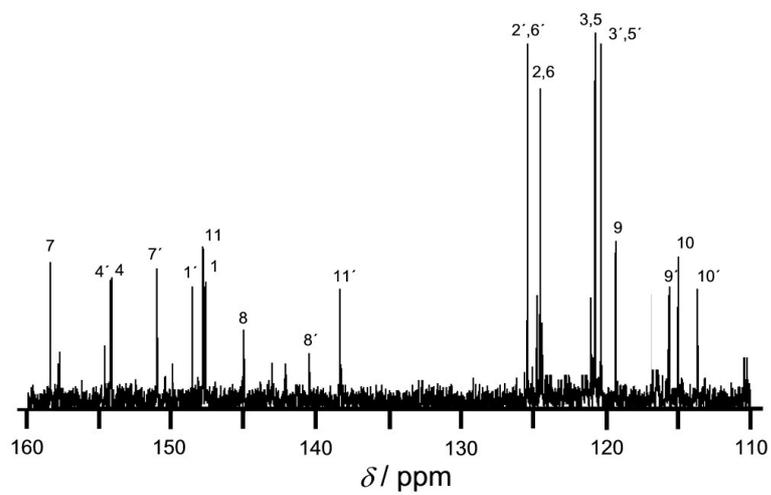


$^1\text{H-NMR}(\text{D}_8\text{-THF})$ -Spektrum der Verbindung **3** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 5.5\text{-}8.0$ ppm.

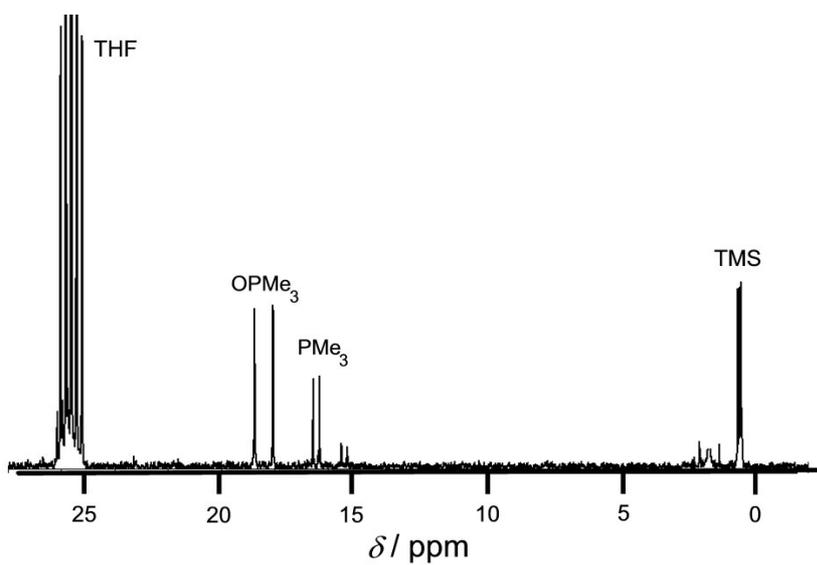


$^1\text{H-NMR}(\text{D}_8\text{-THF})$ -Spektrum der Verbindung **3** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 0\text{-}2.0$ ppm.

Anhang

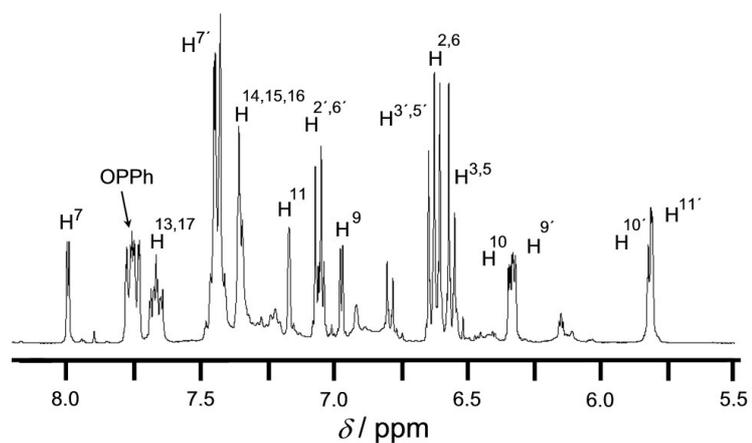
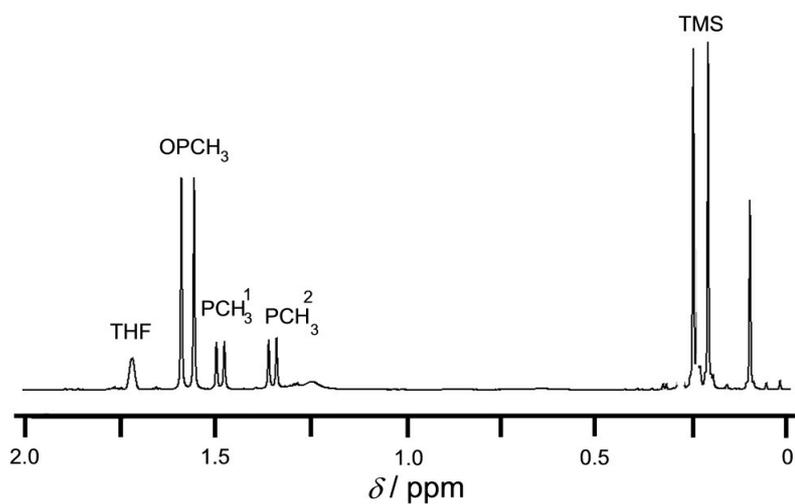
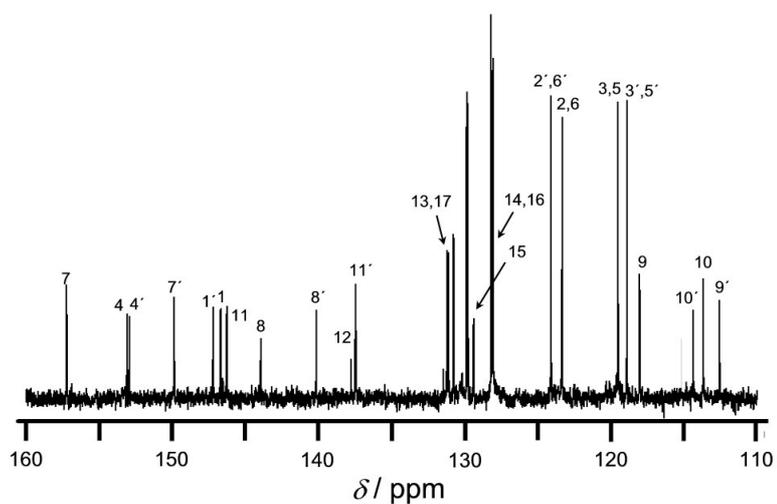


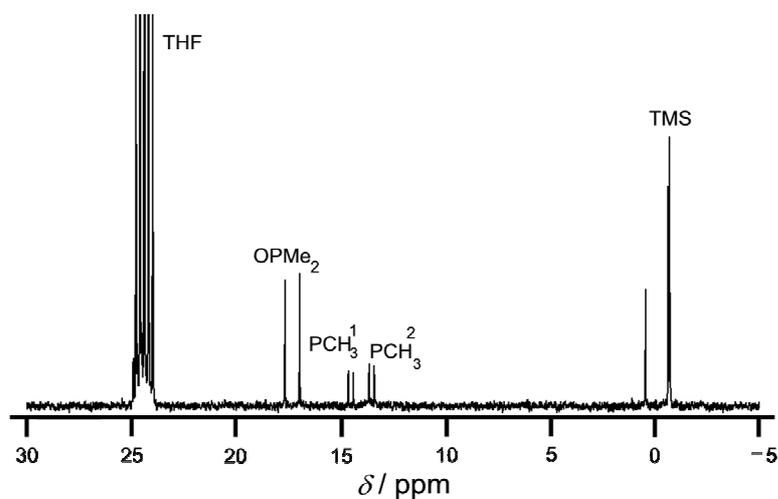
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(D_8 -THF)-Spektrum der Verbindung **3** in D_8 -THF im Bereich $\delta = 110$ -160 ppm.



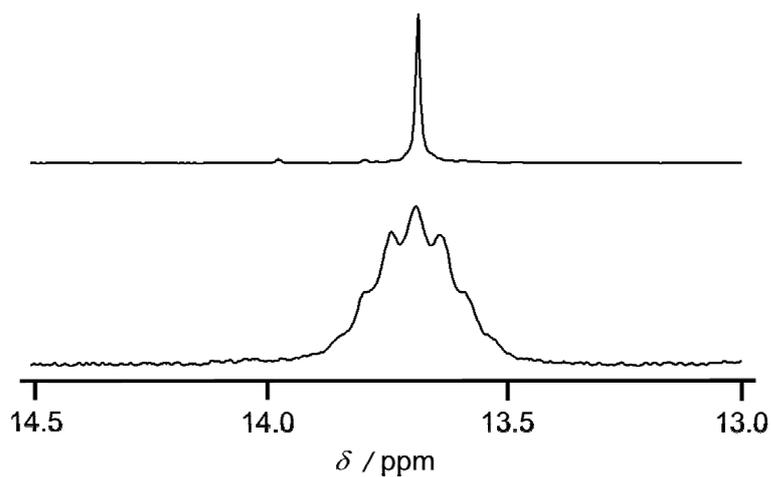
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(D_8 -THF)-Spektrum der Verbindung **3** in D_8 -THF im Bereich $\delta = -5$ -30 ppm.

Verbindung 4

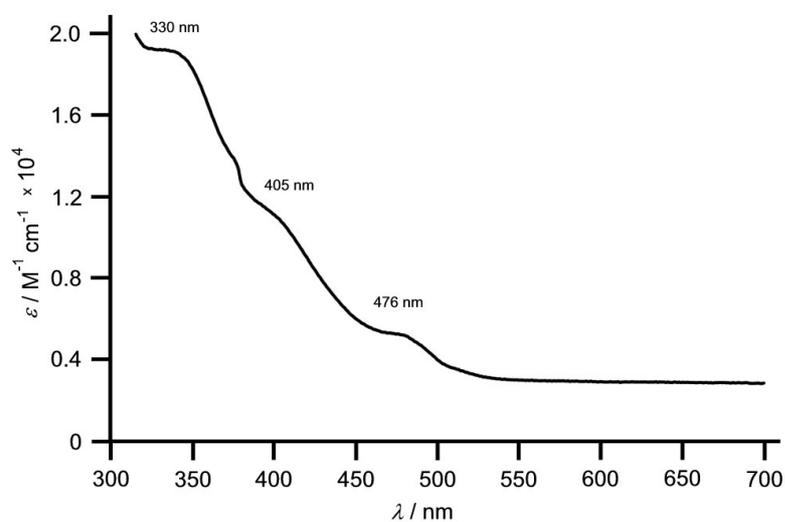
 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 4 in D_8 -THFim Bereich $\delta = 5.5\text{-}8.25$ ppm. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 4 in D_8 -THF im Bereich $\delta = 0\text{-}2.0$ ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 4 in D_8 -THF im Bereich $\delta = 110\text{-}160$ ppm.



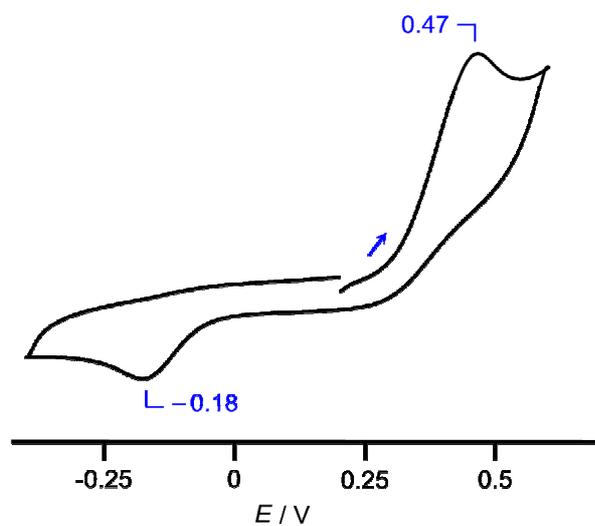
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4** in D_8 -THF im Bereich $\delta = -5$ -30 ppm.



^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **4** unten in D_8 -THF, oben $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

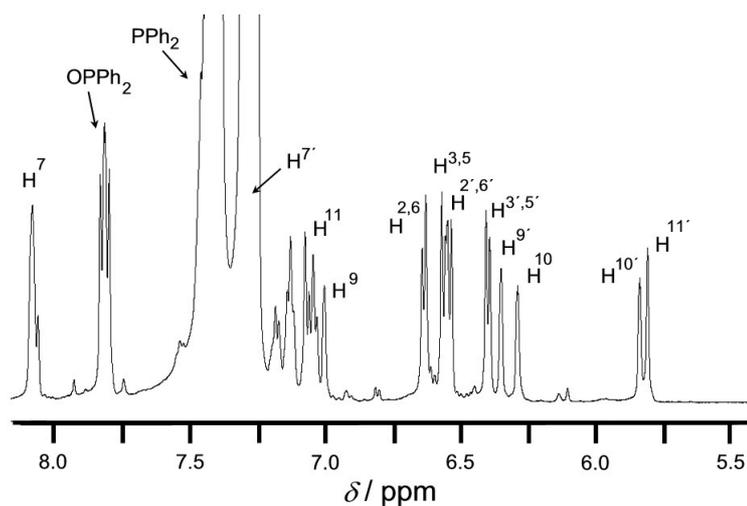


UV/Vis-Spektrum von **4** in THF.

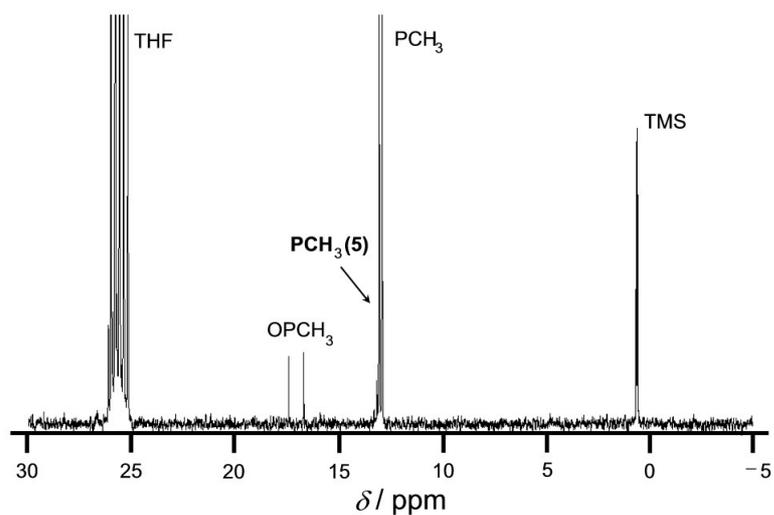
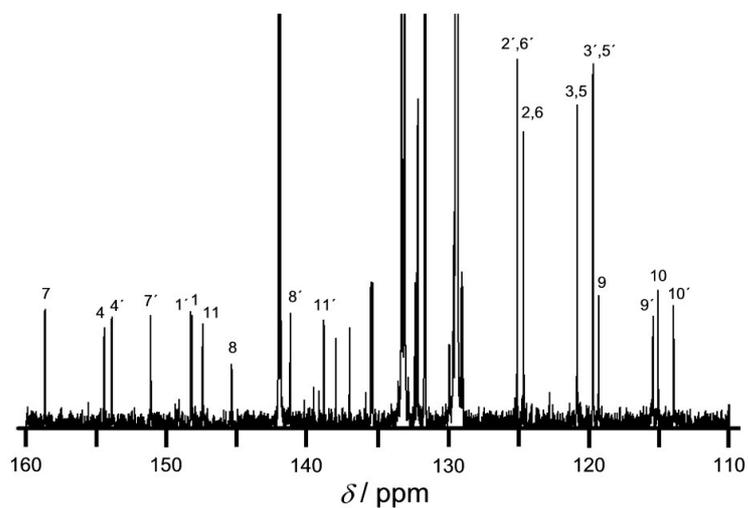
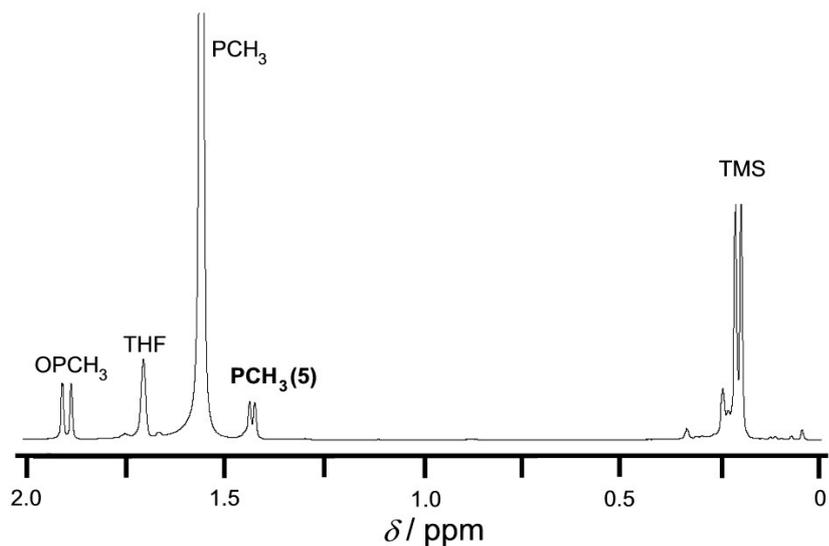


CV von **4** in THF, vs SCE.

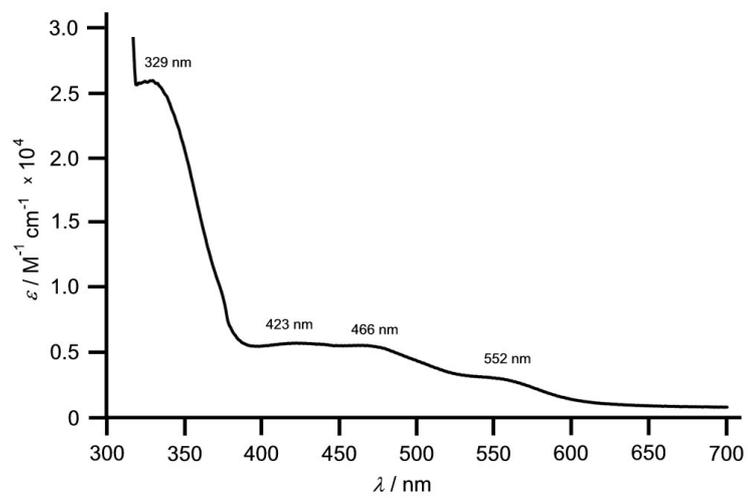
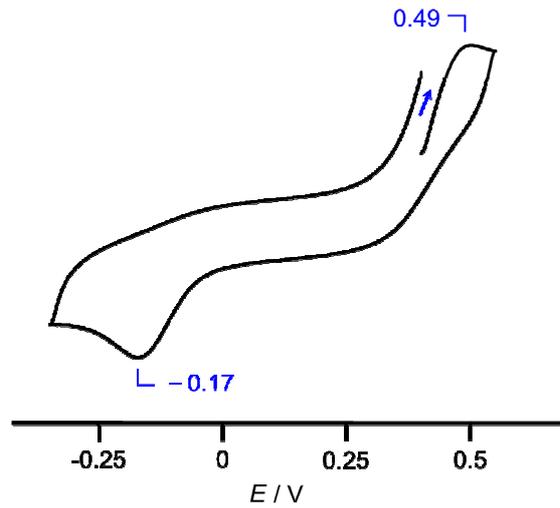
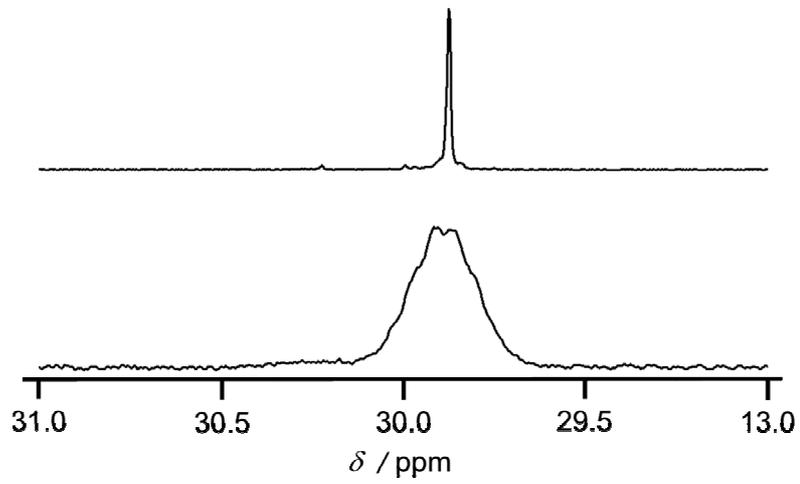
Verbindung **5**



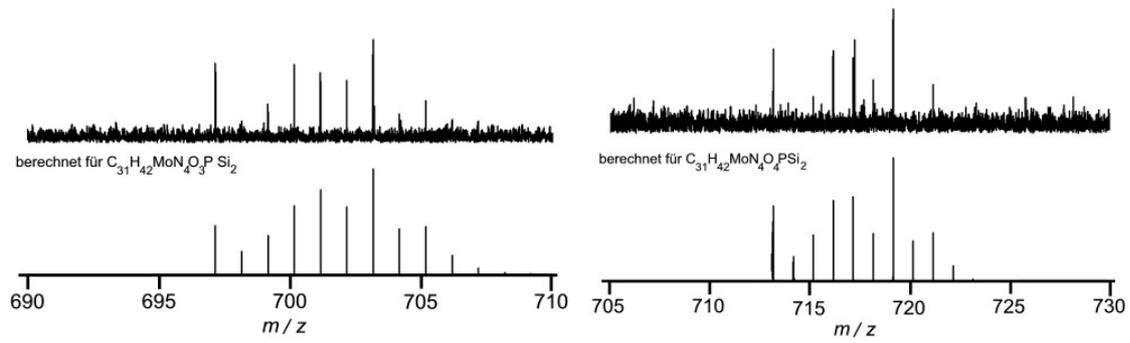
^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **5** in D_8 -THF im Bereich $\delta = 5.5\text{--}8.25$ ppm.



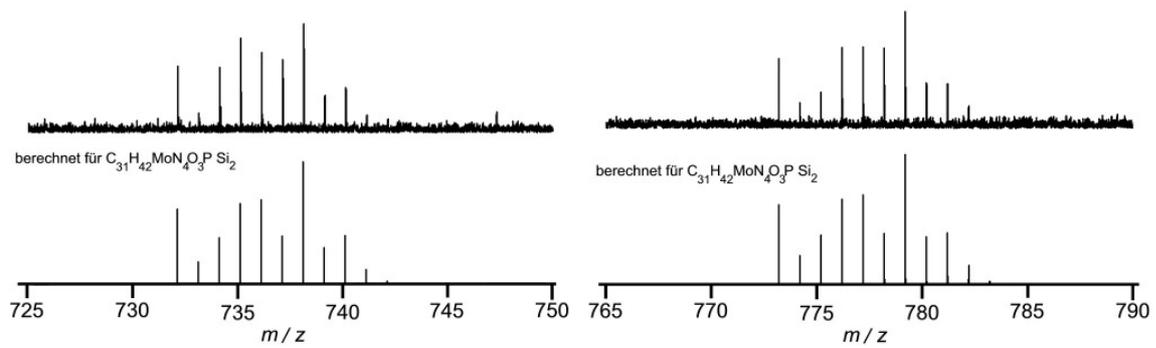
Anhang



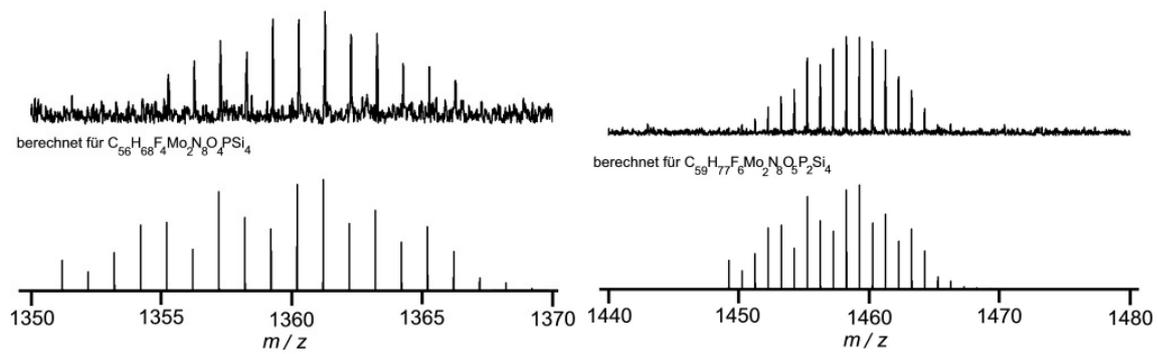
Verbindung 6



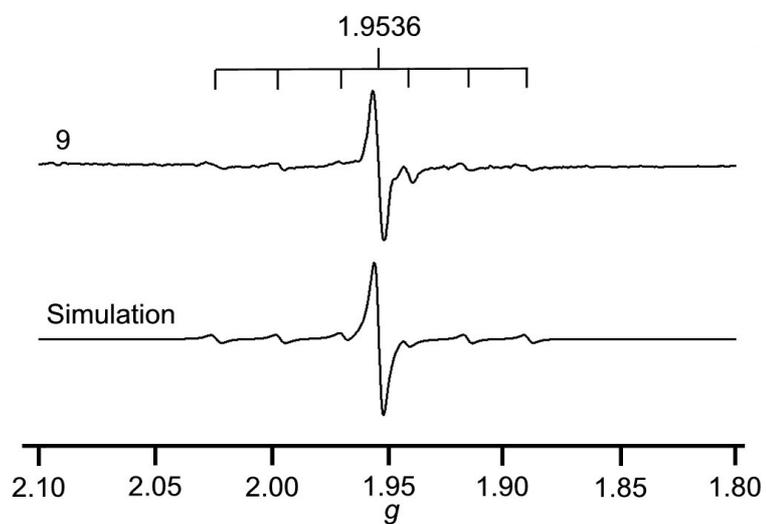
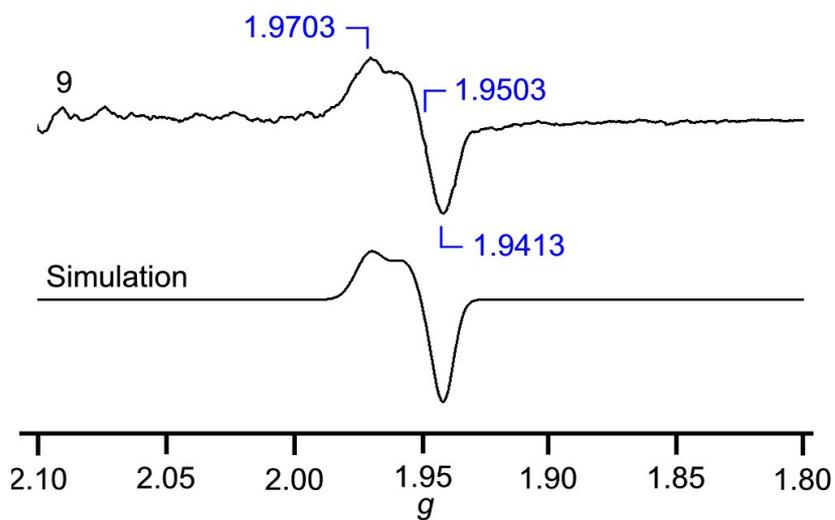
Links: Molpeak von 3 mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 719$ mit Simulation (unten).



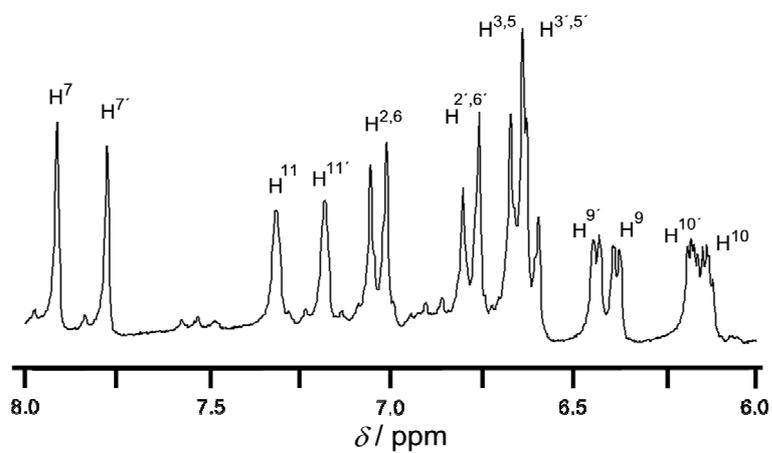
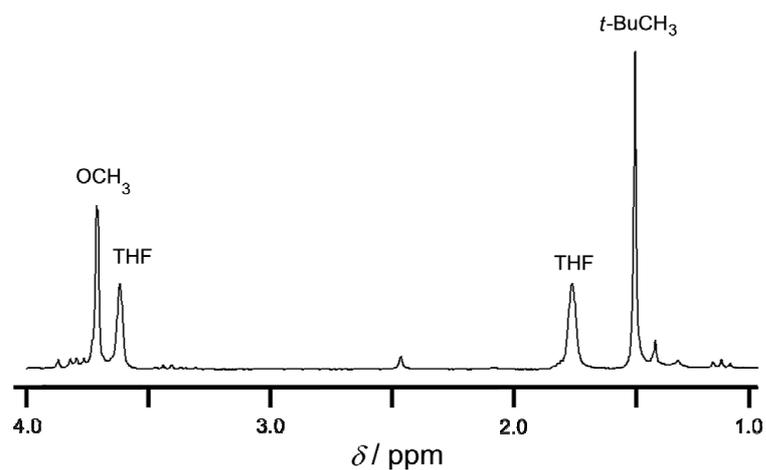
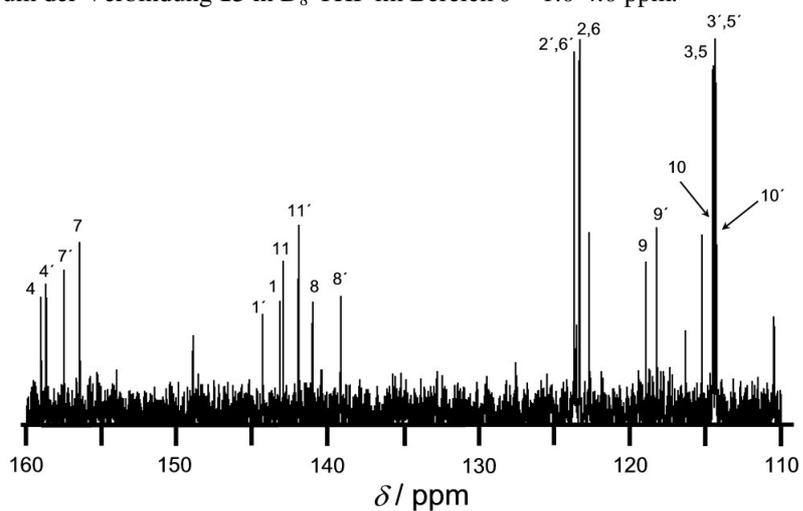
Links: Peak bei $m/z = 738$ mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 779$ mit Simulation (unten).

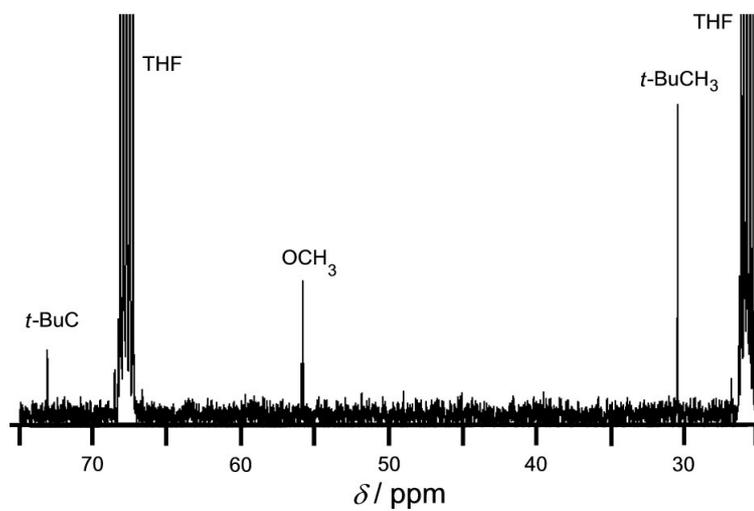


Links: Peak bei $m/z = 1361$ mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 1458$ mit Simulation (unten).

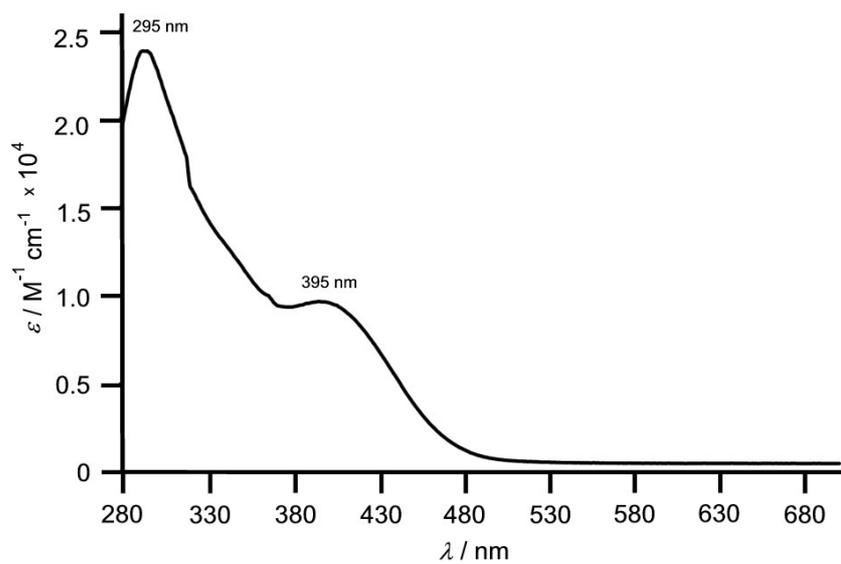
Verbindung **9**Isotropes EPR-Spektrum der Verbindungen **9** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.Anisotropes EPR-Spektrum der Verbindungen **9** in THF bei 115 K, $\nu = 9.43$ GHz und Simulation.

Verbindung 13

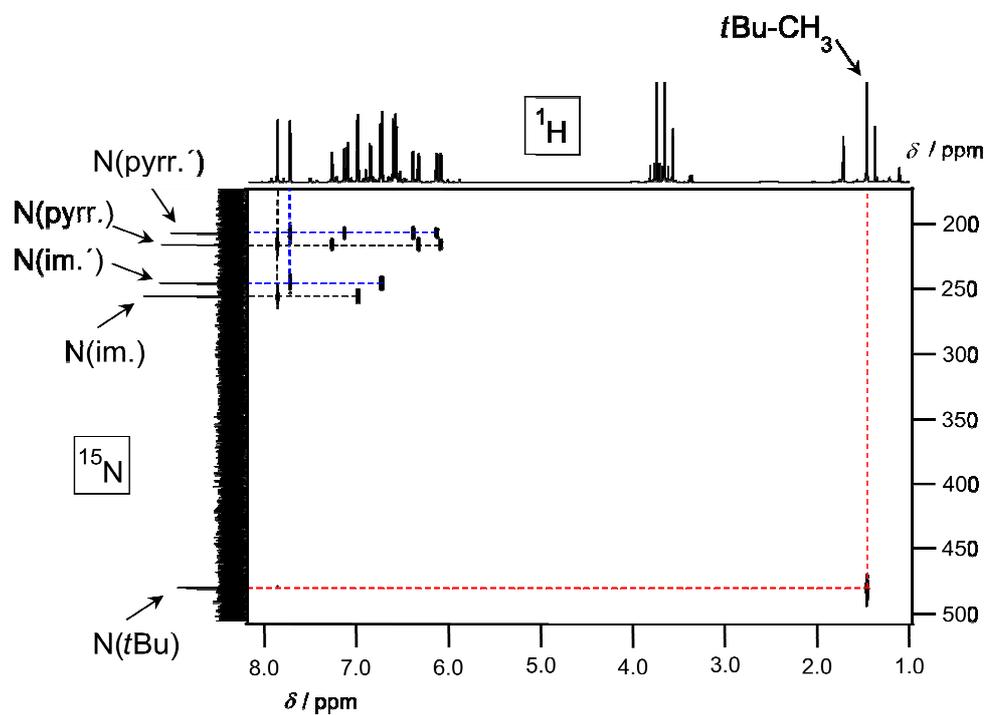
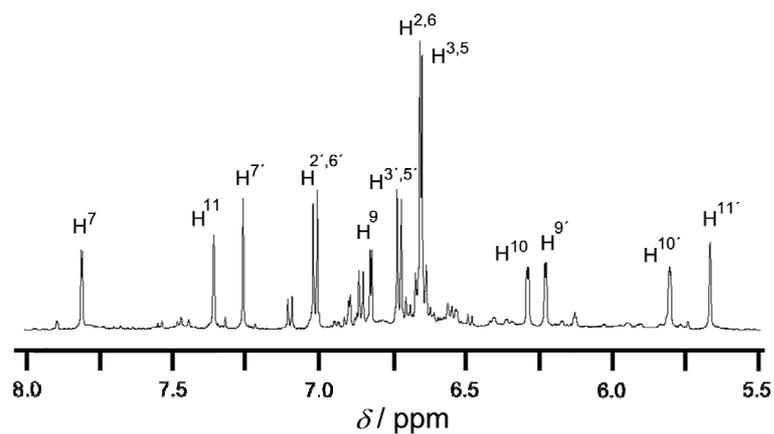
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 13 in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 6.0$ - 8.0 ppm. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 13 in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 1.0$ - 4.0 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 13 in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 110$ - 160 ppm.

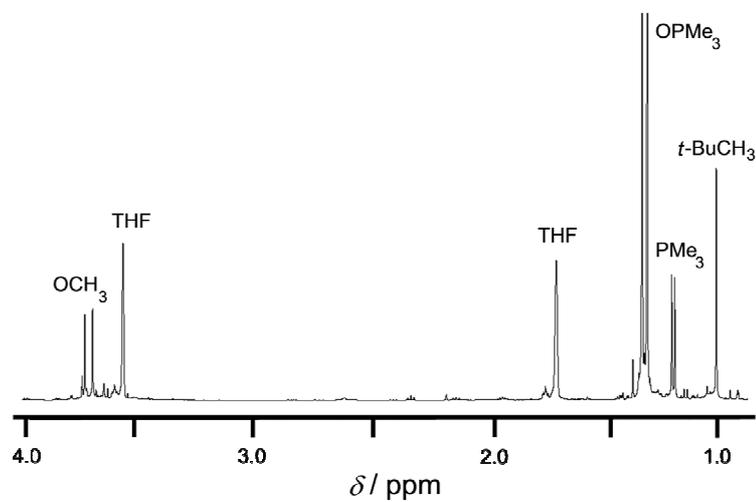


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **13** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 25\text{-}75$ ppm.

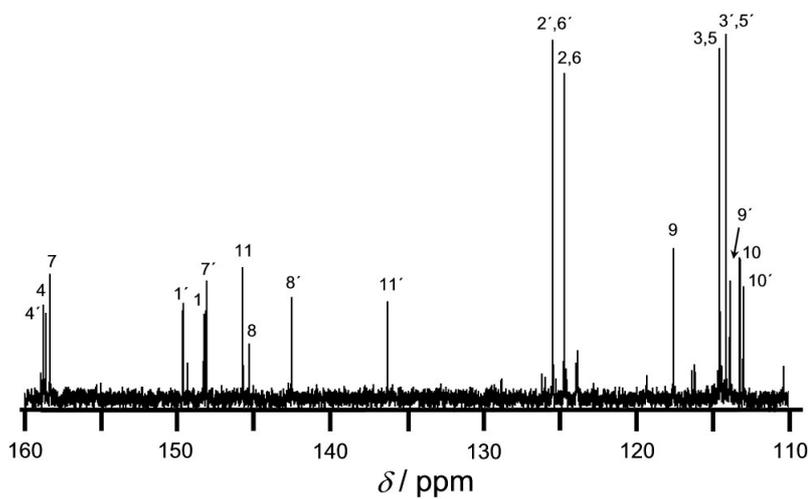


UV/Vis-Spektrum von **13** in THF.

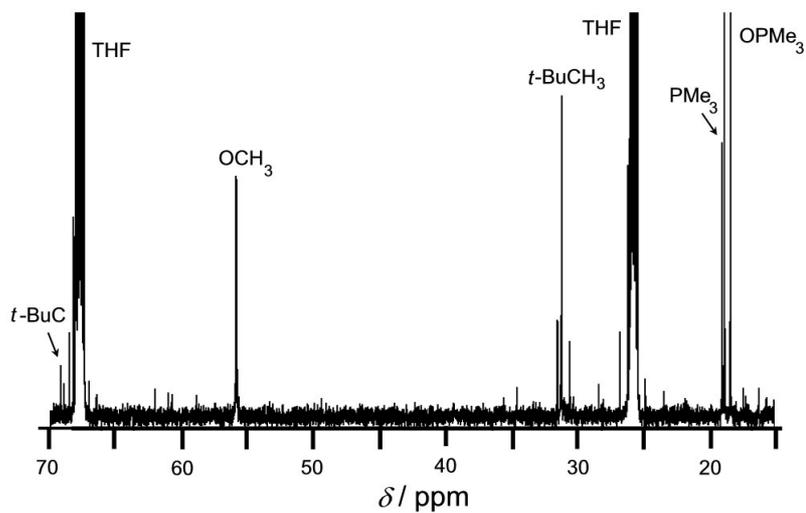
NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **13** in D₈-THF.**Verbindung 14**¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **14** in D₈-THF im Bereich $\delta = 5.5$ -8.0 ppm.



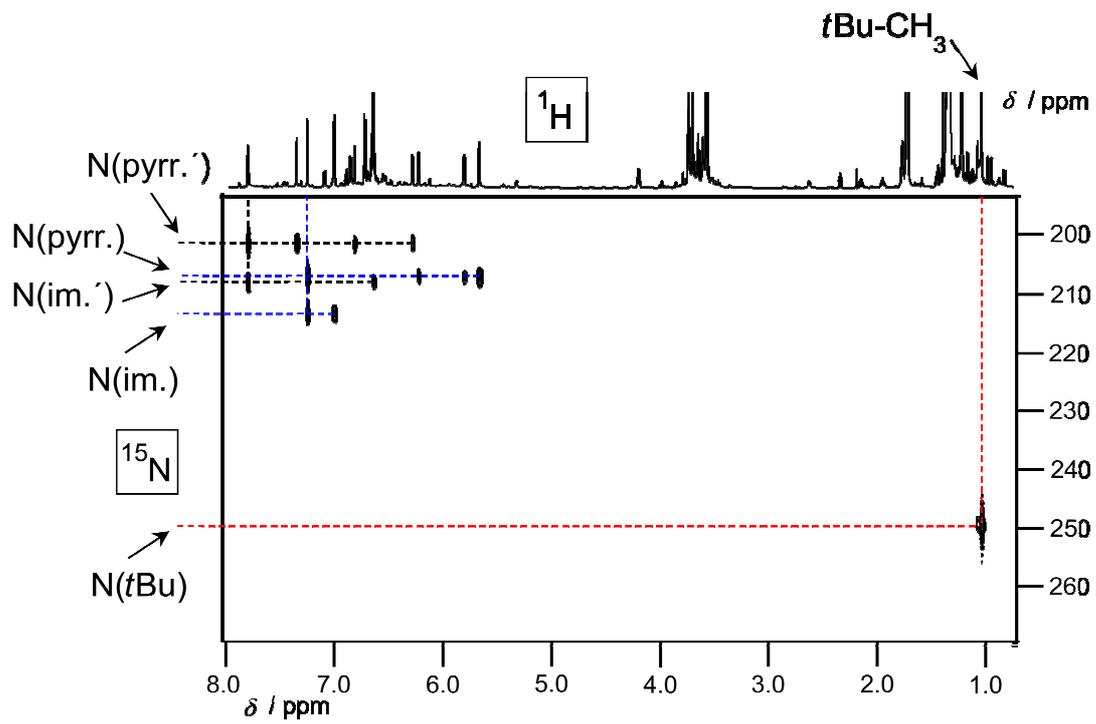
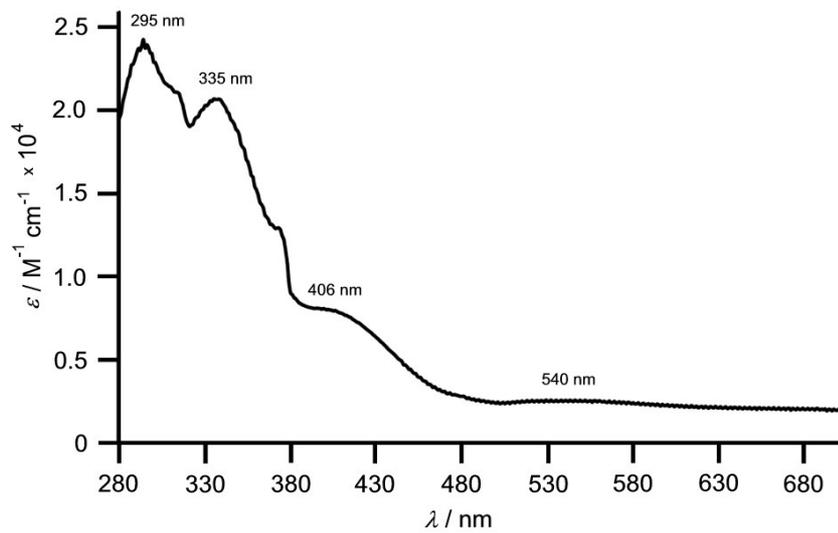
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **14** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 0.9\text{-}4.0$ ppm.



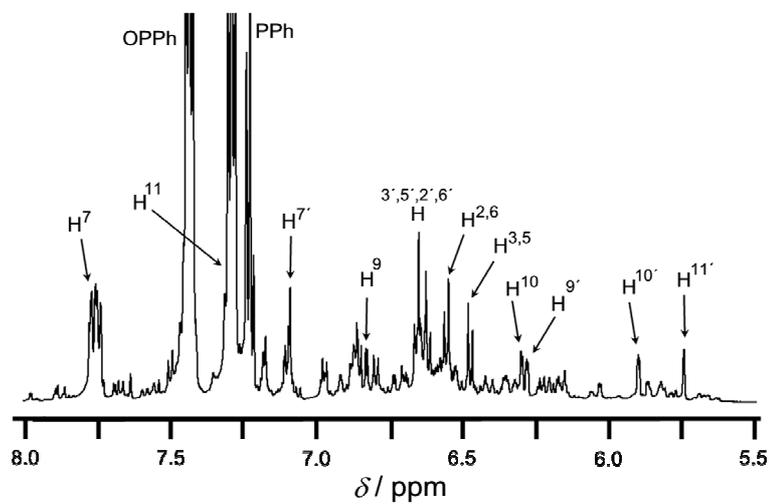
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **14** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 110\text{-}160$ ppm.



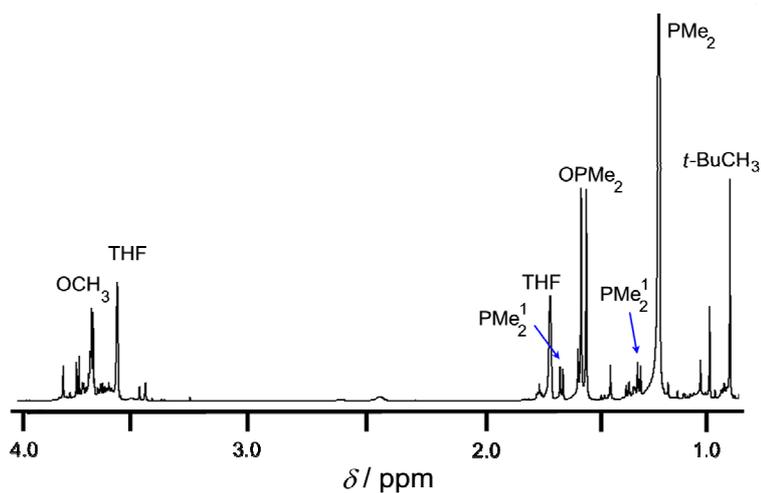
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **14** in $\text{D}_8\text{-THF}$ im Bereich $\delta = 15\text{-}70$ ppm.

NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **14** in $\text{D}_8\text{-THF}$.UV/Vis-Spektrum von **14** in THF.

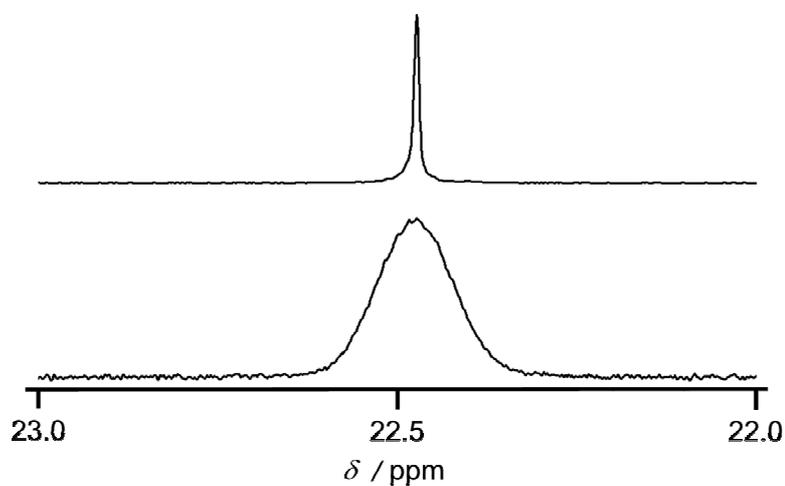
Verbindung 15



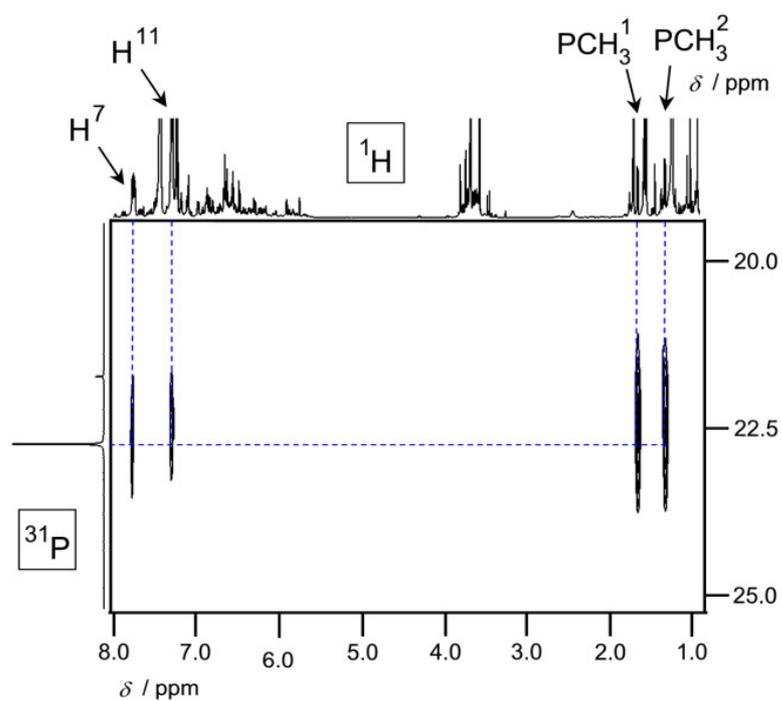
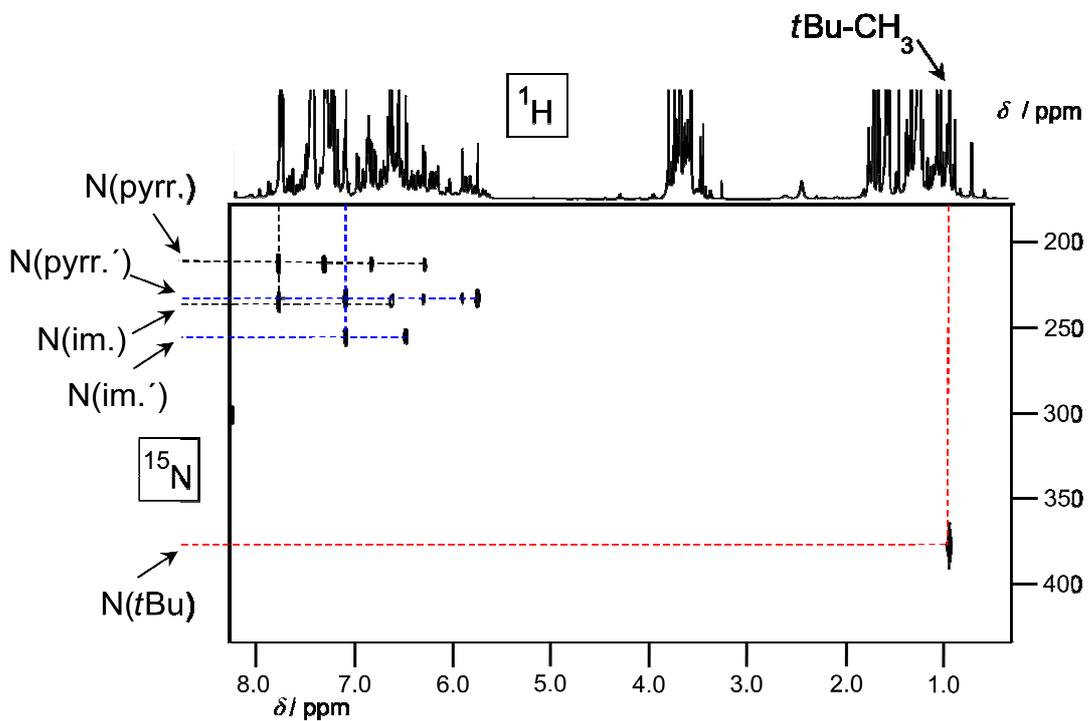
^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **15** in D_8 -THF im Bereich $\delta = 5.5\text{-}8.0$ ppm.

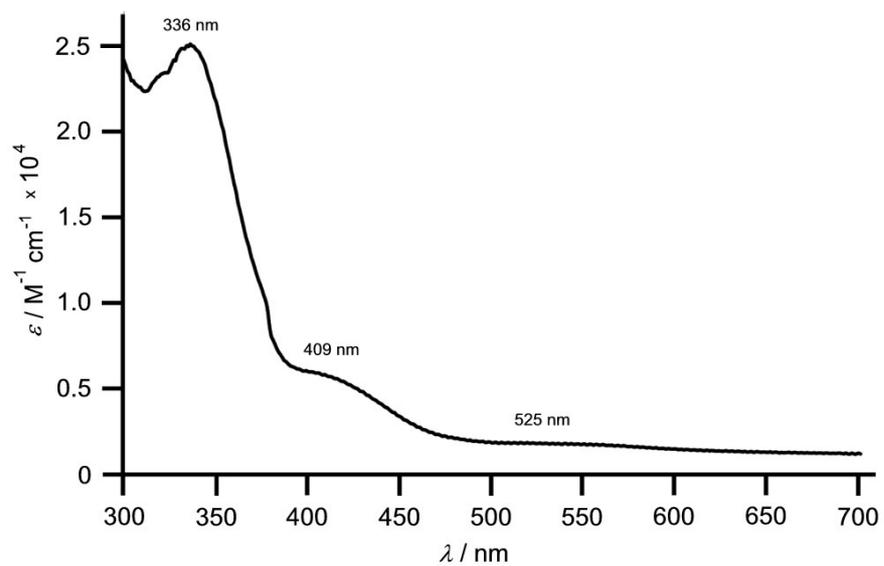
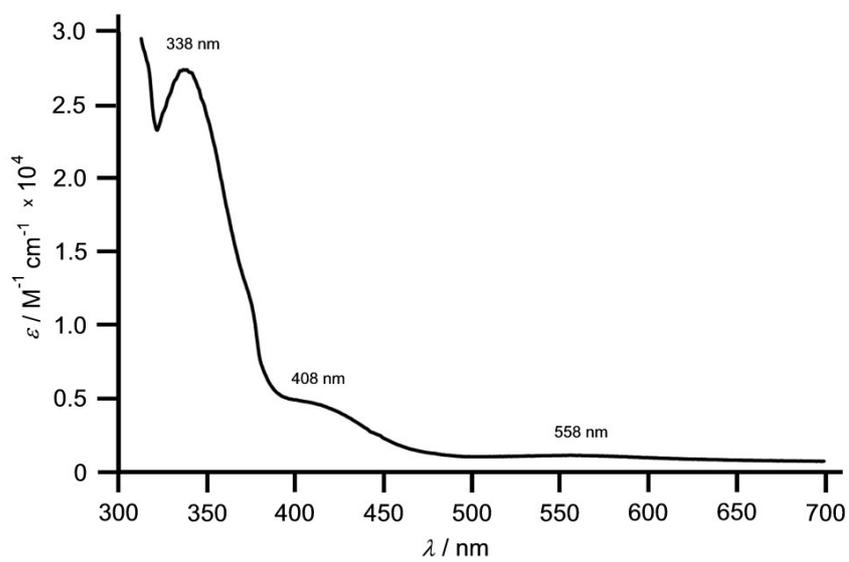


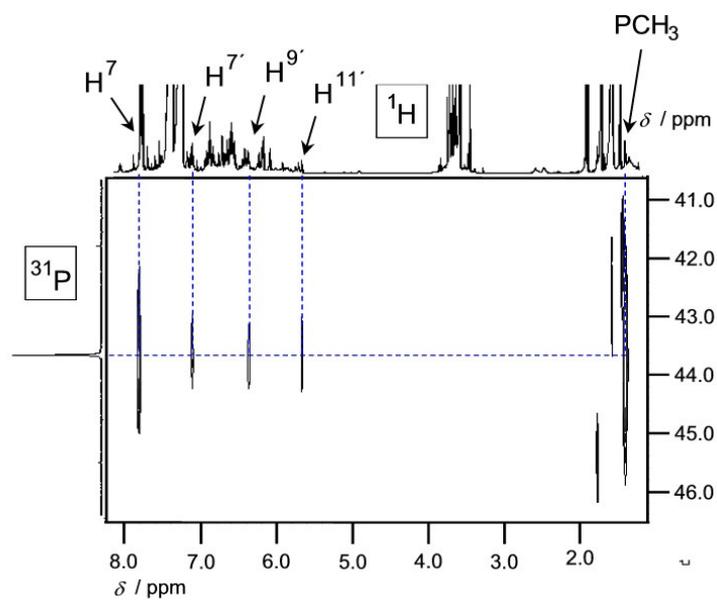
^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **15** in D_8 -THF im Bereich $\delta = 0.9\text{-}4.0$ ppm.



^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **15** unten in D_8 -THF, oben $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

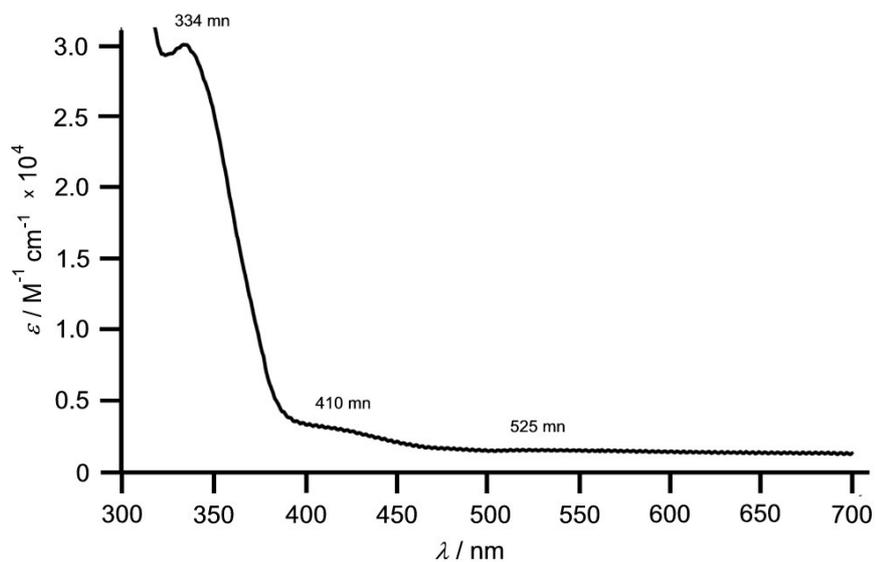
PH-HSQC-Spektrum der Verbindung **15** in D_8 -THF.NH-HSQC-Spektrum der Verbindung **15** in D_8 -THF.

UV/Vis-Spektrum von **15** in THF.**Verbindung 16**UV/Vis-Spektrum von **16** in THF.

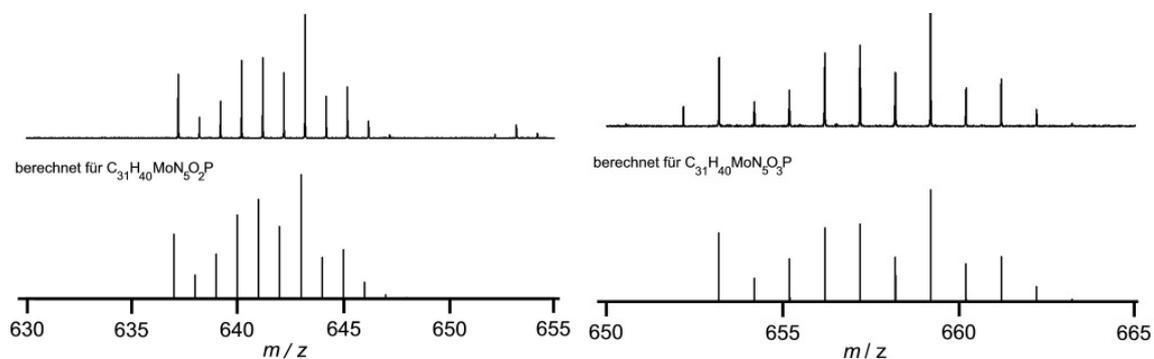


PH-HSQC-Spektrum der Verbindung **16** in D₈-THF.

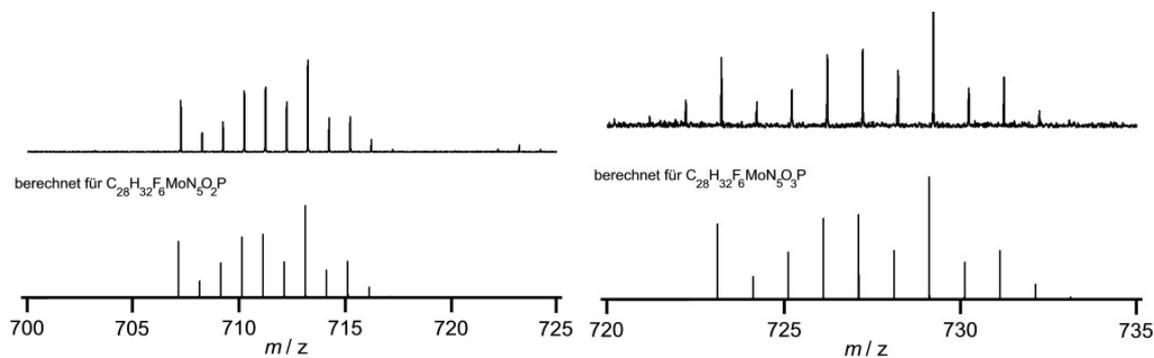
Verbindung **17**



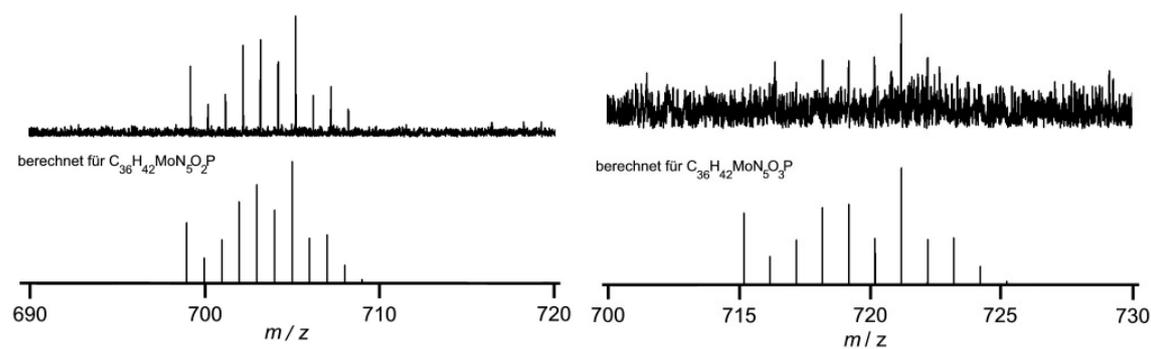
UV/Vis-Spektrum von **17** in THF.

Verbindung 18

Links: Molpeak von **18** mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 659$ mit Simulation (unten).

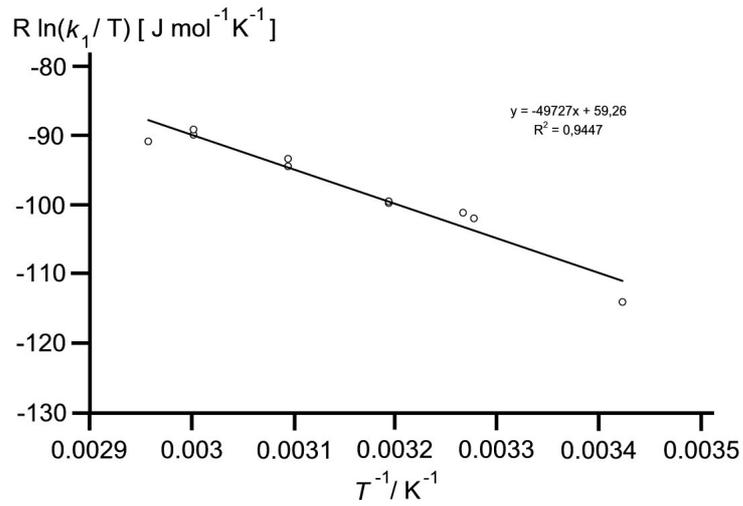


Links: Peak bei $m/z = 713$ mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 729$ mit Simulation (unten)

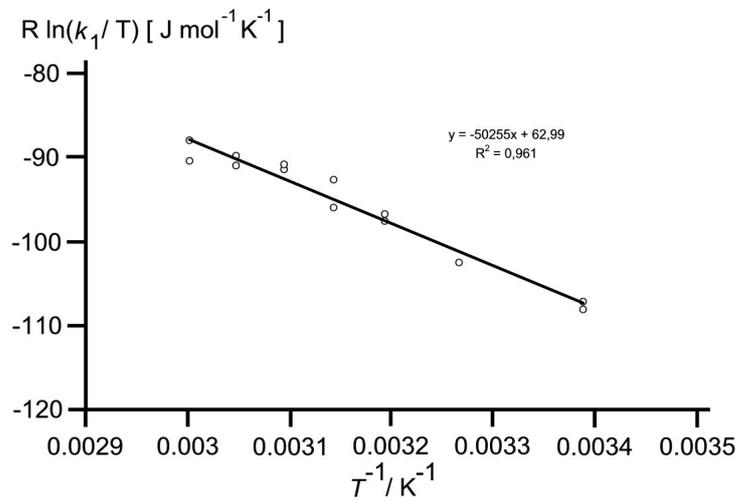
Verbindung 19

Links: Molpeak von **19** mit Simulation (unten), rechts: Peak bei $m/z = 721$ mit Simulation (unten).

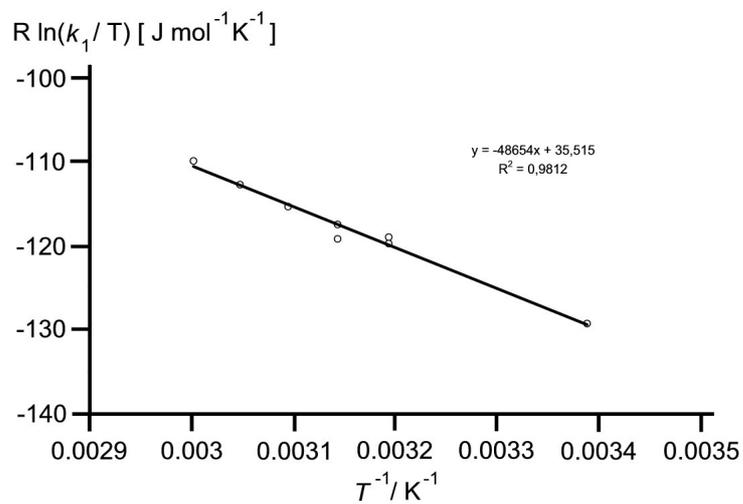
Eyring-Analyse



Eyring-Plot für die Reaktion von **1** mit Trimethylphosphan in THF.

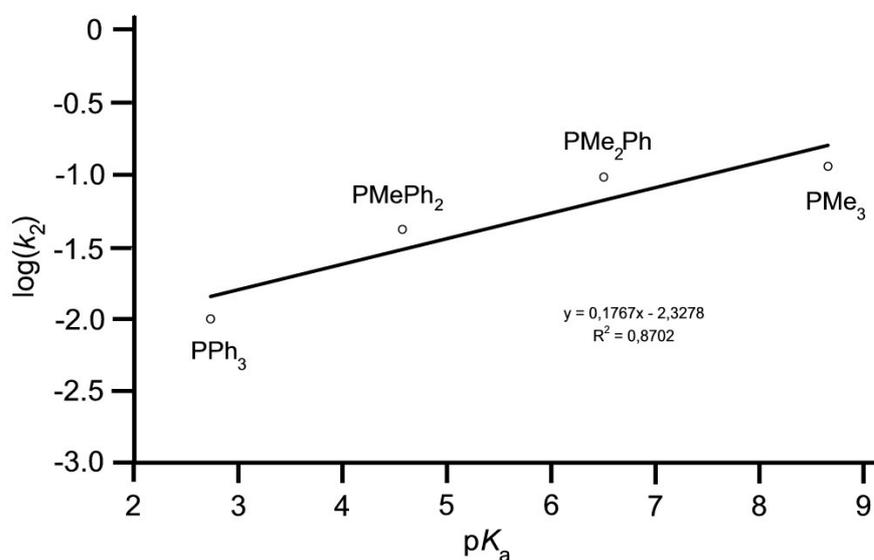


Eyring-Plot für die Reaktion von **1** mit Dimethylphenylphosphan in THF.

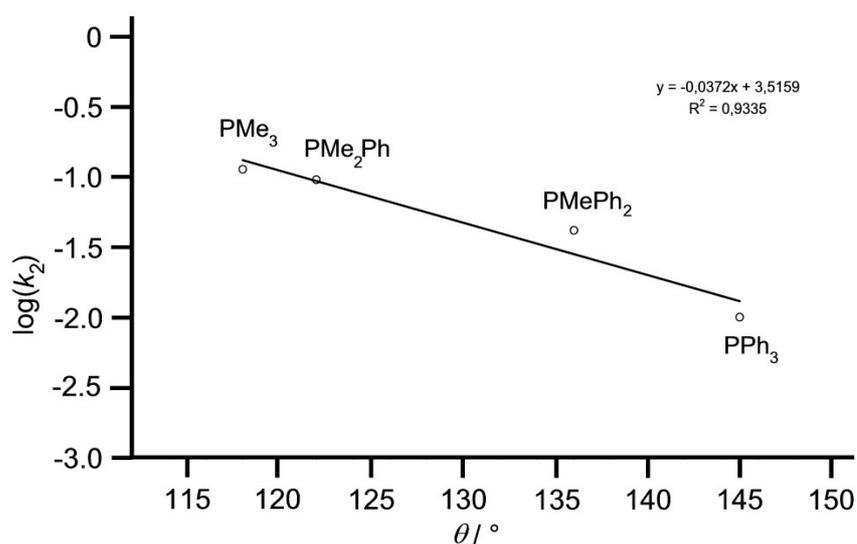


Eyring-Plot für die Reaktion von **1** mit Triphenylphosphan in THF.

Quantitative Analyse von Ligandeneffekten



Auftragung des dekadischen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 bei $T = 295$ K der Reaktion von **1** mit den Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) in THF über den $\text{p}K_a$ -Wert der Phosphane.



Auftragung des dekadischen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 bei $T = 295$ K der Reaktion von **1** mit den Phosphanen $\text{PMe}_n\text{Ph}_{3-n}$ ($n = 0 \dots 3$) in THF über den Kegelwinkel θ der Phosphane.

8 Publikationsliste

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen:

„Polymer-Supported Dioxido-Mo^{VI} Complexes as Truly Functional Molybdenum Oxotransferase Model Systems”

K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1020-1026.

“Experimental and theoretical study of a truly functional biomimetic molybdenum oxotransferase analogue system“

K. Heinze, G. Marano, A. Fischer, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1199-1211.

„Oxido-Molybdenum(IV, V, VI) Complexes with Relevance to Molybdenum Enzymes: Oxygen Atom Transfer, Redox Chemistry and EPR Spectroscopy“

K. Heinze, A. Fischer, eingereicht.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Vorträge:

„Die Zählung von Mo(V): Festphasen als Schutzhülle für biomimetische Modelle Molybdän-haltiger Oxotransferasen“

24. Werkstattgespräch des SFB 623 „Molekulare Katalysatoren – Struktur und Funktionsdesign“ Mai **2006**.

“Solid phases as support for biomimetic models of Molybdenum-containing Oxotransferases”

Koordinationschemikertreffen, Berlin, Februar **2007**

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Posterpräsentationen:

“Solid phases as support for biomimetic catalysts”

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Juli **2005**

“Solid phases as support for biomimetic catalysts”

SFB 623, Joint workshop “Concepts and Advances in Modern Catalysis”, Mai **2006**

“Polymer-supported truly functional Molybdenum Oxotransferase Model System”

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Juli **2007**

9 Literaturverzeichnis

- 1 A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, *Walter de Gruyter*, **1995**, 101. Auflage.
- 2 J. T. Bolin, N. Campobasso, S. W. Muchmore, W. Minor, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, In *New Horizons in Nitrogen Fixation*, R. Palacios, J. Mora, W. E. Newton, Eds., Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, **1993**, 89.
- 3 J.-J. Wang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11156-11164.
- 4 R. H. Grubbs, *Comprehensive Organomet. Chem.* **1982**, *8*, 499-551.
- 5 C. G. Young, in: *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metals* (Ed.: B. Meunier), Imperial College Press, London, **2004**, 415–479.
- 6 Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko, Lubert Stryer: *Biochemie* **2003**, 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin.
- 7 E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563-2606.
- 8 R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757-2816.
- 9 C. Kisker, H. Schindelin, D. Baas, J. Retey, R. U. Meckenstock, P. M. H. Kroneck, *Microbiol. Rev.* **1999**, *22*, 503-521.
- 10 L. Que, R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2607-2624.
- 11 F. Fusetti, K. H. Schröter, R. A. Steiner, P. van Noort, T. Pijning, H. J. Rozeboom, K. H. Kalk, M. R. Egmond, B. W. Dijkstra, B. W. *Structure* **2002**, *10*, 259-268.
- 12 M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841-2888.
- 13 P. Chelikani, I. Fita, P. C. Loewen, *Cell. Mol. Life Sci.* **2004**, *61*, 192–208.
- 14 J. J. G. Moura, C. D. Brondino, J. Trincao, M. J. Romao, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 791-799.
- 15 J. M. Tunney, J. McMaster, C. D. Garner, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 8 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, Amsterdam, **2004**, pp. 459–477.

-
- 16 B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625-2658.
- 17 R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401-1449.
- 18 R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183-221.
- 19 J. H. Enemark, C. G. Young, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 1-88.
- 20 L. M. Thomson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3995-4002.
- 21 M. A. Pietsch, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1996**, 1273-1278.
- 22 B. W. Kail, L. M. Perez, S. D. Zaric, A. J. Millar, C. G. Young, M. B. Hall, P. Basu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7501-7509.
- 23 S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1166-1176.
- 24 A. K. Rappe, W. A. Goddard III, *Nature*, **1980**, 311-312.
- 25 M. S. Reynolds, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3057-3062.
- 26 J. A. Craig, E. W. Harlan, B. S. Snyder, M. A. Whitener, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2082-2091.
- 27 X. Ma, C. Schulzke, Z. Yang, A. Ringe, J. Magull, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5497-5505.
- 28 I. K. Dhawan, M. A. Bruck, B. Schilling, C. Grittini, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 7508-7515.
- 29 A. Müller, S. Roy, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH, **2004**, 452-473.
- 30 F. Jalilehvand, B. S. Lim, R. H. Holm, B. Hedman, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5531-5536.
- 31 Y. Izumi, T. Glaser, K. Rose, J. Master, P. Basu, J. H. Enemark, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10035-10046.
- 32 G. N. George, C. A. Kipke, R. C. Prince, R. A. Sunde, J. H. Enemark, S. P. Cramer, *Biochemistry*, **1989**, *28*, 5075-5080.
- 33 K. Heffron, C. Lger, R. A. Rothery, J. H. Weiner, F. A. Armstrong, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 3117-3126.
- 34 J. R. Pilbrow, G. R. Hanson, *Methods in Enzymology*, **1993**, *227*, 330-353.

- 35 P. Basu, A. M. Raitsimring, J. H. Enemark, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1088-1094.
- 36 R. L. McNaughton, M. E. Helton, M. M. Cosper, J. H. Enemark, M. L. Kirk, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1625-1637.
- 37 M. M. Cosper, F. Neese, A. A. Atashkin, M. D. Carducci, A. M. Raitsimring, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1290-1301.
- 38 C. Enroth, B. T. Eger, K. Okamoto, T. Nishino, T. Nishino, E. F. Pai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2000**, *97*(20), 10723-10728.
- 39 N. Schrader, K. Fischer, K. Theis, R. R. Mendel, G. Schwarz, C. Kisker, *Structure*, **2003**, *11*, 1251-1263.
- 40 R. C. Bray, B. Adams, A. T. Smith, R. L. Richards, D. J. Lowe, S. Bailey, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 9810-9820.
- 41 A. S. Alpine, A. G. McEwan, S. Bailey, *J. Mol. Biol.* **1998**, *275*, 613-623.
- 42 J. M. Pauff, J. Zhang, C. E. Bell, R. Hille, *J. Biol. Chem.* **2008**, *283*(8), 4818-4824.
- 43 R. Kirmse, J. Stach, "ESR-Spektroskopie. Anwendungen in der Chemie" WTB 202, Akademie-Verlag Berlin **1985**.
- 44 G. Palmer, "Electron paramagnetic resonance of Metalloproteins", *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry: Spectroscopy and magnetism*, von L. Que, Jr. (Herausg.), *University science books, US* **2000**.
- 45 K. V. Rajagoplan, S. Kramer, S. Gardlik, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 573-576.
- 46 R. C. Bray, S. Gutteridge, M. T. Lamy, T. Wilkinson, *Biochem. J.* **1983**, *211*, 227-236.
- 47 R. C. Bray, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 591-595.
- 48 S. Gutteridge, M. T. Lamy, R. C. Bray, *Biochem. J.* **1980**, *191*, 285-288.
- 49 H.-K. Li, C. Temple, K. V. Rajagoplan, H. Schindelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7673-7680.
- 50 B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1968**, *59*, 498.
- 51 R. J. P. Williams, *Eur. J. Biochem.*, **1995**, *234*, 363.

-
- 52 J. P. McNamara, I. H. Hillier, T. S. Bhachu, C. D. Garner, *Dalton Trans.* **2005**, 3572-3579.
- 53 M. Leopoldini, N. Russo, M. Toscano, M. Dulak, T. A. Wesolowski, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2532-2541.
- 54 M. G. Rivas, P. J. Gonzalez, C. D. Brondino, J. J. G. Moura, I. Moura, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1617-1622.
- 55 J. J. G. Moura, C. D. Brondino, J. Trincao, M. J. Romao, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 791-799.
- 56 H. Sugimoto, M. Tarumizu, K. Tanaka, H. Miyake, H. Tsukube, *Dalton Trans.* **2005**, 3558-3565.
- 57 P. J. Ellis, T. Conrads, R. Hille, P. Kuhn, *Structure*, **2001**, *9*, 125-132.
- 58 C. A. Bayse, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2199-2201.
- 59 R. Hille, J. H. Kim, C. Hemann, *Biochemistry* **1993**, *32*, 3973-3980.
- 60 G. L. Wilson, R. J. Greenwood, J. R. Pilbrow, J. T. Spence, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6803-6812.
- 61 A. Thapper, J. P. Donahue, K. B. Musgrave, M. W. Willer, E. Nordlander, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4104-4114.
- 62 C. D. Brondino, M. G. Rivas, M. J. Romao, J. J. G. Moura, I. Moura, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 788-796.
- 63 A. V. Astashkin, E. L. Klein, J. H. Enemark, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1623-1629.
- 64 M. Hofmann, J. K. Kassube, T. Graf, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 490-495.
- 65 M. Takuma, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6034-6043.
- 66 J. H. Enemark, J. J. A. Cooney, J.-J. Wang, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175-1200.
- 67 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842 – 1844.
- 68 S. A. Roberts, C., G. Young, C. A. Kipke, W. E. Cleland, K. Yamanouchi, M., D. Carducci, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3650-3656.
- 69 V. N. Nemykin, P. Basu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1928-1933.

-
- 70 B. Kail, V. N. Nemykin, C. C. Carrano, B. Hammes, P. Basu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1281-1291.
- 71 P. D. Smith, A. J. Millar, C. G. Young, A. Ghosh, P. Basu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9298-9299.
- 72 Z. Xiao, M. A. Bruck, J. H. Enemark, C. G. Young, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7508-7515.
- 73 A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romao, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332-1337.
- 74 Z. Xiao, M. A. Bruck, C. Doyle, J. H. Enemark, C. Grittini, R. W. Gable, A. G. Wedd, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5950-5962.
- 75 R. S. Sengar, V. N. Nemykin, P. Basu, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 748-756.
- 76 A. A. Eagle, L. J. Laughlin, C. G. Young, E. R. T. Tiekink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9195-9197.
- 77 L. J. Laughlin, A. A. Eagle, G. N. George, E. R. T. Tiekink, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 939-948.
- 78 S. C. Drew, J. P. Hill, I. Lane, G. R. Hanson, R. W. Gable, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2373-2387.
- 79 S. E. Lincoln, T. M. Loehr, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1907-1915.
- 80 A. J. Millar, C. J. Doonan, P. D. Smith, V. N. Nemykin, P. Basu, C. G. Young, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3255-3267.
- 81 C. J. Doonan, D. J. Nielsen, P. D. Smith, J. M. White, G. N. George, C. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 305-316.
- 82 S. C. Drew, C. G. Young, G. R. Hanson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2388-2397.
- 83 W. E. Cleland Jr., K. M. Barnhart, K. Yamanouchi, D. Collison, F. E. Mabbs, R. B. Ortega, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1017-1025.
- 84 Z. Xiao, R. W. Gable, A. G. Wedd, C. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2912-2921.
- 85 K. Peariso, B. S. Chohan, C. J. Carrano, M. L. Kirk, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6194-6203.
- 86 V. N. Nemykin, P. Basu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7494-7502.

-
- 87 R. H. Holm, J. M. Berg, *Pure & Appl. Chem.* **1984**, *56*, 11, 1645-1657.
- 88 J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 925-932.
- 89 J. P. Caradonna, P. R. Reddy, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2139-2144.
- 90 J. A. Craig, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2111-2115.
- 91 L. Stelzig, S. Kötte, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2921-2926.
- 92 C. J. Doonan, D. A. Slizys, C. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6430-6436.
- 93 K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4312-4320.
- 94 J. Jiang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1068-1072.
- 95 B. E. Schultz, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4244.
- 96 B. E. Schultz, S. F. Gheller, M. C. Muetterties, M. J. Scott, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2714-2722.
- 97 G. Speier, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *32*, 139-141.
- 98 J. Deli, G. Speier, *Trans. Met. Chem.* **1981**, *6*, 227-229.
- 99 J. Topich, J. T. Lyon III, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3202.
- 100 G. Lyashenko, G. Saischek, A. Pal, R. Herbst-Irmer, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Commun.* **2007**, 701-703.
- 101 Y.-L. Wong, Y. Yan, E. S. H. Chan, Q. Yang, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3057-3064.
- 102 Y.-L. Wong, J.-F. Ma, W.-F. Law, Y. Yan, W.-T. Wong, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 313-321.
- 103 A. Thapper, A. Behrens, J. Fryxelius, M. H. Johansson, F. Prestopino, M. Czaun, D. Rehder, E. Nordlander, *Dalton Trans.* **2005**, 3566-3571.
- 104 A. Thapper, R. J. Deeth, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1015-1018.
- 105 A. Thapper, R. J. Deeth, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6695-6702.
- 106 C. Lorber, M. R. Plutino, L. I. Elding, E. Nordlander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3997-4003.

-
- 107 A. Majumdar, K. Pal, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4196-4197.
- 108 K. Baba, T. Okamura, C. Suzuki, H. Yamamoto, T. Yamamoto, M. Ohama, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 894-901.
- 109 R. M. Jones, F. E. Inscore, R. Hille, M. L. Kirk, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4963-4970.
- 110 B. S. Lim, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1920-1930.
- 111 K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931-1943.
- 112 H. Sugimoto, M. Harihara, M. Shiro, K. Sugimoto, K. Tanaka, H. Miyake, H. Tsukube, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6386-6392.
- 113 S. Groysman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4090-4102.
- 114 G. Gourlay, D. J. Nielsen, J. M. White, S. Z. Knottenbelt, M. L. Kirk, C. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2164-2165.
- 115 T. Matsuda, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 454-457.
- 116 C. Y. Lorber, I. Pauls, J. A. Osborn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 755-758.
- 117 F. J. Arnaiz, R. Aguado, M. R. Pedrosa, A. De Cian, J. Fischer, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 2141-2147.
- 118 K. Most, J. Hoßbach, D. Vidovic, J. Magull, N. C. Mösch-Zanetti, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 463.
- 119 V. Sanz, T. Picher, P. Palanca, P. Gomez-Romero, E. Llopis, J. A. Ramirez, D. Beltran, A. Cervilla, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3113-3115.
- 120 R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83-124.
- 121 R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. J. O'Reagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- 122 J. Robbins, G. C. Bazan, J. S. Murdzek, M. J. O'Reagan, R. R. Schrock, *Organometallics* **1991**, 2902.
- 123 C. Pariya, K.N. Jayaprakash and A. Sarkar, *Coord. Chem Rev.* **1998**, *168*, 1-48.
- 124 K. A. Ruffanov, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. N. Gourevitch, J. Sundermeyer, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *Polyhedron* **2001**, *20*, 379-385.

-
- 125 I. Siewert, C. Limberg, B. Ziemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1078-1082.
- 126 S. P. Lankhuyzen, P. M. Florack, H. S. v. d. Baan, *J. Catal.* **1976**, *42*, 20.
- 127 R. K. Graselli, J. D. Burrington, J. F. Bradzil, *Farad. Discuss.* **1981**, *72*, 203.
- 128 J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1983**, *81*, 489.
- 129 K. Graselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 394.
- 130 C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112-6136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932-5954.
- 131 D. D. Devore, E. A. Maata, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2846-2849.
- 132 C. Y. Chou, D. D. Devore, S. C. Hockett, E. A. Maata, J. C. Huffman, F. Takusagawa, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 301-304.
- 133 E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 186-193.
- 134 M. Minelli, F. Namuswe, D. Jeffrey, A. L. Morrow, I. A. Guzei, D. Swenson, E. Bothe, T. Weyhermüller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5455-5464.
- 135 J.-H. Huang, H.-J. Chen, C.-C. Hsieh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *321*, 142-148
- 136 R. Ramnauth, S. Al-Juaid, M. Motevalli, B. C. Parkin, A. C. Sullivan, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4072-4079.
- 137 J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- 138 J. A. M. Brandts, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1727-1733.
- 139 H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287-2289.
- 140 P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 103-111.
- 141 J. A. M. Brandts, M. van Leur, R. A. Gossage, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1999**, *18*, 2633-2641.
- 142 W. B. Cross, J. C. Anderson, C. Wilson, A. J. Blake, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4556-4561.

-
- 143 A. Merkulov, K. Harms, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4902-4906.
- 144 G. Lyashenko, R. Herbst-Irmer, V. Jancik, A. Pal, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 113-120.
- 145 F. Montilla, A. Pastor, A. Galindo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 202-207.
- 146 S.-M. Lee, R. Kowallick, M. Marcaccio, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3443-3450.
- 147 W. M. Vaughan, K. A. Abboud, J., M. Boncella, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 37-43.
- 148 B. L. Haymore, E. A. Maata, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063-2068.
- 149 I. E. Maata, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2560-2561.
- 150 W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-175.
- 151 J. Chatt, R. Choukroun, J. Dilworth, J. Hyde, P. Vella, J. Zubieta, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* **1979**, *4*, 59-63.
- 152 J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chemie*, **1996**, *108*, 19-46.
- 153 F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091-2157.
- 154 R. B. Merrifield, *Nature* **1965**, *207*, 522-523.
- 155 R. B. Merrifield, J. M. Stewart, N. Jernberg, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1905-1914.
- 156 C. Dossi, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, G. Zanderighi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4368-4373.
- 157 Guzman, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3303-3318.
- 158 Kawi, J. R. Chang, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5375-5383.
- 159 H. H. Lamb, A. S. Fung, P. A. Tooley, J. Puga, T. R. Krause, M. J. Kelley, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8367-8373.
- 160 J. F. Goellner, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3269-3281.
- 161 R. Akiyama, S. Kobayashi, *Chem Rev.* **2009**, *109*, 594-642.
- 162 J. Blümel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2410-2423.

- 163 D. E. De Vos, S. De Wildeman, B. F. Sels, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 980-983.
- 164 K. Yu, M. W. McKittrick, C. W. Jones, *Organometallics* **2004**, 23, 4089-4096.
- 165 A. C. Sharma, V. Joshi, S. Borovik, *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 888-897.
- 166 J. A. Gladysz, *Chem Rev.* **2002**, 102, 3215-3216.
- 167 O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5125-5129.
- 168 T. J. Terry, G. Dubois, A. Murphy, T. D. T. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 945-947.
- 169 J. F. Krebs, A. S. Borovik, *Chem. Comm.* **1998**, 553-554.
- 170 J. Topich, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 46, L97-L100.
- 171 P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 417-424.
- 172 S. Rana, P. White, M. Bradley, *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 9-15.
- 173 E. Bayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 113; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 117-133.
- 174 K. Heinze, J. D. Bueno Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507.
- 175 G. Marano, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2004**.
- 176 D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* **1977**, 23, 1-65.
- 177 J. H. Gross, N. Nieth, H. B. Linden, U. Blumbach, F. J. Richter, M. E. Tauchert, R. Tompers, P. Hofmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 386, 52-58.
- 178 C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- 179 M. R. Wilson, D. C. Woska, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1993**, 12, 1742-1752.
- 180 L. Chen, A. J. Poe, *Coord. Chem Rev.* **1995**, 143, 265-195.
- 181 Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurden von Prof. Dr. K. Heinze durchgeführt und vom Autor ausgewertet.

-
- 182 Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, **2003**, Revision B.03, Inc., Pittsburgh P.
- 183 W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 134.
- 184 N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- 185 H. Krieger, J. Voigtländer, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27a*, 1444-1455.
- 186 K. Heinze, S. Reinhardt, *Organometallics* **2007**, *26*, 5406-5414.
- 187 K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932.
- 188 M. J. Ahmed, M. E. Haque, *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 433-439.
- 189 R. C. Murray, R. Blum, A. H. Liu, R. R. Schrock, *Organometallics*, **1985**, *4*, 953-954.
- 190 A. Y. Khalimon, J. P. Holland, R. M. Kowalczyk, E. J. L. McInnes, J. C. Green, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 999-1006.
- 191 F. Abugideiri, J. C. Gordon, R. Poli, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1575-1582.
- 192 D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1559-1563.

- 193 P. Carty, M. F. A. Dove, *J. Organometal. Chem.* **1971**, 125-132.
- 194 B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie, Ein integriertes Praktikum*, Springer-Lehrbuch, 2. Auflage, **1986**.
- 195 A. Nakamura, N. Ueyama, M. Kamachi, *Chem. Lett.* **1981**, 19-20.
- 196 M. I. Scullane, R. D. Taylor, M. Minelli, J. T. Spence, K. Yamanouchi, J. H. Enemark, N. D. Chasteen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3213-3219.
- 197 I. K. Dhawan, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4873-4882.
- 198 K. Heinze, A. Reinhart, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2695-2703.
- 199 Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1734-1738.
- 200 S. Blanchard, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2324-2329.
- 201 C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7880-7889.
- 202 N. Muresan, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Dalton Trans.* **2007**, 4390-4398.

10 Dank

An erster Stelle möchte ich *Prof. Dr. Katja Heinze* für die großzügige Unterstützung und die persönliche Betreuung der Arbeit danken.

Dem *SFB 623 – Molekulare Katalysatoren: Struktur und Funktionsdesign* danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ich möchte allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AK Heinze, Huttner und Himmel danken, dass es eine schöne Zeit geworden ist.

Thomas Jannack und der Abteilung *Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. *Manuela Beckmann* danke ich besonders für die geduldige und lehrreiche Unterstützung mit dem NMR-Spektrometer. *PD Dr. Enders* danke ich für die Erstellung der NMR-Spektren, insbesondere der PH-HSQC-Spektren. *Prof. Blümel* danke ich für die Messung der CP-MAS-Spektren. *Dr. Elisabeth Kaifer* und *Karin Gissmann* danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Fragen.

Meinen Forschungspraktikanten *Ingo Braun, Sabine Oberhansel, Daniel Rudolf, Simon Ullrich* und *Dieter Weber* danke ich für ihren großen Einsatz.

Florian Lombeck, Anastasia Peters, Dr. Jürgen Mautz und *Dr. Alexander Scholz* danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke *Dan, Faycal, Jürgen, Heike, Kenta, Sebastian, Christiane, Alex, Jens, Matthias, Astrid* und allen anderen für die netten Abende am Institut.

Zuguterletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen.