

Anorganisch-Chemisches Institut
der
Technischen Universität München

Cyanosubstituierte Metallocene als Bausteine magnetischer Materialien

Rüdiger Willi Mölle

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. F. H. Köhler
2. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken

Die Dissertation wurde am 21.10.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften am 12.11.2003
angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2000 bis August 2003 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Frank H. Köhler am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein aufrichtiger Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Frank H. Köhler

für die interessante Aufgabenstellung, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, die ständige Diskussionsbereitschaft und das große mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen.

Für meine Eltern

„Selig,
wem es gelang,
der Dinge Grund zu erforschen“
(Vergil)

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Allgemeiner Teil | 7 |
| 2.1 | Akzeptorsubstituierte Metallocene | 7 |
| 2.2 | Molekularer Magnetismus | 9 |
| 2.3 | Verwendete analytische Methoden zum Nachweis magnetischer Eigenschaften | 13 |
| 2.3.1 | Paramagnetische NMR-Spektroskopie | 13 |
| 2.3.2 | Festkörper-NMR-Spektroskopie | 17 |
| 2.4 | Cyclovoltammetrie | 28 |
| 3 | Ergebnisse | 33 |
| 3.1 | Synthese und Eigenschaften des Cyanocyclopentadienyl-Liganden und seiner Salze | 33 |
| 3.1.1 | Synthese des Cyanocyclopentadiens (4) | 33 |
| 3.1.2 | Synthese von Chlorcyan (1) | 35 |
| 3.1.3 | Synthesen und Eigenschaften des Kalium- (5), Thallium- (6) und Cäsiumcyanocyclopentadienids (7) | 36 |
| 3.2 | Synthese und Eigenschaften der 1,1'-Dicyanometalocene | 46 |
| 3.2.1 | Allgemeine Synthesewege | 46 |
| 3.2.2 | Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanoferrocen (11) | 47 |
| 3.2.3 | Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanocobaltocen (12) | 50 |
| 3.2.4 | Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanonickelocen (13) | 61 |
| 3.2.5 | Untersuchungen der Festkörperstrukturen | 70 |
| 3.2.6 | Magnetische Eigenschaften der paramagnetischen 1,1'-Dicyano- metallocene (12, 13) | 77 |
| 3.3 | Synthese und Eigenschaften der 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl- metallocene | 83 |
| 3.3.1 | Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl- ferrocens (14) | 83 |
| 3.3.2 | Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl- cobaltocens (15) | 86 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.3.3 | Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl-nickelocens (16) | 94 |
| 3.4 | Synthese und Eigenschaften von Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclo-pentadienid (20) | 99 |
| 3.4.1 | Synthesewege zu Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclo-pentadienid (20) | 99 |
| 3.4.2 | Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen des Isomeren-Gemischs 19 | 102 |
| 3.5 | Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethyl-ferrocen (21) | 105 |
| 3.5.1 | Synthese von 21 | 105 |
| 3.5.2 | Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von 21 | 106 |
| 3.6 | Cyclovoltammetrische Untersuchungen | 107 |
| 3.6.1 | Redoxübergänge der Ferrocenderivate 11 , 14 und 21 | 107 |
| 3.6.2 | Redoxübergänge der Cobaltocenderivate 12 und 15 | 112 |
| 3.6.3 | Redoxübergänge der Nickelocenderivate 13 und 16 | 117 |
| 3.6.4 | Vergleich der cyclovoltammetrischen Ergebnisse | 121 |
| 3.7 | Koordination von 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (14) an Cu(I) ... | 125 |
| 3.7.1 | Syntheseweg zum Bis(1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocenyl)-kupfer(I)trifluormethansulfonat (22) | 125 |
| 3.7.2 | Charakterisierung von 22 | 126 |
| 4 | Experimenteller Teil | 133 |
| 4.1 | Allgemeine Arbeitstechnik | 133 |
| 4.2 | Verwendete Chemikalien | 133 |
| 4.2.1 | Lösungsmittel | 133 |
| 4.2.2 | Handelsübliche Chemikalien | 134 |
| 4.2.3 | Literaturpräparate | 135 |
| 4.3 | Charakterisierungsmethoden | 136 |
| 4.3.1 | Cyclovoltammetrie | 136 |
| 4.3.2 | Elementaranalysen | 136 |
| 4.3.3 | Infrarot-Spektroskopie | 137 |
| 4.3.4 | Massenspektrometrie | 137 |
| 4.3.5 | NMR-Spektroskopie | 137 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.3.6 | Schmelzpunktanalyse | 140 |
| 4.3.7 | Kristallstrukturanalyse | 140 |
| 4.3.8 | Pulverdiffraktometrie | 141 |
| 4.4 | Beschreibung der präparativen Experimente | 142 |
| 4.4.1 | Chlorcyan (1) | 142 |
| 4.4.2 | 3,10-Dicyanotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-4,8-dien und Isomere (3) | 143 |
| 4.4.3 | Kaliumcyanocyclopentadienid (5) | 143 |
| 4.4.4 | Cäsiumcyanocyclopentadienid (7) | 144 |
| 4.4.5 | 1,1'-Dicyanoferrocen (11) | 145 |
| 4.4.6 | 1,1'-Dicyanocobaltocen (12) | 146 |
| 4.4.7 | 1,1'-Dicyanonickelocen (13) | 148 |
| 4.4.8 | 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (14) | 150 |
| 4.4.9 | 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylcobaltocen (15) | 152 |
| 4.4.10 | 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylnickelocen (16) | 153 |
| 4.4.11 | Umsetzung von Lithiumtetramethylcyclopentadienid (17) mit ClCN (1) | 155 |
| 4.4.12 | Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch (19) | 156 |
| 4.4.13 | Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid (20) | 157 |
| 4.4.14 | 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen (21) | 157 |
| 4.5 | Umsetzung von [Cu(OTf)] ₂ (Tol) mit 14 (22) | 159 |
| 4.6 | Beschreibungen weiterer Syntheseversuche | 160 |
| 4.6.1 | Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanovanadocen | 160 |
| 4.6.2 | Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanochromocen | 160 |
| 4.6.3 | Syntheseversuch von 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylchromocen | 161 |
| 4.6.4 | Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanomanganocen | 161 |
| 4.6.5 | Umsetzung von [Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆ mit 11 | 161 |
| 5 | Zusammenfassung | 163 |
| 6 | Anhang | 167 |
| 7 | Danksagung | 183 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 185 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|--|
| Å | Ångström (10^{-10} m) |
| Abb. | Abbildung |
| acac | Acetylacetonato- |
| ber. | berechnet |
| bez. | bezogen |
| BM | Bohrsches Magneton |
| Bu | Butyl- |
| CI | Chemische Ionisation |
| Cp | Cyclopentadienyl- |
| CP | Kreuzpolarisation |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadienyl- |
| CSA | Chemical Shift Anisotopy |
| CV | Cyclovoltammetrie |
| D | Donor |
| d | Dublett |
| d. Th. | der Theorie |
| DFB | <i>ortho</i> -Difluorbenzol |
| Diglyme | Diethylglycoldimethylester |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| $E_{1/2}$ | Halbstufenpotential |
| EFG | elektrischer Feldgradient |
| EHC | Extended Hückel Calculation |
| E_{pa} | anodisches Peakpotential |
| E_{pc} | kathodisches Peakpotential |
| Et ₃ N | Triethylamin |
| Et ₂ O | Diethylether |
| et al. | und andere |
| EtCN | Propionitril |
| eV | Elektronenvolt |
| FAB | Fast Atom Bombardment |
| FID | Free Induction Decay |
| GB | Gauß'sche Linienverbreiterung |
| GC | Gaschromatographie |
| gef. | gefunden |
| gg. | Gegen |
| h | Stunde |
| Hz/Pkt. | Hertz pro Punkt (Einheit der digitalen Auflösung) |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes MO) |
| HV | Hochvakuum |
| J | Magnetischer Austauschparameter |
| K | Kelvin |
| LB | Lorentz'sche Linienverbreitung |
| LM | Lösungsmittel |
| LTMP | Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes MO) |
| m | mittel |

| | |
|---------------------|---|
| M | Metall |
| MALDI/TOF | Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation; Time of Flight |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| Me | Methyl- |
| MHz | Megahertz |
| min | Minute |
| mm | Millimeter |
| MO | Molecular Orbital |
| Monoglyme | 1,2-Dimethoxyethan |
| MS | Massenspektrometrie |
| n | normal |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| O1 | Einstrahlfrequenz |
| OTf | Trifluormethansulfonat (Triflat) |
| pm | Pikometer (10^{-12} m) |
| ppm | parts per million |
| RDA | Retro-Diels-Alder |
| RT | Raumtemperatur |
| s | stark |
| S/N | Signal/Rausch-Verhältnis |
| SCE | Gesättigte Kalomelelektrode |
| Sdp. | Siedepunkt |
| sek | Sekunde |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| SOMO | Single Occupied Molecular Orbital (einfach besetztes MO) |
| SQUID | Superconducting Quantum Interference Device |
| t | Triplett |
| Tab. | Tabelle |
| TBA | Tetra- <i>n</i> -butylammonium- |
| TCNE ^{0/-} | Tetracyanoethen/Tetracyanoethenid |
| T _{ist} | Gemessene Temperatur der NMR-Probe |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | N,N-Tetramethylethyldiamin |
| TMS | Tetramethylsilan |
| VE | Valenzelektronen |
| δ^{iso} | isotrope Verschiebung |
| $\Delta\nu_{1/2}$ | Halbwertsbreite |
| λ | Wellenlänge |
| ν_{rot} | Rotationsfrequenz |
| ψt | Pseudotriplett |
| θ | Beugungswinkel |
| ω_Q | Quadrupol-Kopplungskonstante |

Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 Chlorcyan
- 2 Natriumcyclopentadienid
- 3 3,10-Dicyanotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien und Isomere
- 4 Cyanocyclopentadien
- 5 Kaliumcyanocyclopentadienid
- 6 Thalliumcyanocyclopentadienid
- 7 Cäsiumcyanocyclopentadienid
- 8 Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethyldiamin)eisen(II)
- 9 Acetylacetonato(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)
- 10 Acetylacetonato(pentamethylcyclopentadienyl)nickel(II)
- 11 1,1'-Dicyanoferrocen
- 12 1,1'-Dicyanocobaltocen
- 13 1,1'-Dicyanonickelocen
- 14 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen
- 15 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylcobaltocen
- 16 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylnickelocen
- 17 Lithiumtetramethylcyclopentadienid
- 18 Bis(tetramethylcyclopentadienyl)magnesium
- 19 Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch
- 20 Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid
- 21 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen
- 22 Bis(1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocenyl)kupfer(I)trifluormethansulfonat

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bereits die Griechen des Altertums nutzten die unsichtbaren Kräfte magnetischer Materialien – der Kompass stellte sich als wahrlich wegweisende Erfindung dieser Epoche heraus.^[1] In der heutigen Zeit haben sich Magnete zu allgegenwärtigen Bestandteilen des täglichen Lebens entwickelt. Betrachtet man beispielsweise den ständig expandierenden Markt der Kommunikations- und Informationstechnik (Magnetkarten, Speichermedien, Schalter, Sensoren), so wird die Materialforschung ständig vor neue Aufgaben gestellt, um dem hohen Tempo des technischen Fortschritts standzuhalten. So hat die 1998 eingeführte Digital Versatile Disc (DVD) mit einer Speicherkapazität von 17 Gigabyte die konventionellen Video-Magnetbänder nahezu verdrängt.^[2] Auf zahlreichen weiteren Gebieten wie der medizinischen Diagnostik (Kernspintomographie), im Bereich akustischer Bauteile (Lautsprecher, Mikrophone) oder bei der Entwicklung magnetomechanischer Maschinen (reibungsfreie Lager, magnetische Separatoren) sind magnetische Materialien von essentieller Bedeutung.^[3, 4]

Seit über 15 Jahren gilt daher das Interesse vieler Arbeitsgruppen der Synthese und Erforschung neuartiger magnetischer Materialien, basierend auf molekularen Bausteinen.^[5-8] Heutzutage lassen sich aufgrund diverser Basis-Konzepte molekulare magnetische Eigenschaften prognostizieren und modifizieren.^[7, 9] Einer der viel versprechendsten Ansätze liegt in der Verwendung magnetischer Koordinationspolymere, wie sie derzeit in zahlreichen interdisziplinären Projekten erforscht werden.^[10-14] Dabei richtet sich das Interesse auf die Verbesserung physikalischer, elektronischer, katalytischer und struktureller Eigenschaften.^[15, 16]

Decamethylferroceniumtetracyanoethenid, das erste Beispiel für molekulare magnetische Materialien (Abb. 1.1), stammt aus dem Jahr 1986, vorgestellt von J. Miller et al.^[17] Dieses Molekülsystem besteht aus eindimensionalen Stapeln alternierender Decamethylferroceniumkationen ($[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$) und Tetracyanoethenid-Anionen ($[\text{TCNE}]^-$). Somit handelt es sich um eine Struktur aus abwechselnden Donor- und Akzeptormolekülen. Diese Verbindung zeigt über den gesamten Temperaturbereich ferromagnetische Wechselwirkung, wobei unterhalb 4,8 K (Curie-Temperatur) eine spontane Ausrichtung der Spins eintritt, welche zu Permanentmagnetismus führt. Dass oberhalb dieser niedrigen Temperatur die

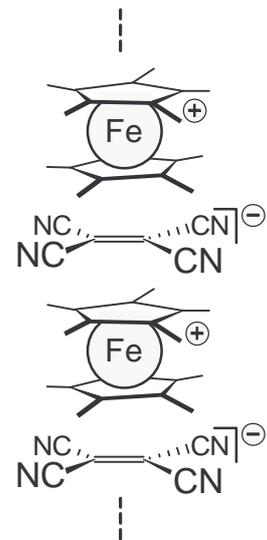


Abb. 1.1: Charge-Transfer-Salz aus $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ und $[\text{TCNE}]^-$

magnetische Ordnung verloren geht, ist primär dadurch zu erklären, dass die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Stapels durchaus stark, jedoch zwischen den benachbarten Molekülsträngen angesichts der fehlenden chemischen Bindung sehr schwach ausgebildet sind. Daher bedarf es mehrdimensionaler, intermolekularer Verknüpfungen spintragender Molekülbausteine, um magnetische Festkörpersysteme mit höheren Curie-Temperaturen zu erhalten. Folglich wären paramagnetische Metallocene, welche an den Cyclopentadienyl-Liganden Donorsubstituenten tragen, viel versprechende Bausteine zur Synthese molekularer magnetischer Materialien. Durch Koordination an benachbarte Metallzentren wäre der Aufbau mehrdimensionaler intermolekularer Netzwerke möglich.

Als häufig verwendeter Donorsubstituent dient die Cyanogruppe. Cyanosubstituierte Metallocene sollten angesichts der umfangreichen Chemie der Alkyl- und Arylnitril-Komplexe^[18] an benachbarte Metallzentren koordinieren. Paramagnetische Vertreter dieser Verbindungsklasse tragen zudem ungepaarten Spin und stellen somit potentielle Bausteine zum Aufbau magnetischer Materialien dar. Dabei können mehrdimensionaler Molekülnetzwerke in unterschiedlicher Weise aufgebaut werden:

Zum einen sollten diese Komplexe untereinander über die Cyanosubstituenten an benachbarte Metallzentren koordinieren und somit monometallische, ein- bis dreidimensionale Koordinationspolymere ausbilden, wie in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

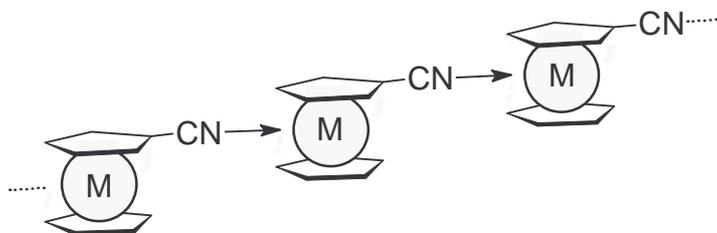


Abb. 1.2: Ausschnitt eines Koordinationspolymers aus cyanosubstituierten Metallocenen

Zum anderen bestünde die Möglichkeit, Stapelverbindungen nach dem gezeigten Vorbild $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+[\text{TCNE}]^-$ ^[17] zu synthetisieren, welche durch Koordination der Cyanogruppen an benachbarte Metallzentren eine Vernetzung der eindimensionalen Molekülstränge aufweisen sollten (Abb. 1.3). Dadurch könnten magnetische Wechselwirkungen durch koordinative Bindungen entstehen. Als Folge wäre ein Anstieg der Curie-Temperatur zu erwarten.

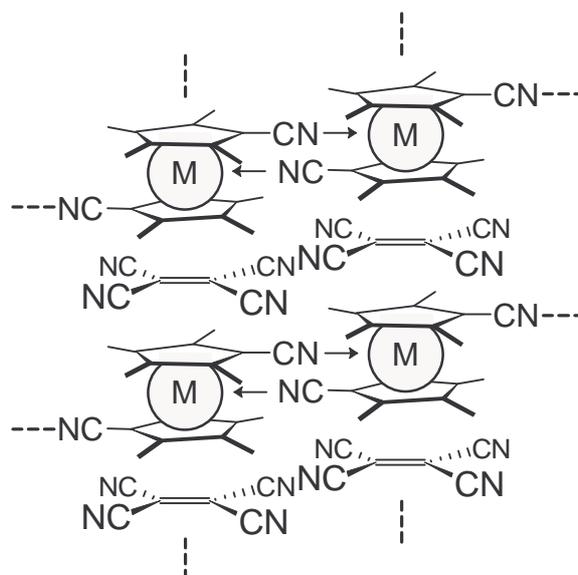


Abb. 1.3: Charge-Transfer-Salz aus Cyanometalocenium- und Tetracyanoethenid-Ionen

Eine dritte Strategie zur Darstellung molekularer Magnete bestünde darin, möglichst viele paramagnetische Liganden an ein Metallzentrum zu koordinieren, um zunächst monomere magnetische Moleküle zu erhalten, welche dann als Modellverbindungen für entsprechende polymere Systeme dienen könnten.^[19] Der in Abbildung 1.4 gezeigte Cyanometallocenyl-Kupfer(I)-Komplex würde im Fall einer vierfachen Koordination eines Cyanonickelocenyl-Liganden beispielsweise acht ungepaarte Elektronen aufweisen.



Abb. 1.4: Tetraedrisch koordinierter Cyanometallocenyl-Kupfer(I)-Komplex

1,1'-Dicyanosubstituierte Metallocenyl-Liganden sollten zu einer Bildung polymerer Netzwerke führen (schematisch dargestellt in Abbildung 1.5). Parallel zu dieser Arbeit wurde ein vergleichbares System publiziert, bei welchem 1,1'-Ferrocendicaboxylat als verbrückender Donor-Ligand mit unterschiedlichen Metallzentren wie Cu(II) oder Ni(II) Koordinationspolymere ausbildet.^[20]

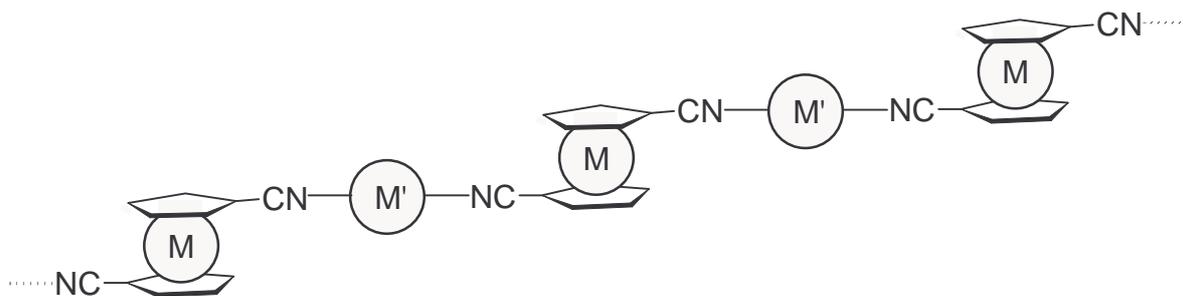


Abb. 1.5: Ausschnitt eines bimetallicen Koordinationspolymers

Diese Arbeit befasst sich zunächst mit der Synthese und Charakterisierung dreier Cyano-cyclopentadienyl-Salze ($M = K, Cs, Tl$), wobei die Kalium- und Thallium-Verbindung als Precursor zur Synthese der cyanosubstituierten Metallocene eingesetzt werden. Die röntgenkristallographische Aufklärung des Kalium- und des Cäsium-Salzes ist im Hinblick auf intermolekulare Wechselwirkungen, welche durch die Cyanogruppen hervorgerufen werden, von besonderem Interesse.

Von der Verbindungsklasse cyanosubstituierter Metallocene waren bisher lediglich diamagnetische Ferrocen-Derivate bekannt,^[21, 22] während paramagnetische Analoga bis heute nicht dargestellt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Typen cyanosubstituierter Metallocene vorgestellt (Abb. 1.6): 1,1'-Dicyanometallocene (**A**, $M = Fe, Co, Ni$), 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylmetallocene (**B**, $M = Fe, Co, Ni$) und ein 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylmetallocen (**C**, $M = Fe$).

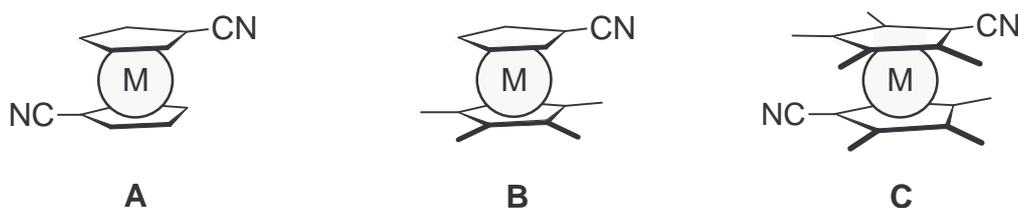


Abb. 1.6: (A) 1,1'-Dicyanometallocen, (B) 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylmetallocen, (C) 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylmetallocen

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt dabei auf der Synthese und der Untersuchung der paramagnetischen 1,1'-dicyano- und 1-cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylsubstituierten Cobaltocen- und Nickelocen-Derivate, sowie der entsprechenden Ferrocen-Analoga (Abb. 1.6 A und B).

Dabei richtet sich der Focus vorrangig auf die Untersuchung der Festkörpereigenschaften der Dicyanometallocene, auch in struktureller, besonders aber in Hinsicht auf magnetische Wechselwirkungen. Die paramagnetische ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie stellen die zentralen Methoden dar, um Erkenntnisse über magnetische Eigenschaften der paramagnetischen Metallocene im Kristallgitter zu gewinnen. Anhand magnetischer Messungen werden die NMR-spektroskopischen Resultate präzisiert und quantitativ erfasst. Cyclovoltammetrische Untersuchungen geben schließlich Aufschluss über den elektronenziehenden Einfluss der Cyanosubstituenten auf das elektrochemische Verhalten der Metallocen-Derivate, welches durch Modifikation der Cyclopentadienyl-Liganden präzise eingestellt werden kann.

Zum Zweck eines solchen „elektronischen Tunings“ werden der 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Ligand und das entsprechende 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen (Abb. 1.6 C) synthetisiert, charakterisiert und cyclovoltammetrisch untersucht. Die Erkenntnisse aus diesen Messungen sind nicht zuletzt für die Synthese eines Metallocenium-Tetracyanoethenid-Systems (Abb. 1.3) von Bedeutung. Dabei wird die Lage der Redoxpotentiale der Metallocen-Derivate entscheidend für den Elektronenübergang auf TCNE und somit für die Bildung derartiger Charge-Transfer-Salze sein.

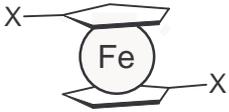
Zum Abschluss werden erste Ergebnisse zur Koordination des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocens an Kupfer(I) präsentiert und diskutiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Akzeptorsubstituierte Metallocene

Metallocene sind seit der erstmaligen Darstellung des Ferrocens im Jahre 1951 durch Kealy und Pauson^[23] und unabhängig davon durch Miller, Tebboth und Tremaine^[24] und der strukturellen Charakterisierung durch E. O. Fischer^[25] und G. Wilkinson^[26] fundamentale Bestandteile der Organometallchemie geworden. Bereits in den Fünfziger Jahren wurden zahlreiche substituierte Ferrocen-Derivate synthetisiert und untersucht. Tabelle 2.1 demonstriert eine Auswahl an bekannten akzeptorsubstituierten Ferrocenen.

Tabelle 2.1: Auswahl an akzeptorsubstituierten Ferrocenen

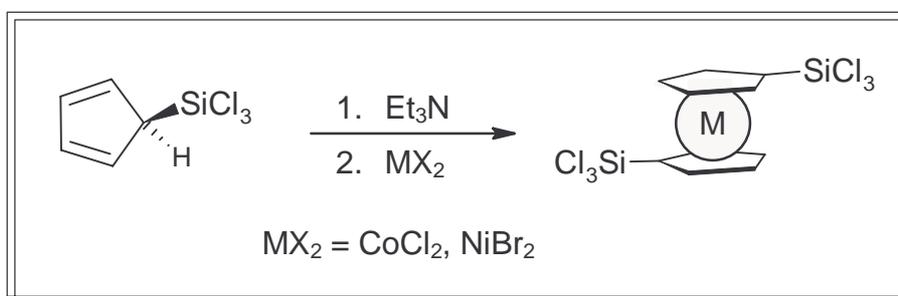
| | Substituent X | Literatur |
|---|--------------------|--------------|
|  | CHO | [21, 27] |
| | COOH | [22, 28, 29] |
| | COCl | [22, 28] |
| | COOCH ₃ | [22, 28] |
| | CF ₃ | [30] |
| | SO ₃ H | [31] |
| | SiCl ₃ | [32] |

Aufgrund der hohen Stabilität der Ferrocen-Derivate können Einführung und Umwandlung organischer Gruppen meist direkt am Komplex vollzogen werden. Beispielsweise beschreiben Rausch et al. die Lithiierung der Cyclopentadienyl-Liganden am Ferrocen und die anschließende Umsetzung mit CO₂ zum 1,1'-Dicarboxylat.^[29]

Neben der Derivatisierung rückte aber auch die Variation des Zentralmetalls in den Blickpunkt der Forschung. Da außer den Ferrocenen, welche 18 Valenzelektronen besitzen, die meisten Metallocene weniger stabil sind, fanden sie bisher nur geringe Verbreitung. Ein isoelektronisches Homologes des Ferrocens dagegen ist das Cobaltocenium-Ion, welches ebenfalls diamagnetisch ist. Die Darstellung verläuft *in situ* durch Deprotonierung der substituierten Cyclopentadien-Derivate und direkte Umsetzung mit Cobalt(II)bromid zu den disubstituierten Cobaltocenen. Anschließend erfolgt die Oxidation zu den Co(III)-Verbindungen.^[33] Obwohl auf diesem Reaktionsweg paramagnetische Cobaltocen-Derivate entstehen, wurden diese nicht isoliert.

Generell wurde bis heute auf dem Gebiet paramagnetischer Metallocene vergleichsweise wenig geforscht. Als Ursachen sind neben den präparativen Schwierigkeiten, die zumeist große Luftempfindlichkeit und die anspruchsvolle Analytik dieser Organometallradikale zu nennen.

Als Beispiel für akzeptorsubstituierte paramagnetische Metallocene wurden im Arbeitskreis von F. H. Köhler 1,1'-bis(trichlorsilyl)substituiertes Cobaltocen und Nickelocen dargestellt und untersucht.^[32] Die Synthese umfasst die Deprotonierung des Trichlorsilylcyclopentadiens durch Triethylamin und sofortige Umsetzung *in situ* mit dem Metall(II)salz (Schema 2.1). Eine direkte Funktionalisierung des unsubstituierten Cobaltocens oder Nickelocens ist aufgrund der vergleichsweise geringen Stabilität nicht möglich.



Schema 2.1: Synthese der 1,1'-Bis(trichlorsilyl)metallocene (M = Co, Ni)^[32]

Im Rahmen dieser Arbeit werden zum ersten Mal paramagnetische cyanosubstituierte Metallocene isoliert und untersucht.

2.2 Molekularer Magnetismus

Magnetische Materialien zeichnen sich durch ihr Verhalten gegenüber einem angelegten magnetischen Feld H aus. Befindet sich eine Probe in einem äußeren Magnetfeld H_0 , so ist die Feldstärke (definiert durch die Flussdichte B) innerhalb der Probe größer oder kleiner als die des äußeren Feldes. Die Differenz wird als Magnetisierung M (bezogen auf ein Mol: M_m) bezeichnet (Gl. 2.1).

$$4 \pi M_m = B - H_0 \quad \text{Gl. 2.1}$$

Trägt M_m ein positives Vorzeichen, so ist die Probe paramagnetisch, im Fall eines negativen Vorzeichens liegt diamagnetisches Verhalten vor. Die Abhängigkeit zwischen der molaren Magnetisierung M_m und dem äußeren magnetischen Feld wird als molare magnetische Suszeptibilität χ_m definiert (Gl. 2.2).

$$\chi_m = \frac{\partial M_m}{\partial H} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Liegt eine geringe Feldstärke vor, so ist χ_m unabhängig vom Magnetfeld, und es gilt folgende Abhängigkeit (Gl. 2.3):

$$M_m = \chi_m H \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Summe der molaren diamagnetischen und der molaren paramagnetischen Suszeptibilität χ_M^D und χ_M^P ergibt die gesamte molare Suszeptibilität (Gl. 2.4).

$$\chi_M = \chi_M^D + \chi_M^P \quad \text{Gl. 2.4}$$

Der immer negative Beitrag der diamagnetischen Suszeptibilität ist eine permanent wirksame, grundlegende Eigenschaft der Materie, kann jedoch bei geringem Molekulargewicht und niedrigen Temperaturen vernachlässigt werden. Während die diamagnetische molare Suszeptibilität unabhängig von der äußeren Feldstärke und der Temperatur ist, hängt die molare paramagnetische Suszeptibilität χ_M^P idealer Paramagnete, bei denen sich die magnetischen Momente im Grundzustand befinden und nicht miteinander wechselwirken, über das Curie-Gesetz von der Temperatur ab (Gl. 2.5):

$$\chi_M^p = \frac{C}{T}$$

Gl. 2.5

Die Curie-Konstante C ist folgendermaßen definiert:

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3k} S(S + 1)$$

Gl. 2.6

N : Avogadro-Konstante

g : Landée-Faktor

μ_B : Bohrsches Magneton

k : Boltzmann-Konstante

S : Spinquantenzahl des einzelnen paramagnetischen Zentrums

Der Eigendrehimpuls jedes Elektrons und die Art der Kopplung zwischen den Elektronenspins benachbarter Atome oder Moleküle sind entscheidend für das magnetische Verhalten von Materialien. Wenn Moleküle mit ungepaarten Elektronen sich ausreichend annähern, steigen die Kopplungsenergien so weit an, dass sie unterhalb der Curie-Temperatur T_c die Anordnung benachbarter Spins beeinflussen. Es handelt sich somit nicht um eine Eigenschaft einer einzelnen molekularen Spezies, sondern um eine molekülübergreifende Festkörpereigenschaft. Das magnetische Verhalten eines Materials ist abhängig von der Anordnung der Spins.

Der Heisenberg-Dirac-van-Vleck (HDVV)-Hamiltonoperator beschreibt die Wechselwirkung zweier miteinander koppelnder Übergangsmetallzentren (Gl. 2.7).^[34-36] Dabei sind Nullfeldaufspaltung und Zeemankoeffizient unberücksichtigt.

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B$$

Gl. 2.7

\hat{S}_A und \hat{S}_B stellen die lokalen elektronischen Spinoperatoren der beiden Metallzentren dar. Der Austauschparameter J definiert den Singulett-Triplett-Energieabstand und entspricht somit dem Ausmaß der magnetischen Wechselwirkung. Trägt J ein positives Vorzeichen, so handelt es sich um eine ferromagnetische Wechselwirkung, bei negativem J liegt antiferromagnetisches Verhalten vor.

Nach Bleany und Bowers errechnet sich die magnetische Suszeptibilität χ_M für nicht ideal paramagnetische Verbindungen im Fall von $S = \frac{1}{2}$ wie folgt (Gl. 2.8):^[37]

$$\chi_M = \frac{2 N g^2 \mu_B^2}{k T} \frac{\exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)}$$
Gl. 2.8

Im Grenzfall hoher Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) gilt für χ_M (Gl. 2.9):

$$\chi_M = \frac{N g^2 \mu_B^2}{2 k T}$$
Gl. 2.9

Im Temperaturbereich $T \rightarrow 0$ K ergibt sich bei einer antiferromagnetischen Wechselwirkung diamagnetisches Verhalten. In diesem Grenzbereich wird der Triplettzustand völlig depopuliert. Bei ferromagnetischer Wechselwirkung ergibt sich für χ_M (Gl. 2.10):

$$\chi_M = \frac{2 N g^2 \mu_B^2}{3 k T}$$
Gl. 2.10

Neben der Auftragung der Magnetisierung M gegen das angelegte magnetische Feld H als Hystereseschleife ist die graphische Darstellung von χT gegen T eine gebräuchliche Methode, um magnetisches Verhalten zu charakterisieren. Abbildung 2.1 zeigt die unterschiedlichen Abhängigkeiten in den Fällen paramagnetischer ($J = 0$), ferromagnetischer ($J > 0$) und antiferromagnetischer Proben ($J < 0$)^[38]

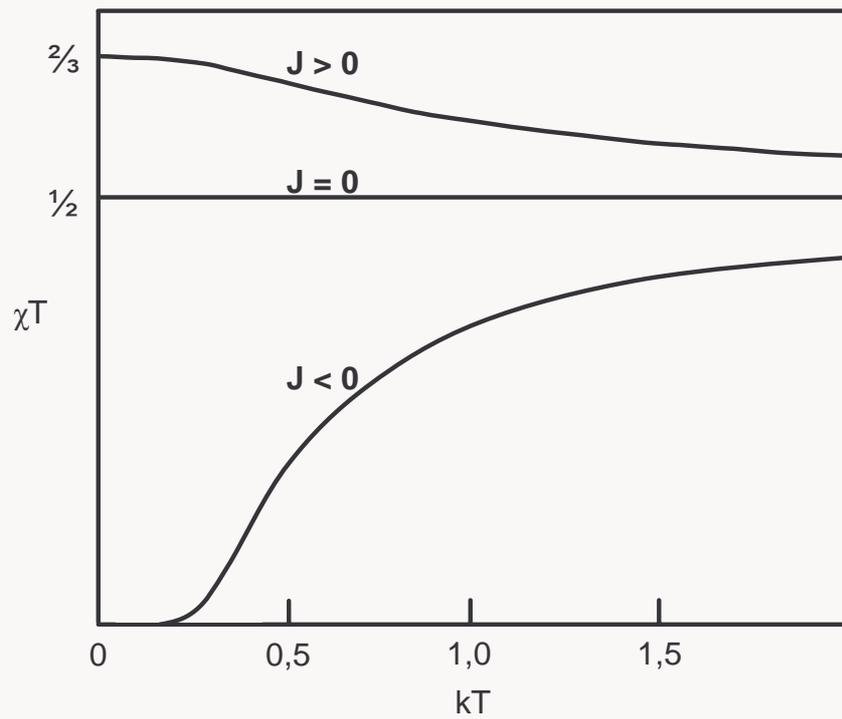


Abb. 2.1: Darstellung von χT (in Einheiten von $N g^2 \beta^2 / k$) gegen kT (in Einheiten von $|J|$) für ein System aus zwei wechselwirkenden Spins $S_{i,j} = \frac{1}{2}$ mit $J > 0$, $= 0$ und < 0

2.3 Verwendete analytische Methoden zum Nachweis magnetischer Eigenschaften

2.3.1 Paramagnetische NMR-Spektroskopie

Aufnahme und Interpretation paramagnetischer NMR-Spektren entwickelten sich im Arbeitskreis von Prof. F. H. Köhler seit vielen Jahren zur unverzichtbaren Charakterisierungsmethode. In vielen Arbeiten ehemaliger Mitarbeiter werden deren Grundzüge bereits ausführlich erläutert.^[39, 40]

Angesichts umfangreicher Beschreibungen der physikalischen Grundlagen und spezifischer Anwendungen in der Literatur sollen an dieser Stelle lediglich die wichtigsten Begriffe und Merkmale erläutert werden.^[41-45]

Im Vergleich zur Kernresonanzspektroskopie diamagnetischer Verbindungen liegt die Besonderheit paramagnetischer NMR-Spektren darin, dass aufgrund ungepaarter Elektronen im Molekül die Signale einerseits wesentlich ausgeprägtere Hoch- und Tieffeldverschiebungen aufweisen, andererseits die Linienbreiten deutlich größer ausfallen.

Als paramagnetische Verschiebung δ_T^{para} definiert man den Anteil an der Gesamtverschiebung δ_T^{exp} eines NMR-aktiven Kernes, der aus der Wechselwirkung mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen resultiert. δ_T^{para} ergibt sich aus der Differenz der experimentellen Verschiebung δ_T^{exp} und der Verschiebung einer isostrukturellen diamagnetischen Verbindung δ_T^{dia} (Gl. 2.11).

$$\delta_T^{\text{para}} = \delta_T^{\text{exp}} - \delta_T^{\text{dia}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

δ_T^{exp} : Experimentell beobachtete Signalverschiebung, relativ zu TMS

δ_T^{dia} : Signalverschiebung des analogen Kernes einer isostrukturellen diamagnetischen Verbindung

Eine paramagnetische Hochfeldverschiebung trägt somit ein negatives, eine Tieffeldverschiebung ein positives Vorzeichen. In der älteren Literatur findet man häufig die entgegengesetzte Konvention. Bei ^1H -NMR-Spektren kann sich der Messbereich bis auf 600 ppm, bei ^{13}C -NMR-Spektren bis auf 2500 ppm erstrecken.

Der paramagnetische Anteil δ_T^{para} ist als Summe der Fermi-Kontaktverschiebung δ_T^{con} und der dipolaren Verschiebung δ_T^{dip} definiert (Gl. 2.12).

$$\delta_T^{\text{para}} = \delta_T^{\text{con}} + \delta_T^{\text{dip}} \quad \text{Gl. 2.12}$$

δ_T^{con} : Fermi-Kontaktverschiebung

δ_T^{dip} : Dipolare Verschiebung

Die Fermi-Kontaktverschiebung berechnet sich nach Gleichung 2.13:

$$\delta_T^{\text{con}} = A S (S + 1) \frac{C_1}{T} \quad \text{Gl. 2.13}$$

A: Hyperfeinwechselwirkungskonstante

T: absolute Temperatur

S: Elektronen-Spinquantenzahl

wobei

$$C_1 = \frac{2\pi g_e \mu_B}{3 \gamma_N k T} \quad \text{Gl. 2.14}$$

g_e : mittlerer Elektronen-g-Faktor

μ_B : Bohrsches Magneton

γ_N : Kerngyromagnetisches Verhältnis

k: Boltzmann-Konstante

Wegen der unterschiedlichen Population der einzelnen Elektronenspinzustände im Magnetfeld besitzt der Elektronenspin im zeitlichen Mittel ein magnetisches Moment $\langle \vec{\mu}_e \rangle$ (Gl. 2.15):

$$\langle \vec{\mu}_e \rangle = \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \hat{g} \hat{g} \vec{B}_0 \quad \text{Gl. 2.15}$$

$\langle \vec{\mu}_e \rangle$: mittleres magnetisches Moment des Elektronenspins

\hat{g} : Elektronen-g-Tensor

\vec{B}_0 : Tensor des äußeren Magnetfelds B_0

Wenn der g-Tensor isotrop ist, dann ist $\langle \vec{\mu}_e \rangle$ immer parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 . Entsprechend trägt die dipolare Elektron-Kern-Wechselwirkung keinen isotropen Anteil zur Verschiebung bei. Ist der g-Faktor anisotrop, dann ist das zeitliche Mittel der Elektron-Kern-Dipolwechselwirkung nicht mehr Null, so dass ein zweiter isotroper Verschiebungsterm, die so genannte Pseudokontaktverschiebung, resultiert.^[43]

Die dipolare Verschiebung berechnet sich folgendermaßen (Gl. 2.16):

$$\delta^{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{9kT} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) f(g, D) \quad \text{Gl. 2.16}$$

μ_0 : magnetische Feldkonstante

θ : Winkel zwischen der Molekülhauptachse und dem Abstandsvektor zwischen Kern und paramagnetischem Zentrum

r : Abstand zwischen Kern und paramagnetischem Zentrum

$g_{\parallel/\perp}$: g-Anisotropiefaktor parallel bzw. senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung des Moleküls

D : Nullfeldaufspaltung

Der Faktor $\frac{\mu_0}{4\pi}$ ergibt sich aus der Anpassung von Gleichung 2.16 an das SI-System. Für den

einfachsten Fall eines axialsymmetrischen Komplexes mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$) ergibt sich $f(g, D) = 1$.

Sofern die Anisotropie und die Geometrie des Moleküls gegeben sind, lässt sich also der dipolare Anteil von δ^{para} berechnen und damit über die Fermi-Kontaktverschiebung δ^{con} die Spindichte ermitteln.

Aus Gleichung 2.17 ist eine Proportionalität zwischen der Hyperfeinwechselwirkungskonstante A und der Elektronen-Spindichte ρ_e erkennbar:

$$A = \frac{2\mu_0 g_e \beta_e \gamma_e \rho_e}{3S} \quad \text{Gl. 2.17}$$

ρ_e : Elektronen-Spindichte

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischer Verschiebung δ_T^{para} folgt dem Curie-Gesetz (Gl. 2.18), solange kein magnetischer Austausch mit benachbarten Spinzentren stattfindet und keine höheren Elektronenzustände thermisch besetzt sind. Außerdem können

weitere Mechanismen, wie z.B. Moleküldynamik oder Spincrossover zu Abweichungen vom idealen Curie-Verhalten führen.

$$\delta_{\text{T}}^{\text{para}} \propto \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Die Qualität der magnetischen Wechselwirkung zwischen zwei Spinzentren lässt sich mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie untersuchen. Eine wichtige Hilfsgröße stellt dabei die reduzierte Verschiebung ϑ dar (Gl. 2.19).^[42]

$$\vartheta = \delta^{\text{para}} \frac{T}{298 \text{ [K]}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

In Molekülen, die ideales paramagnetisches Verhalten ($J = 0$) zeigen, ist ϑ gemäß Gl. 2.19 temperaturunabhängig. Bei antiferromagnetischer Kopplung ($J < 0$) nimmt der Betrag der reduzierten Verschiebung mit sinkender Temperatur ab, da bei tieferer Temperatur die energieärmere antiparallele Ausrichtung der Spinvektoren zunimmt, was zu einer Verringerung der Spindichte am Molekül führt. Hingegen ist bei ferromagnetischer Wechselwirkung die parallele Spinausrichtung energieärmer. Dabei wächst die Spindichte bei tieferer Temperatur, so dass $|\vartheta|$ mit sinkender Temperatur ansteigt. Eine graphische Auftragung von ϑ gegen T gibt somit Aufschluss über die Art der magnetischen Wechselwirkungen.

Die experimentelle Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ paramagnetischer Signale hängt von der transversalen Relaxationszeit T_2 ab (Gl. 2.20). Sie ist für paramagnetische Moleküle näherungsweise gleich der longitudinalen Relaxationszeit T_1 .^[46] Eine schnelle Elektronenspinrelaxation führt zu einer langsamen Kernrelaxation und somit zu einer Verringerung der Linienbreite. Dies kann im Allgemeinen durch Temperaturerhöhung erreicht werden.

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot T_2} \quad \text{für } T_1 \approx T_2 \quad \text{Gl. 2.20}$$

$\Delta\nu_{1/2}$: Experimentelle Linienbreite

T_1 : Longitudinale Relaxationszeit

T_2 : Transversale Relaxationszeit

Kernspinrelaxationszeit und Linienbreite sind umso größer, je höher die Spindichte am Kern und je kürzer der Abstand zum paramagnetischen Zentrum ist. Deshalb können Signale von Atomkernen, die eine hohe Spindichte aufweisen oder sehr nah am paramagnetischen Zentrum lokalisiert sind, meist nicht detektiert werden.

Um besonders in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bessere Signal/Rausch-Verhältnisse zu erlangen, wurden im Arbeitskreis Prof. Dr. F. H. Köhler in Kooperation mit der Fa. Bruker ein spezieller Probenbehälter und ein entsprechender High-Power-Breitband-Probenkopf (HP-BB) entwickelt.^[47, 48] Aufgrund seiner Form wird das Gefäß als „Socke“ bezeichnet (Abb. 2.2).

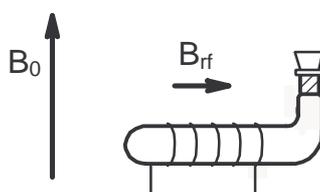


Abb. 2.2: Schematische Seitenansicht eines luftdichten Probengefäßes („Socke“) in der Solenoidspule eines HP-BB-Probenkopfes

Das Gefäß weist ein Volumen von 2,5 - 3,0 mL, einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 20 mm auf. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen senkrecht positionierten Probenröhrchen liegt darin, dass die „Socke“ senkrecht zum äußeren Magnetfeld B_0 in den Probenkopf eingesetzt wird und sich folglich auch die Spule („Solenoid“-Spule) zur Erzeugung des Radiofrequenzpulses in senkrechter Position befindet. Das erzeugte Magnetfeld B_{rf} steht parallel zur Achse des Behälters und somit senkrecht auf B_0 . Dadurch können deutlich stärkere Pulse erzeugt werden, wodurch ein Signal/Rausch-Verhältnis realisierbar ist, welches um etwa den Faktor drei besser ist, als mit normalen Sattelspulen erreicht werden kann.^[49]

2.3.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie^[50-53]

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie hat sich in den vergangenen Jahren zu einer leistungsfähigen Methode für die Untersuchung fester Materialien entwickelt. Bereits 1973 veröffentlichten Pines et al. ^{13}C -Spektren von festem Adamantan und Benzol.^[54] Mit modernen Varianten dieser Spektroskopie-Methode ist es heute möglich, Auflösungen zu erreichen, die der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie sehr nahe kommen. Die Schwierigkeiten bestehen darin, dass in der Festkörper-NMR-Spektroskopie verschiedene Wechsel-

wirkungen die Qualität der Spektren maßgeblich beeinflussen, die in Lösung in der Praxis nicht zutage treten. Die wichtigsten Wechselwirkungen sind die hetero- und die homonukleare dipolare Kopplung, sowie die Anisotropie der chemischen Verschiebung. Außerdem besitzen verschiedene Kerne, beispielsweise ^2H , ^{14}N (Spin 1) oder ^{23}Na (Spin $3/2$), ein zusätzliches Quadrupolmoment, welches eine weitere anisotrope Wechselwirkung verursacht.[55]

2.3.2.1 Heteronukleare dipolare Kopplung

Eine heteronukleare Kopplung beruht auf der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Kernmomenten zweier Kernspins I und S (beispielsweise ist I der Spin des ^1H - und S der Spin des ^{13}C -Kerns). Die Zeeman-Wechselwirkung beschreibt die Energie des Spins I abhängig von dessen Orientierung (parallel oder antiparallel) zu einem äußeren Magnetfeld (Gl. 2.21).

$$E_{\text{zeeman}} = -\hbar \gamma B_0 m_I$$

Gl. 2.21

m_I : magnetische Kernspinquantenzahl
 \hbar : Plancksches Wirkungsquantum

Bei Spin- $1/2$ -Kernen nimmt m_I die Werte $+1/2$ oder $-1/2$ an, was auch eine parallele oder antiparallele Ausrichtung des Spins S zu B_0 bedeutet. Nähern sich die beiden Kerne räumlich an (Abstand $< 10 \text{ \AA}$), dann treten die von Spin I und Spin S erzeugten Magnetfelder in Wechselwirkung. Je nach Orientierung der beiden Spins zueinander werden die effektiven lokalen Magnetfelder am Ort des Spins I und S verstärkt oder abgeschwächt. Die Stärke der heteronuklearen dipolaren Kopplung beschreibt das Ausmaß der gegenseitigen Einflussnahme der beiden wechselwirkenden Magnetfelder. Die mathematische Beschreibung liefert der Hamilton-Operator in Gleichung 2.22:

$$H_{\text{IS}} = -d (3 \cos^2\theta - 1) I_z S_z$$

Gl. 2.22

θ : Winkel zwischen dem Kern-Kern-Vektor und B_0

Die dipolare Kopplungskonstante d ist in Gl. 2.23 definiert:

$$d = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \quad \text{Gl. 2.23}$$

I_z, S_z : z-Komponenten der Kernspindrehimpuls-Operatoren I und S

μ_0 : Permeabilität des Vakuums

r_{IS} : Kern-Kern-Abstand

Neben der dipolaren Kopplung zweier Kernspins, welche vom Kern-Kern-Abstand abhängt und somit durch den Raum („through-space-interaction“) wirkt, wird die J-Kopplung durch eine weitere Komponente, die durch Polarisation der Bindungselektronen verursacht wird, bestimmt. Sie ist im Gegensatz zur dipolaren Through-Space-Kopplung, welche zwischen Kernen verschiedener Moleküle auftritt, auf Atomkerne innerhalb eines Moleküls beschränkt.

Aus dem Hamilton-Operator (Gl. 2.23) ist ersichtlich, dass die dipolare Kopplung mit der Orientierung und somit dem Winkel θ zwischen dem Kern-Kern-Vektor und B_0 korreliert (Abb. 2.3).

Befindet sich der I-S-Vektor in einer bestimmten Position relativ zu B_0 , dann werden die Resonanzfrequenzen der Kristalle nicht durch heteronukleare dipolare Kopplungen beeinflusst. Diese Situation ist gegeben, wenn $\theta = 54,74^\circ$ und dadurch der Term $(3\cos^2\theta - 1)$ gegen Null geht. Dieser Winkel wird als „magischer Winkel“ und die entsprechende Technik als „Magic Angle Spinning“ (MAS) bezeichnet (siehe Kapitel 2.3.2.3).

Da in Lösung die Umorientierung eines Moleküls wesentlich schneller als der Aufbau einer dipolaren Kopplung stattfindet, nimmt der Term $(3\cos^2\theta - 1)$ im Mittel den Wert Null an. Eine weitere

Möglichkeit, eine heteronukleare Entkopplung zu erreichen, bietet das Continuous-Wave-Spin-Entkopplungs-Verfahren (CW).^[56, 57] Um die starke Kopplung zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen zu vermeiden, werden dabei kontinuierlich Radiofrequenz-Pulse eingestrahlt, welche ein permanentes Umklappen der Spins der ^1H -Kerne und somit eine mittlere Orientierung der magnetischen Momente der Proton-Kerne gewährleisten. Dadurch wird die dipolare Kopplung wie beim MAS-Verfahren auf null reduziert, ebenso wie die J-Kopplungen.

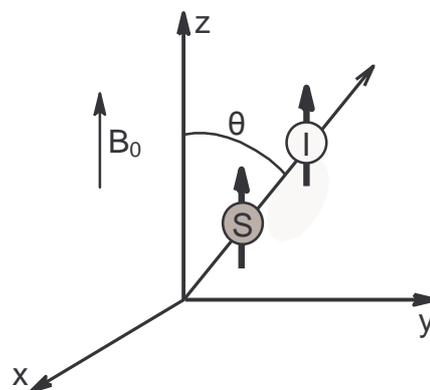


Abb. 2.3: Orientierung des Kern – Kern – Vektors zum äußeren Magnetfeld B_0

2.3.2.2 Die Anisotropie der chemischen Verschiebung

Das äußere Magnetfeld B_0 zeigt nicht nur auf den Kernspin eines Atoms Wirkung, sondern auch auf den Elektronenspin. Es induziert einen Kreisstrom von Elektronen, der kleine Magnetfelder erzeugt, wodurch wiederum die Resonanzfrequenz des Atomkerns beeinflusst wird. Die Intensität dieser Wechselwirkung und die damit verbundene chemische Verschiebung hängt von der räumlichen Orientierung der Elektronendichten relativ zu B_0 ab. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung („Chemical Shift Anisotropy“, CSA) resultiert daraus, dass die Elektronendichten meist ellipsoid verteilt und entlang von Bindungen und nichtbindenden p-Orbitalen gedehnt sind. Die CSA kann im Allgemeinen durch drei verschiedene Hauptwerte - σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} (wobei $\sigma_{11} > \sigma_{22} > \sigma_{33}$) - entsprechend den unterschiedlichen räumlichen Ausrichtungen beschrieben werden.^[58] Generell wird die chemische Verschiebung über den Hamilton-Operator, welcher eine isotrope und eine anisotrope Komponente enthält, gemäß Gl. 2.24 definiert:

$$H_{CS} = -\gamma B_0 I_z [\sigma_{iso} + \frac{1}{2} \sigma_{CSA} (3 \cos^2\theta - 1)] \quad \text{Gl. 2.24}$$

σ_{iso} : isotroper chemischer Abschirmungsfaktor

σ_{CSA} : gibt das Ausmaß der CSA an

Der isotrope chemische Abschirmungsfaktor σ_{iso} ist über den Mittelwert der drei Hauptwerte definiert (Gl. 2.25).

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad \text{Gl. 2.25}$$

In einem sehr schnell rotierenden Molekül treten alle möglichen Orientierungen des Ellipsoids auf. Dies hat zur Folge, dass der anisotrope Term im Mittel gegen null geht und lediglich die isotrope Komponente der chemischen Verschiebung zum Tragen kommt. Dies ist in der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie aufgrund der schnellen Bewegungen in alle möglichen Orientierungen der Moleküle der Fall, sodass auch eine stark unsymmetrische Elektronendichteverteilung auf der NMR-Zeitskala sphärisch erscheint.^[59] In der herkömmlichen Festkörper-NMR-Spektroskopie ist es technisch nicht realisierbar, die Probe mit

genügend hoher Geschwindigkeit um sämtliche Achsen zu drehen, um den anisotropen Term auf null zu reduzieren.

Dennoch gibt es eine Methode, die anisotropen Beiträge in H_{CS} durch Rotation um eine einzige, ganz bestimmte Achse zu eliminieren.

2.3.2.3 Magic-Angle-Spinning^[60]

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2.1 erwähnt, wird bei einem Winkel von $\theta = 54,74^\circ$ zwischen dem Kern-Kern-Vektor und dem äußeren Magnetfeld B_0 der Term $(3 \cos^2\theta - 1)$ des Hamilton-Operators der dipolaren Kopplung auf null reduziert. Das gleiche erhält man für die Anisotropie der chemischen Verschiebung, da eine analoge Winkelabhängigkeit gegeben ist. In der MAS-Technik werden die anisotrope chemische Verschiebung und die dipolaren Kopplungen durch sehr schnelles Rotieren der polykristallinen Pulverprobe im magischen Winkel zwischen der Rotationsachse der Probe und dem statischen Magnetfeld B_0 ausgeschaltet (Abb. 2.4 a). Als Probengefäße dienen Hochpräzisions-Rotoren, die aus sehr hartem Material wie beispielsweise Siliziumnitrid (Abb. 2.4 b) oder Zirkoniumdioxid bestehen und Durchmesser von wenigen Millimetern aufweisen. Ein Ende ist verschlossen und mit einer Markierung zur Detektion der Rotationsfrequenz versehen, während auf der anderen Seite das Gefäß durch eine Öffnung mit Analysensubstanz befüllt wird. Eine Kel-F-Kappe verschließt den Rotor und verursacht aufgrund der Bauart, ähnlich einer Schiffsschraube, die Rotation im Luftstrom.

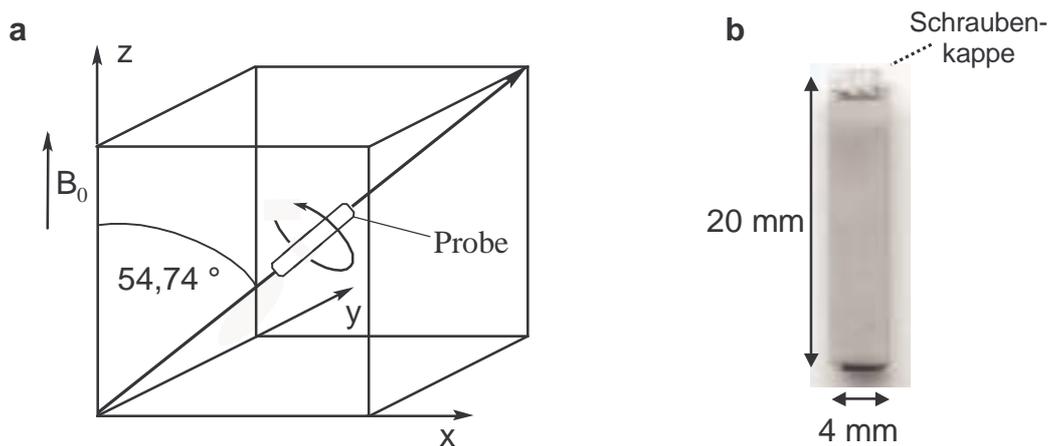


Abb. 2.4: (a) Rotation der Probe im magischen Winkel zwischen Rotationsachse und B_0 , (b) 4 mm- Si_3N_4 -Rotor

Wenn die Rotationsfrequenz ν_{rot} kleiner als die Signalbreite ist, treten im Spektrum Rotationsseitenbanden auf.^[58, 61] Dabei handelt es sich um äquidistante Linien auf beiden Seiten des isotropen Signals, deren Intensitäten annähernd die Form des anisotropen Pulversignals widerspiegeln.^[62] Die Verschiebung der Seitenbanden ist in Gleichung 2.26 definiert:

$$\delta = \delta_{\text{iso}} \pm n \frac{\nu_{\text{rot}}}{\nu_1}$$

Gl. 2.26

ν_{rot} : Rotationsfrequenz
 ν_1 : Larmorfrequenz des Kerns
 n : Zahl der Rotationsseitenbanden

Somit ist es auch in der Festkörper-NMR-Spektroskopie möglich, mehrere Signale nebeneinander aufzulösen. Die Linienbreite der Signale ist stark von der Symmetrie der Kernumgebungen abhängig.

2.3.2.4 Homonukleare dipolare Kopplung

Während die heteronukleare dipolare Kopplung aus der Wechselwirkung zwischen Magnetfeldern unterschiedlicher, benachbarter Kernspins resultiert, findet die homonukleare dipolare Kopplung zwischen den Kernspins einer Sorte statt. Zwei Spins gleicher Kerne besitzen dieselbe Resonanzfrequenz und können einen energieneutralen „Flipflop“-Übergang vollziehen, wobei der eine Spin nach oben, der andere nach unten klappt (Abb. 2.5).

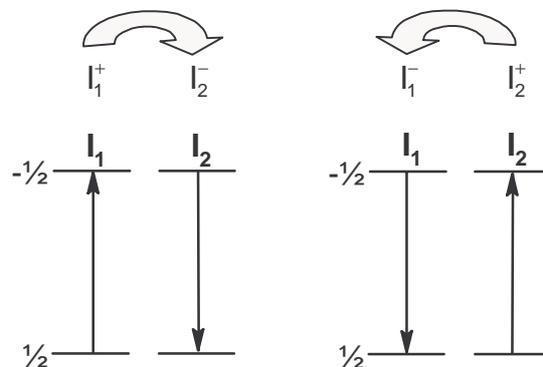


Abb. 2.5: Energieneutraler „Flipflop“-Mechanismus zweier gleicher Kerne

Der Hamilton-Operator (Gl. 2.27) enthält nun einen zusätzlichen Term, der im Fall der heteronuklearen dipolaren Kopplung unwirksam ist:

$$H_{\text{II}} = -d \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) [2 I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- + I_2^+ I_1^-)] \quad \text{Gl. 2.27}$$

d: siehe Gl. 2.23

$I_{1/2}^+$: Aufsteige-Operatoren

$I_{1/2}^-$: Absteige-Operatoren

Der Aufsteige-Operator I^+ erhöht den Drehimpuls eines Spins um den Wert \hbar , welcher zum Umklappen des Spins vom Down- in den Up-Zustand benötigt wird. Analog verhält sich der Absteige-Operator I^- , welcher das Umklappen von $+1/2$ in $-1/2$ gewährleistet. Gemeinsam beschreiben $I_1^+ I_2^-$ und $I_2^+ I_1^-$ einen energieneutralen Austausch der Spindrehimpulse zweier koppelnder Kerne, deren Resonanzfrequenzen überlappen. Sollten zwei gleiche Spins sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen und dadurch nicht überlappende Resonanzfrequenzen aufweisen, so geht der Hamilton-Operator für die homonukleare Kopplung in den der heteronuklearen Kopplung (siehe Gl. 2.27) über. Bei Kernen mit geringem γ (wie ^{13}C oder ^{15}N) kann die homonukleare Kopplung oftmals mit MAS ausgeschaltet werden, da die dipolare Kopplungskonstante d selten mehr als 5 kHz beträgt. Dagegen werden in der ^1H -Festkörper-NMR-Spektroskopie sehr starke dipolare ^1H - ^1H -Kopplungen von bis zu 100 kHz, welche aus dem hohen gyromagnetischen Verhältnis γ des Protonenspins resultieren, beobachtet.^[63] Dies führt zu sehr breiten Signalen und somit häufig zu wenig aussagekräftigen Spektren. Da in der MAS-Technik heutzutage maximal Rotationsfrequenzen von bis zu 35 kHz realisierbar sind, können die Signalbreiten bei sehr hohen Rotationsfrequenzen zwar reduziert werden, meist führen aber erst zusätzliche Entkopplungsmechanismen - beispielsweise mittels Radiofrequenz-Pulssequenzen - zu akzeptablen Spektren.

2.3.2.5 Kreuzpolarisation

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, bereitet die Aufnahme von ^1H -Festkörper-NMR-Spektren aufgrund des hohen gyromagnetischen Verhältnisses und der daraus resultierenden breiten Signale Schwierigkeiten.^[64] Als wesentliche Nachteile bei der Detektion von Kernen mit niedrigem γ , wie ^{13}C oder ^{15}N , sind deren niedrige Häufigkeit, die geringe Spinpolarisation und die kleinen Signalintensitäten zu nennen. Um diese Probleme zu

vermindern, wird in der Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Methode verwendet, bei der man die hohe Polarisation und die kurze Relaxationszeit des ^1H -Kerns mit der hochauflösenden Detektion seltenerer Kerne wie ^{13}C oder ^{15}N kombiniert. Dabei führt ein Polarisations-Transfer häufig auftretender Kerne (üblicherweise ^1H) auf einen ^{13}C - oder ^{15}N -Kern zu einer Signalverstärkung. Diese Methode bezeichnet man als Kreuzpolarisation (CP). Wie in Abschnitt 2.3.2.4 beschrieben, kann bei homonuklearen Spins die Magnetisierung durch gegenseitiges energieneutrales Umklappen der Spins ausgetauscht werden (Abb. 2.5). Bei heteronuklearen Spinpaaren wie ^1H und ^{13}C ist dieses Umklappen nicht mehr energieneutral und muss daher durch Einstrahlung von Radiofrequenz-Pulsen angeregt werden. Die grundlegende CP-Sequenz ist die Methode nach Hartmann und Hahn, bei der zwei verschiedene kontinuierliche Radiofrequenzfelder entsprechend der Resonanzfrequenzen der beiden Kerne gleichzeitig eingestrahlt werden.^[65] Da bei CP-Experimenten die Akquisitionsgeschwindigkeit von der Relaxationszeit des Kerns abhängt, welcher die Magnetisierung überträgt, kann im Fall der schnell relaxierenden Protonen als polarisationsübertragende Kerne eine wesentlich größere Anzahl an Spektren pro Zeiteinheit aufgenommen werden als in einem Einzelpuls-Experiment.

2.3.2.6 Der Quadrupoleffekt^[55, 66, 67]

Die Kopplung eines Kerns mit Spin $I = \frac{1}{2}$ mit einem Quadrupolkern ($I > \frac{1}{2}$) stellt eine weitere Art dipolarer Kopplung dar. Zwei prinzipielle Unterschiede zu Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen sind für Quadrupolkerne zu verzeichnen: Einerseits beschränken sich die Werte der Kernspinkquantenzahl m_I nicht mehr nur auf $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$, bei einem ^{14}N -Kern sind beispielsweise Werte von $m_I = -1, 0$ und 1 erlaubt. Folglich bilden Spin-1-Kerne in einem äußeren Magnetfeld drei Energieniveaus aus. Zum anderen weisen Quadrupolkerne eine nichtsphärische Ladungsverteilung auf, welche mit den in fast allen Festkörpern vorhandenen elektrischen Feldgradienten wechselwirken kann.^[68] Als Folge der Quadrupolkopplung entstehen in der Zeeman-Aufspaltung unterschiedliche Energiedifferenzen und somit

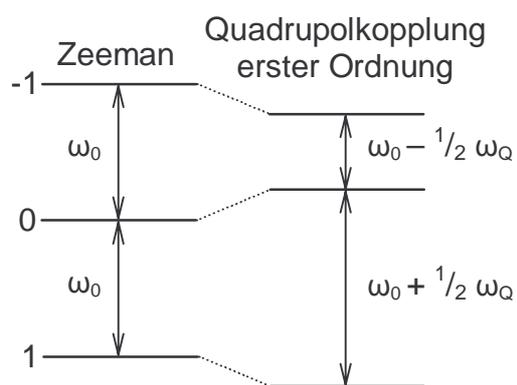


Abb. 2.6: Energieniveaudiagramm für Spin-1-Kerne der Zeemann-Aufspaltung alleine (links) und der Zeemann-Aufspaltung mit Quadrupolkopplung erster Ordnung (rechts)

Resonanzfrequenzen für die Spin $-1 \rightarrow 0$ – und $0 \rightarrow +1$ – Übergänge (Abb. 2.6). Der Frequenzunterschied ist proportional zur quadrupolaren Kopplungskonstanten ω_Q , welche gemäß Gleichung 2.28 definiert ist.

$$\omega_Q = \frac{3 e_q e Q}{2 I(2I-1) \hbar} \quad \text{Gl. 2.28}$$

ω_Q : Quadrupolare Kopplungskonstante e: Elementarladung
 e_q : z-Komponente des am Atomkern herrschenden elektrischen Feldgradienten
 Q: Elektrisches Kernquadrupolmoment

Die Konstante Q beschreibt die Intensität, mit welcher der Quadrupolkern mit einem elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. Im Falle des ^{14}N -Kerns ist Q beispielsweise ca. zehnmal größer als beim Deuteriumkern. Die Orientierungsabhängigkeit der Quadrupolkopplung erster Ordnung ist analog zur CSA, so dass diese Kopplung durch MAS unterdrückt werden kann. Wenn die Quadrupolkopplung gegenüber der Larmorfrequenz nicht mehr vernachlässigbar ist, sind die Eigenfunktionen des Kernspins zum Gesamthamiltonoperator keine reinen Zeeman-Zustände mehr, d. h. die Quantisierungsachse ist nicht mehr notwendigerweise parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 , sondern hängt von der Orientierung des elektrischen Feldgradienten (EFG-Tensor) relativ zum Magnetfeld ab. Als Konsequenz treten Wechselwirkungen zweiter Ordnung auf, die sich auch durch MAS nicht eliminieren lassen.^[69] Während beim ^2H -Kern die Quadrupolkopplung so gering ist, dass der Quadrupolterm, der die Kopplung zweiter Ordnung beschreibt, vernachlässigt werden kann, wirkt sich die große Quadrupolkopplung des ^{14}N -Kerns häufig deutlich auf die Spektren aus. Im Energiediagramm (Abb. 2.7) ist eine zusätzliche asymmetrische Aufspaltung zu verzeichnen. Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung führen nicht nur in NMR-Spektren von Quadrupolkernen zu Linienverbreiterungen zweiter Ordnung, sie haben auch Einfluss auf die Dipolkopplung zwischen Quadrupolkern und Spin-1/2-Kernen: In MAS-Spektren von Spin-1/2-Kernen zeigen Signale von Kernen in räumlicher Nähe zu Quadrupolkernen oft asymmetrische Aufspaltungen, die auf sogenannte Dipolwechselwirkungen zweiter Ordnung zurückzuführen sind.^[55]

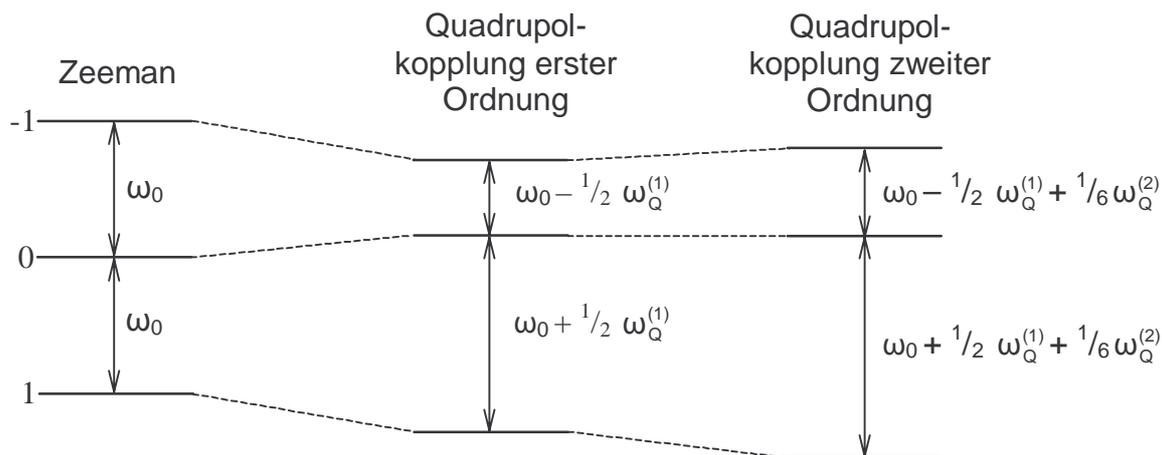


Abb. 2.7: Effekt der Zeeman-Aufspaltung (links), Quadrupolkopplung erster (Mitte) und zweiter Ordnung (rechts) eines Spin-1-Kernes

Das bekannteste Beispiel für diesen Effekt ist die dipolare Wechselwirkung zwischen ^{13}C und ^{14}N , bei der die Signale der Kohlenstoffatome in der Nähe eines Stickstoffatoms meist zu einem Dublett im Intensitätsverhältnis 2:1 aufgespalten sind.^[70] Der Ausschnitt eines CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrums in Abbildung 2.8 zeigt eine Aufspaltung des ^{13}C -Signals der Cyano-Gruppe des 1,1'-Dicyanoferrocens (**11**) in ein asymmetrisches Dublett.

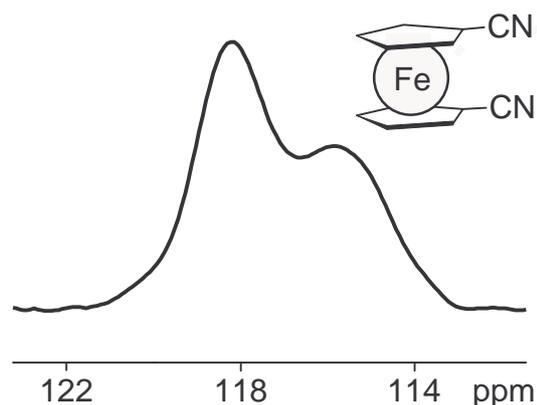


Abb. 2.8: Ausschnitt eines CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrums; das ^{13}C -Signal der CN-Gruppe zeigt ein asymmetrisches Dublett, hervorgerufen durch die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung zwischen dem ^{13}C - und ^{14}N -Kern

2.3.2.7 Elektron-Kern-Wechselwirkungen^[71]

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, treten in paramagnetischen Molekülen zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Kernspin und magnetischem Moment $\langle \vec{\mu}_e \rangle$ der ungepaarten Elektronen auf. Die beiden Komponenten (Gl. 2.12) der paramagnetischen Verschiebung δ_T^{para} , die Fermi-Kontaktverschiebung δ_T^{con} und die dipolare Verschiebung δ_T^{dip} , sind orientierungsabhängig und führen somit zu einer zusätzlichen paramagnetischen Verschiebungsanisotropie.

Die Dipolwechselwirkung zwischen dem Spin der ungepaarten Elektronen und dem der Kerne erfolgt nicht über die Bindung, sondern durch den Raum und ist folglich anisotrop (Gl 2.29).

$$\delta_T^{\text{dip}} = \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{(r^3 \frac{C_2}{T})} \quad \text{Gl. 2.29}$$

- C_2 : Zusammenfassung physikalischer Konstanten
 r : Abstand zwischen Kern und paramagnetischem Zentrum

Wenn die g-Faktor-Anisotropie vernachlässigbar ist, führt die dipolare Wechselwirkung im Festkörper-NMR-Experiment nur zu einer inhomogenen Linienverbreiterung, woraus in einem MAS-Spektrum in einer größeren Zahl an Rotationsseitenbanden resultiert. δ^{con} ist besonders dann anisotrop, wenn die ungepaarten Elektronen in einem p- oder höheren Orbital sitzen. Die anisotropen Beiträge addieren oder subtrahieren sich je nach Vorzeichen der Spindichte im p-Orbital. So kann man in einem ^{13}C -NMR-Spektrum eines Metallocens eine große Anisotropie der chemischen Verschiebung feststellen, wenn die π -Spindichte ein positives Vorzeichen trägt. Dies ist beispielsweise in Cobaltocenen oder Nickelocenen der Fall.

2.4 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie hat sich als wichtige Methode zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen etabliert.^[72] Die steigende Bedeutung dieser Messmethode beruht auf der Möglichkeit, nicht nur Redoxpotentiale, sondern auch kinetische Parameter von Elektronentransferprozessen oder chemische Folgereaktionen zu bestimmen.

Zur Durchführung wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen Elektrolyten eintaucht. Beginnend von einem Ausgangspotential E_a (Abb. 2.9) wird an dieser Elektrode ein sich linear änderndes Potential E angelegt, welches nach Erreichen des Umkehrpunktes E_λ wiederum zum Ausgangspotential zurückgefahren wird.^[72, 73] Die lineare, zeitliche Änderung kann über die Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{dE}{dt}$ in Bereichen zwischen 0,1 und

10000 V/s variiert werden. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit genutzt, das Redoxverhalten der Metallkomplexe anhand der Kurvenformen zu analysieren.

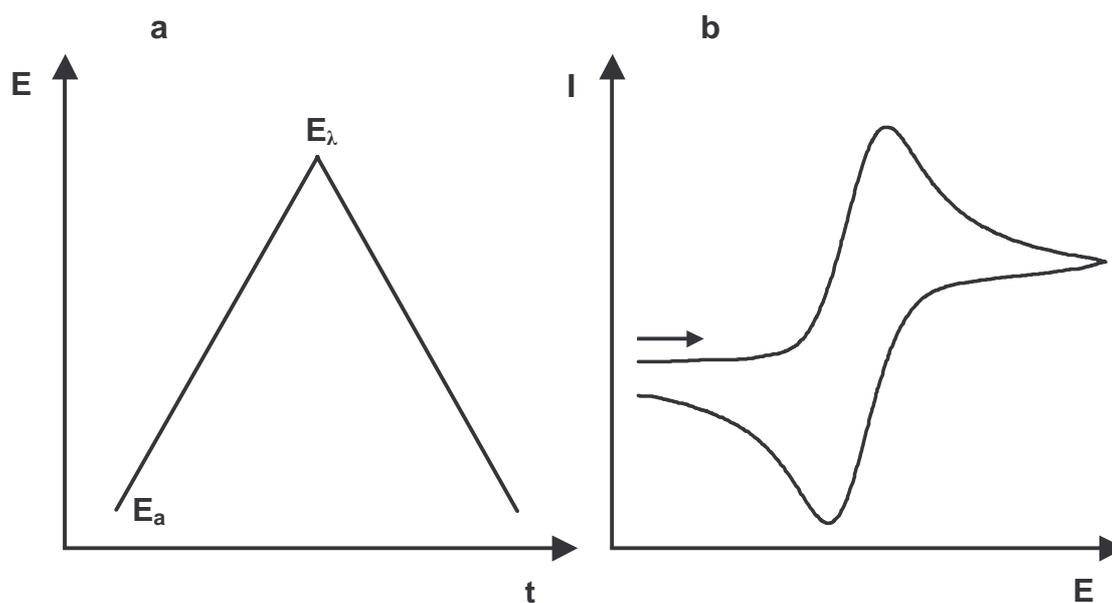


Abb. 2.9: (a) Dreiecksspannungssignal; (b) resultierendes Cyclovoltammogramm; E_a : Anfangspotential; E_λ : Umkehrpotential, I = Stromstärke

Je nach Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers sowie der eingestellten Vorschubgeschwindigkeit v zeigen die Cyclovoltammogramme reversible, quasireversible oder irreversible Ladungsdurchtrittsreaktionen (Abb. 2.10).

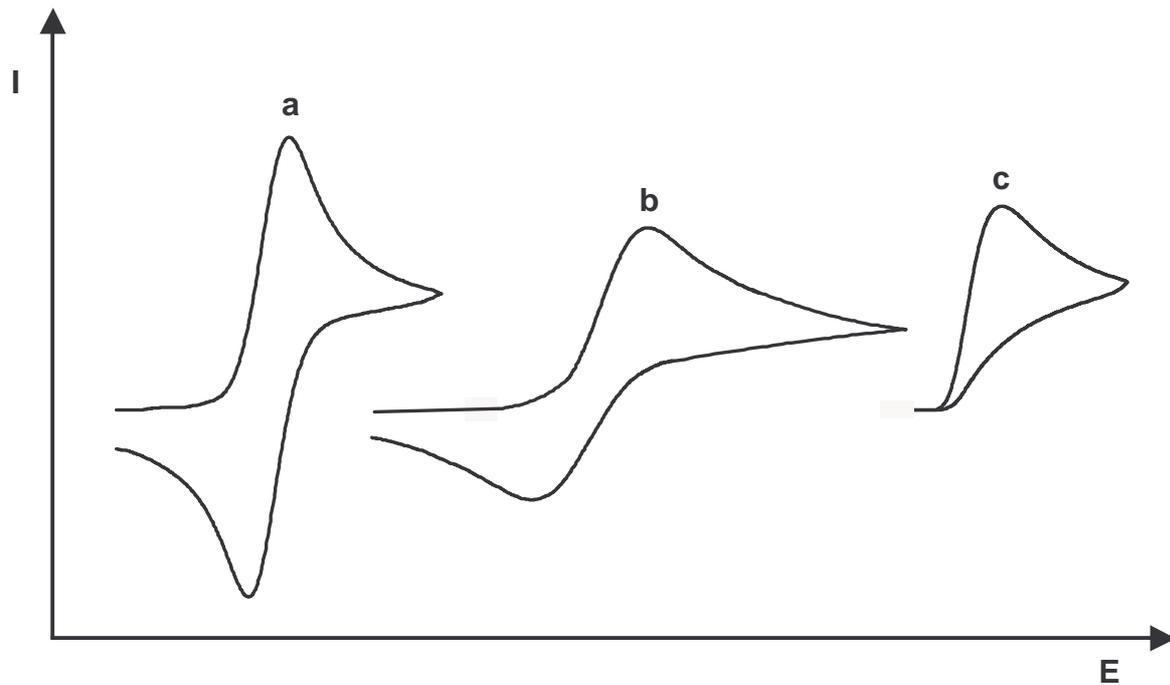


Abb. 2.10: Cyclovoltammogramme eines (a) reversiblen, (b) quasireversiblen und (c) irreversiblen Elektronentransferprozesses

a. Reversibler Prozess

Der reversible Fall liegt dann vor, wenn die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so groß ist, dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Damit gilt die Nernst'sche Gleichung, wonach Substratkonzentrationen an der Elektrodenoberfläche nur vom Elektrodenpotential abhängen. Die Elektrodenreaktion verläuft dann diffusionskontrolliert und ohne Einfluss heterogener kinetischer Effekte. Folgende Bedingungen sind im Fall des reversiblen Ein-Elektronen-Übergangs erfüllt:

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} \text{ [mV]} \text{ (bei } T = 25 \text{ °C)}$
2. $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1 \text{ (unabhängig von } v \text{)}$
3. $I_p \propto v^{1/2}$
4. E_{pa} und E_{pc} sind unabhängig von v
5. $I^2 \propto t \text{ (bei Potentialen } > |E_{pa}| \text{)}$

E_{pa} : anodisches Spitzenpotential
 I_{pa} : anodischer Spitzenstrom
 n : Anzahl der übertragenen Elektronen
 v : Spannungsvorschubgeschwindigkeit

E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential
 I_{pc} : kathodischer Spitzenstrom
 t : Zeit ab Beginn des Experiments

b. Quasireversibler Prozess

Im quasireversiblen Fall wird der Ladungsfluss sowohl vom heterogenen Ladungstransfer (Durchtrittskontrolle) als auch vom Massentransport bestimmt. Die Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion ist gering, wodurch sich das Nernst'sche Gleichgewicht langsamer einstellt. Folglich nimmt bei steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit der Einfluss des heterogenen Ladungstransfers zu. Ein Durchtrittsfaktor von $\alpha \neq 1/2$ hat eine Asymmetrie von Hin- und Rückwelle zur Folge. Durch Variation von v wird der Abstand der Signale verändert.

1. $\Delta E_p > \frac{59}{n}$ [mV] (bei $T = 25$ °C) und wächst mit v
2. $|\frac{I_{pa}}{I_{pc}}| = 1$ mit $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$
3. $|I_p|$ wächst mit $v^{1/2}$, ist jedoch nicht proportional dazu
4. E_{pc} ändert sich mit negativem Vorzeichen mit steigendem v

$\alpha_{a/c}$: anodischer / kathodischer Durchtrittsfaktor

c. Irreversibler Prozess

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist so langsam, dass je nach Potential nur die kathodische oder anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit aufweist:

1. $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha_c n \alpha$ [mV]
2. $I_{pc} \propto v^{1/2}$
3. E_{pc} ändert sich um $-30/\alpha_c n \alpha$ mV pro Dekadenerhöhung von v
4. keine Gegenwelle bei Potentialumkehr

In Abbildung 2.11 sind die verwendeten Größen graphisch dargestellt.

Für die Peakströme gilt unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit für den reversiblen ($\alpha = 1$) und quasireversiblen ($\alpha = 0,5$) Ladungstransfer am Beispiel einer Oxidation folgende Beziehung (Gl. 2.30):

$$\frac{I_{pc}}{I_{pa}} = 1$$

Gl. 2.30

Dieses Verhältnis ist ein Maß für die chemische Reversibilität eines Elektronentransfers. Die Bestimmung der Strom-Basislinie im Umkehrvorschub erweist sich meist als kompliziert. Es sind mehrere Auswertungsmethoden vorgeschlagen worden.^[74, 75]

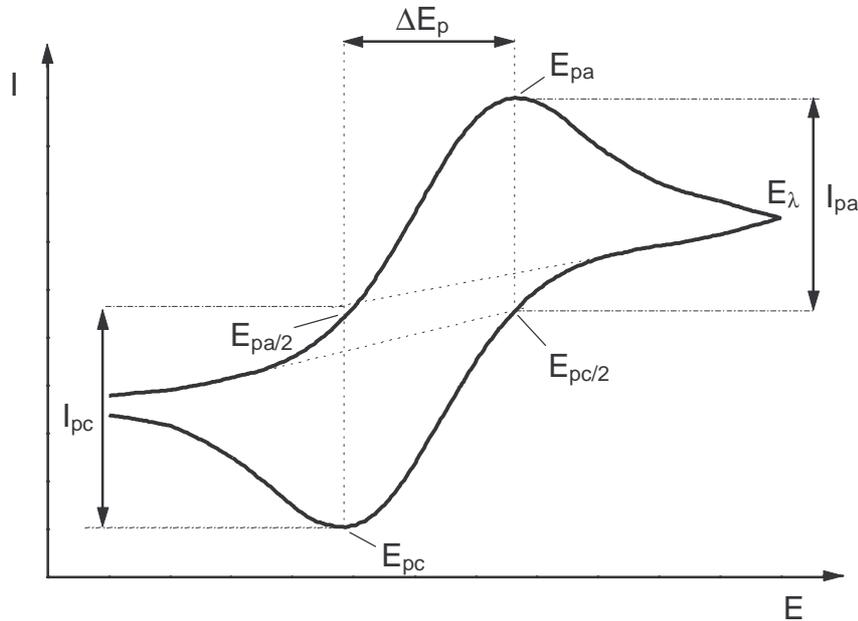


Abb. 2.11: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers; E_{pa} : anodisches Peakpotential, E_{pc} : kathodisches Peakpotential, $E_{pa/2}$: anodisches Halbspitzenpotential, $E_{pc/2}$: kathodisches Halbspitzenpotential, E_{λ} : Umkehrpotential, I_a : anodischer Peakstrom, I_c : kathodischer Peakstrom, ΔE_p : Abstand der Peakpotentiale

Als geeignetste Auswertungsmethode stellt sich die empirische Formel nach Nicholson heraus (Gl. 2.31), unter der Voraussetzung, dass das Umkehrpotential E_{λ} (mit I_{λ}) etwa 60 mV/n unter dem Spitzenpotential liegt.^[76]

$$\frac{I_{pc}}{I_{pa}} = \frac{|I_{pc}|_{exp}}{|I_{pa}|_{exp}} + \frac{0,485 \cdot I_{\lambda}}{|I_{pc}|} + 0,086$$

Gl. 2.31

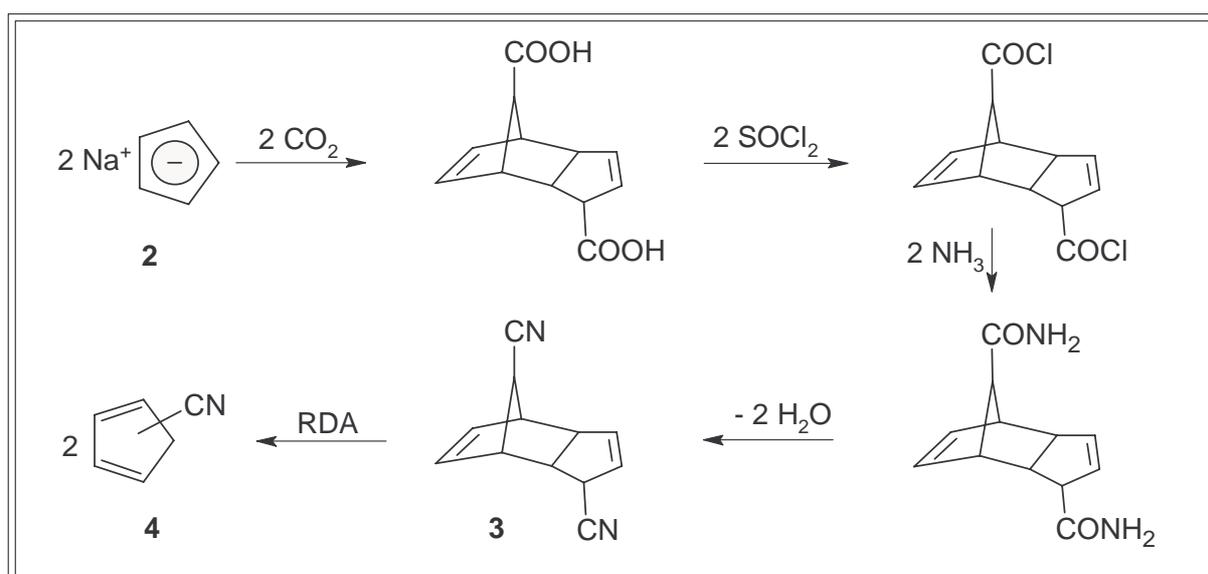
3 Ergebnisse

3.1 Synthese und Eigenschaften des Cyanocyclopentadienyl-Liganden und seiner Salze

Zunächst sollen die Synthese des Cyanocyclopentadiens (**4**) und dessen Umsetzung zu drei verschiedenen Cyanocyclopentadienyl-Salzen ($M = K$ (**5**), Tl (**6**), Cs (**7**)) vorgestellt werden. Im Mittelpunkt der Charakterisierung stehen die Kristallstrukturanalysen der Kalium- und der Cäsium-Spezies. Der Einsatz der Verbindungen **5** und **6** als Precursor zur Synthese der cyanosubstituierten Metallocene wird in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

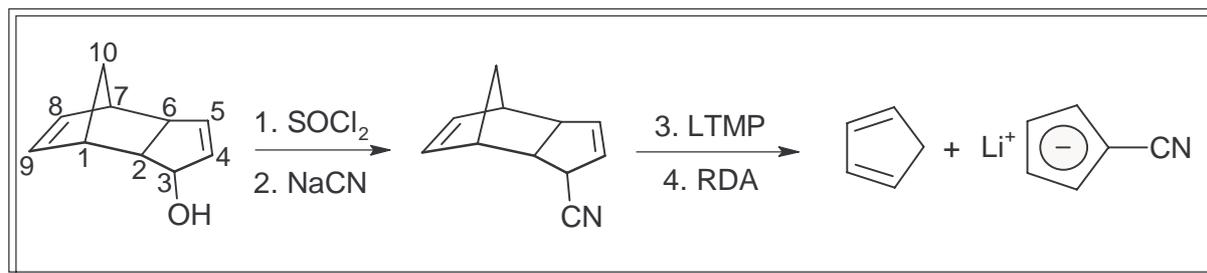
3.1.1 Synthese des Cyanocyclopentadiens (**4**)

Die erste Synthesestrategie zur Darstellung von Cyanocyclopentadien (**4**) ging von der Dicyclopentadiendicarbonsäure, der so genannten „Thiele’schen dimeren Säure“ aus, welche nach Ziegler et al. durch Einleiten von trockenem CO_2 in eine Lösung aus Natriumcyclopentadienid (**2**) in THF nahezu quantitativ dargestellt wird.^[77] Die anschließende mehrstufige Umsetzung der beiden funktionellen Gruppen gemäß einer Vorschrift von D. Peters führt über das Dicarbonsäurechlorid des Cyclopentadien-Dimers, das Dicarbonsäureamid, hin zum Dicarbonsäurenitril (**3**).^[78] Als letzte Stufe der Reaktionsfolge, welche zu einer zu geringen Gesamtausbeute von unter 3% führt, erfolgt die thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA) zum monomeren Cyanocyclopentadien (**4**) (Schema 3.1).



Schema 3.1: Synthese des monomeren Cyanocyclopentadiens (**4**)^[78]

Eine weitere, gleichfalls mehrstufige Synthesemöglichkeit stellten im Jahr 1978 Neukam et al. vor.^[79] Dabei wird ein Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-3-ol^[80] mit SOCl_2 zum Chlorid und mittels NaCN in einer *Kolbe*-Synthese^[81] zum Nitril umgesetzt. Danach erfolgt die Deprotonierung mittels Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid und schließlich die Retro-Diels-Alder-Reaktion zum 1:1-Gemisch aus Cyclopentadien und Lithiumcyanocyclopentadienid (Schema 3.2).



Schema 3.2: Synthese des Lithiumcyanocyclopentadienids nach Neukam et al.^[79]

Auf der Suche nach einem spezifischeren Syntheseweg galt das Interesse einer direkten Reaktion des nukleophilen Cyclopentadienids mit einer Verbindung, in welcher aufgrund einer stark positiv polarisierten Bindung zur Nitrilgruppe formal ein „ CN^+ “-Synthon vorliegt. Die Synthese des Cyanocyclopentadiens (**4**) und die anschließenden Umsetzungen zum Kalium- (**5**), Thallium- (**6**) und Cäsiumcyanocyclopentadienid (**7**) im Rahmen dieser Arbeit werden in Anlehnung an die Vorschrift von O. W. Webster durchgeführt.^[82] Dabei erfolgt ein nukleophiler Angriff des Cyclopentadienids auf Chlorcyan (**1**, siehe Kap. 3.1.2), welches durch das elektronegative Chloratom eine stark polarisierte Bindung zu der Nitrilgruppe aufweist. Das ausschließlich entstehende monomere Cyanocyclopentadien (**4**) dimerisiert augenblicklich in einer Diels-Alder Reaktion zu 3,10-Dicyanotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien und Isomere (**3**) (Schema 3.3).

Während Webster *in situ* das Cyclopentadien mit NaH (als Mineralöl-Dispersion) bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend Chlorcyan (**1**) in die Reaktionsmischung einleitet, werden in dieser Arbeit Chlorcyan (**1**) und Natriumcyclopentadienid (**2**)^[83] separat als THF-Lösung hergestellt, um beide Edukte besser stöchiometrisch einsetzen zu können und nach der Reaktion eine vereinfachte Aufarbeitung zu erreichen.

verunreinigte Produkt in geringer Ausbeute.¹ Führt man jedoch dem Reaktionsgemisch das Chlor mit 10-15 Blasen/sek zu, so ist nach ca. 15 min eine zunehmende Viskosität der Suspension zu verzeichnen. Nach ca. einer halben Stunde setzt die Entwicklung des farblosen ClCN (**1**) ein, was am gleichmäßigen Schäumen der schwach gelb gefärbten Suspension erkennbar ist. Des Weiteren ist die Temperatur der Reaktionsmischung insofern von großer Bedeutung, als die Löslichkeit des Chlors in der wässrigen Suspension bei $T > 15\text{ °C}$ zu gering ist, woraus gleichsam eine Verunreinigung des Produkts durch Chlor und eine geringere Ausbeute resultieren. Ab dem Zeitpunkt der ClCN-Entwicklung (ca. eine halbe Stunde nach Beginn der Chlor-Zufuhr) darf der Chlorstrom nicht vermindert werden, um einen Reaktionsabbruch und dadurch wiederum eine zu hohe Konzentration an Chlor zu vermeiden. Nach ca. zwei Stunden verringert sich die Viskosität der Suspension und der Chlorstrom sollte auf ca. drei Blasen/sek reduziert werden. Eine zunehmende Gelbfärbung der Reaktionsmischung deutet auf das Ende der Reaktion hin. Bevor die Gasphase über der Suspension eine Gelbfärbung zeigt, stellt man die Chlor-Zufuhr ab und leitet noch für eine halbe Stunde Stickstoff durch das Reaktionsgemisch. Dadurch wird weiteres gelöstes Produkt aus der Suspension verdrängt, wodurch die Ausbeute noch erheblich gesteigert wird. Das Chlorcyan (**1**) wird in Form weißer Nadeln in einer Kühlfalle in 57 %iger Ausbeute ausgefroren, kann in einem geschlossenen, gekühlten Schlenkgefäß schnell gewogen werden und löst sich bei -78 °C gut in THF. Der Aufbau der optimierten Reaktionsapparatur ist in Kapitel 4.4.1 in Abbildung 4.4 skizziert.

3.1.3 Synthesen und Eigenschaften des Kalium- (**5**), Thallium- (**6**) und Cäsiumcyanocyclopentadienids (**7**)

Während die Cyclopentadienyl-Ligand-Chemie der Übergangsmetalle mit der Entdeckung des Ferrocens 1951 ihren Anfang nahm,^[23, 24] geht sie im Fall der Hauptgruppenelemente bereits auf Arbeiten zurück, welche zu Beginn des letzten Jahrhunderts durchgeführt wurden.^[85] Thiele synthetisierte im Jahr 1901 Kaliumcyclopentadienid, ohne jedoch Aussagen über dessen Struktur treffen zu können.

Besonders Alkalimetallsalze von Cyclopentadienid-Derivaten sind zu unverzichtbaren Reagenzien geworden. Sie können nicht nur *in situ* generiert werden, um den Cp-Liganden auf ein Metallzentrum zu übertragen, sondern dienen mitunter auch als stabile Lagerform. K(CpCN) (**5**) zeichnet sich durch seine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie THF

¹ Flüssiges Chlor kann bei -78 °C im Hochvakuum abgezogen und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle wieder ausgefroren werden.

oder CH_3CN aus. Diese Verbindung wurde bereits 1966 von Webster et al. synthetisiert^[82] und 1973 von Christopher et al.^[86] zur Darstellung von 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) eingesetzt. In dieser Arbeit dient neben dem Kalium- (**5**) auch das Thallium-Salz (**6**) als „Precursor“ für die Synthese cyanosubstituierter Metallocene (siehe Kap. 3.2 und 3.3). Bei der Darstellung unterschiedlicher Metallocene fand der Einsatz von Thallium(I)-Cp-Salzen aufgrund der einfachen Darstellung bzw. Isolierung und der hohen Stabilität in der Vergangenheit häufige Anwendung.^[87] Während unsubstituiertes Thalliumcyclopentadienid in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, führen Substituenten am Cp-Ring zu einer geringeren Symmetrie und Gitterenergie im Festkörper und dadurch zu deutlich besseren Löslichkeiten. Dementsprechend können von **6** problemlos ^{13}C -NMR-Spektren in DMSO-d_6 aufgenommen werden. Dennoch zeigt das $\text{Tl}(\text{CpCN})$ (**6**) in polaren Lösungsmitteln eine wesentlich geringere Löslichkeit als die analoge Kalium-Verbindung (**5**).

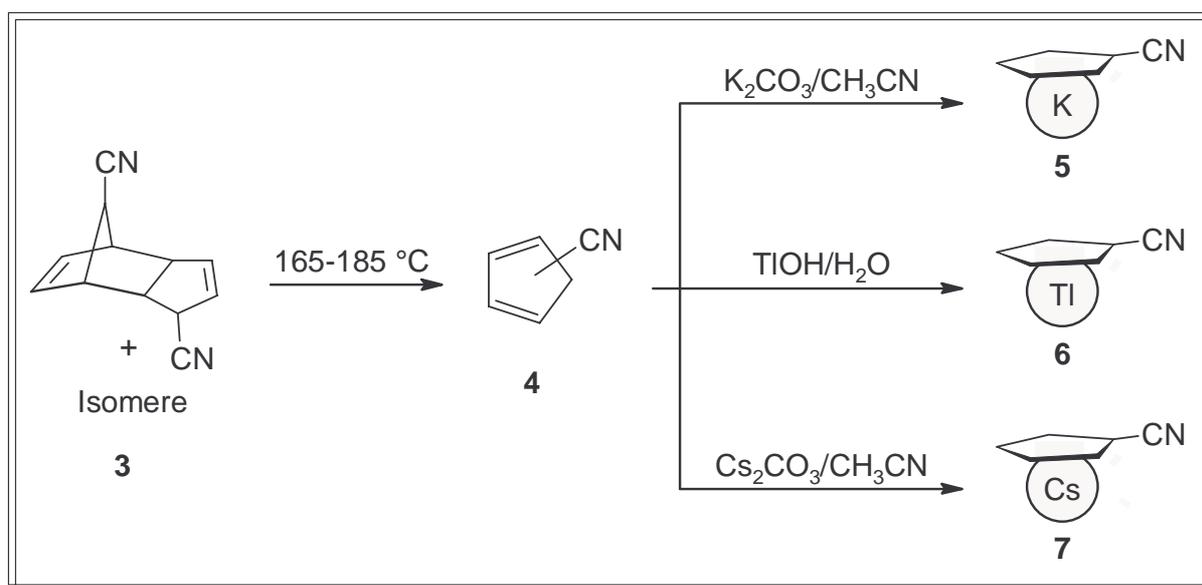
Das Cäsium-Salz (**7**) wurde synthetisiert, um einen Vergleich zur außergewöhnlichen Kristallstruktur des Kalium-Salzes (**5**) (siehe Kap. 3.1.3.3 und 3.1.3.4) zu ziehen. $\text{Cs}(\text{CpCN})$ (**7**) wird in dieser Arbeit nicht zur Synthese verwendet.

3.1.3.1 Synthesen von (**5**), (**6**) und (**7**)

Cyanocyclopentadien (**4**) stellt mit seiner stark elektronenziehenden Cyanogruppe eine relativ stark C-H-acide Verbindung dar, die bereits durch schwache Basen wie z. B. Kaliumcarbonat deprotoniert werden kann. In Schema 3.5 sind die Synthesewege zu den verschiedenen Metallcyanocyclopentadieniden ($\text{M} = \text{K}$ (**5**), Tl (**6**) und Cs (**7**)) dargestellt. Wie bereits in Kap. 3.1.1 beschrieben, handelt es sich bei Cyanocyclopentadien (**4**) um eine instabile Verbindung, die bei Raumtemperatur sehr rasch dimerisiert. Nach der organischen Aufarbeitung muss somit eine Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA) bei einer Temperatur von 165-185 °C unter Wasserstrahlvakuum durchgeführt werden. Um im Anschluss an diesen Crack-Prozess eine erneute Dimerisierung zu vermeiden, muss das entstandene Monomer sofort abgefangen werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, analog zur Synthese des unsubstituierten Cyclopentadiens, das Cyanocyclopentadien (**4**) in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage zu destillieren. Als Alternative dazu wird im vorliegenden Fall das Monomer direkt in eine basische Vorlage destilliert, wo die Deprotonierung zum Cyanocyclopentadienyl-Anion und die Bildung der Ligand-Salze erfolgen (Schema 3.5). Im Falle der Kalium- (**5**) und der Cäsium-Verbindung (**7**) handelt es sich hierbei um eine auf 0 °C gekühlte Suspension des entsprechenden Metall(I)carbonats in Acetonitril. Die Produkte bleiben gelöst und können somit von der restlichen, ungelösten Base getrennt und im Vakuum zur Trockene eingedampft

werden. Die Darstellung des Thallium(I)-Derivats (**6**) erfolgt nach Literaturvorschrift.^[88] Dabei wird das monomere Cyanocyclopentadien (**4**) in eine auf 0 °C gekühlte, wässrige Thallium(I)sulfat/KOH-Lösung getropft, wobei das unlösliche Thalliumcyanocyclopentadienid (**6**) als farbloser, flockiger Niederschlag ausfällt.

Die Ausbeuten liegen in allen Fällen bei ca. 5%, was primär durch die starke Polymerisation während des Crack-Prozesses des dimeren Cyanocyclopentadiens (**3**) verursacht wird. Selbst durch die Einstellung einer pH-Neutralität im Zuge der Aufarbeitung und trotz Zugabe von Polymerisationsinhibitoren konnte dieser große Ausbeuteverlust nicht verhindert werden.



Schema 3.5: Synthesen der Metallcyanocyclopentadienide (**5**, **6**, **7**) durch Deprotonierung des Cyanocyclopentadiens (**4**)

3.1.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchung von (**7**)

Stellvertretend für die 1H - und ^{13}C -NMR-Messungen der drei Cyanocyclopentadienid-Derivate, deren NMR-Daten erwartungsgemäß große Ähnlichkeit zeigen, werden in Abb. 3.1 die beiden NMR-Spektren des Cäsium-Ligandsalzes (**7**) vorgestellt. Im 1H -NMR-Spektrum erscheinen zwei für ein $AA'XX'$ -System charakteristische Pseudotriplets bei 5,67 und 6,07 ppm mit zwei gleichen Kopplungskonstanten $^3J_{HH} = 2,8$ Hz. Für das Kalium- und Thallium-Analogon findet man identische Werte. Die deutliche Aufspaltung der beiden Protonensignale von 0,4 ppm ist auf den stark elektronenziehenden Einfluss der Cyanogruppe zurückzuführen. Entsprechend findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale für C 2/5 und C 3/4 in einem Abstand von 3,7 ppm bei 110,3 bzw. 114,0 ppm. Das Signal des quartären C 1-Atoms erscheint bei 84,1 ppm, und die Verschiebung des Cyano-C-Atomes beträgt 126,5 ppm. In

Tabelle 3.1 sind alle spektroskopischen Daten der drei Metallcyanocyclopentadienide zusammengefasst, wobei die Signale von H 2/5 und H 3/4 bzw. C 2/5 und C 3/4 nicht eindeutig zugeordnet werden können.

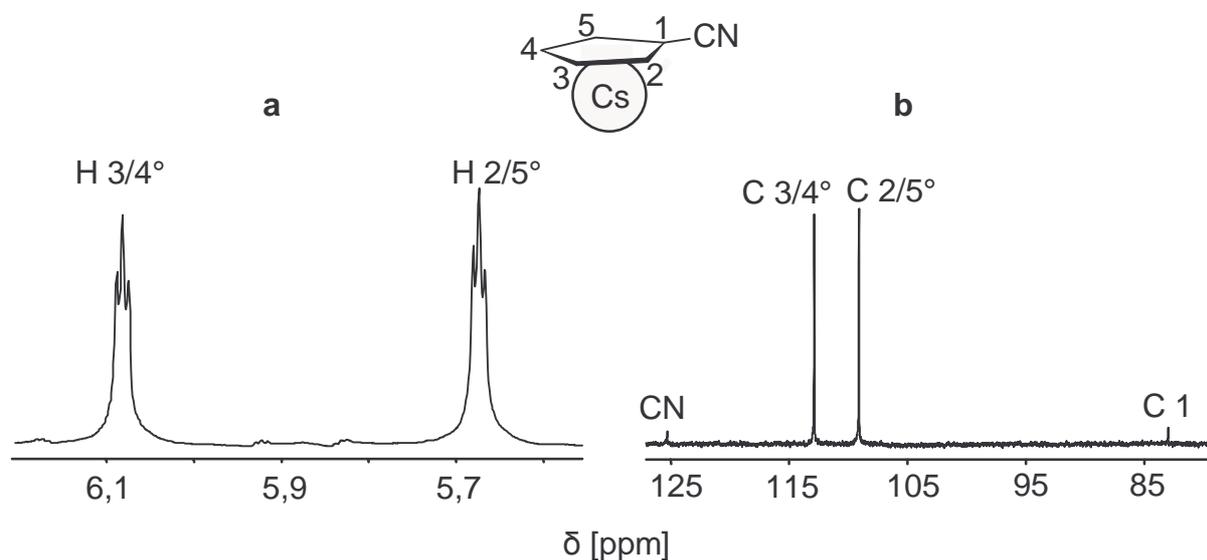


Abb. 3.1: (a) ^1H -NMR-Spektrum von **7** (400,05 MHz, CD_3CN), (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** (100,61 MHz, CD_3CN); ° die eindeutige Zuordnung der Signalaare für H 2/5 und H 3/4 bzw. C 2/5 und C 3/4 ist nicht gesichert

Tabelle 3.1: ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Cyanocyclopentadienide **5**, **6** und **7**; eindeutige Zuordnung der Signale von H 2/5 und H 3/4 bzw. C 2/5 und C 3/4 nicht gesichert

| | ^1H -NMR δ [ppm] | | ^{13}C -NMR δ [ppm] | | | |
|---|----------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|--------------|-----------|
| | <i>H</i> 2/5 | <i>H</i> 3/4 | <i>C</i> 1 | <i>C</i> 2/5 | <i>C</i> 3/4 | <i>CN</i> |
| K(CpCN) (5) (in DMSO-d_6) | 5,92 | 5,51 | 80,7 | 111,4 | 107,7 | 126,4 |
| Tl(CpCN) (6) (in DMSO-d_6) | 6,14 | 5,70 | 86,3 | 113,9 | 110,6 | 123,2 |
| Cs(CpCN) (7) (in CD_3CN) | 6,04 | 5,67 | 84,1 | 114,0 | 110,3 | 126,5 |

Vergleicht man die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **6** und Thalliumnitrocyclopentadienid, dann findet man bis auf eine Ausnahme ähnliche Signalverschiebungen.^[89, 90] Die Signale für C 2/5 und C 3/4 erscheinen bei 116,3 und 111,9 ppm und somit nahezu im gleichen Verschiebungsbereich wie im Fall des cyanosubstituierten Analogons (**6**). Nur das Signal für C 1 findet man um ca. 50 ppm weiter tieffeldverschoben bei 135,6 ppm. Ein ähnlich großer

Unterschied wird auch zwischen den C 1-Signalverschiebungen von Nitrobenzol ($\delta(\text{C } 1) = 148,0 \text{ ppm}$) und Benzonnitril ($\delta(\text{C } 1) = 112,8 \text{ ppm}$) deutlich.^[91]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nitrosubstituierten Thallium-Derivats erscheinen die beiden Pseudotriplets für H 2/5 und H 3/4 bei 6,39 und 5,72 ppm mit einer identischen Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz}$,^[90] wobei die eindeutige Zuweisung wiederum nicht gesichert ist.

3.1.3.3 Kristallstrukturanalyse von Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**)

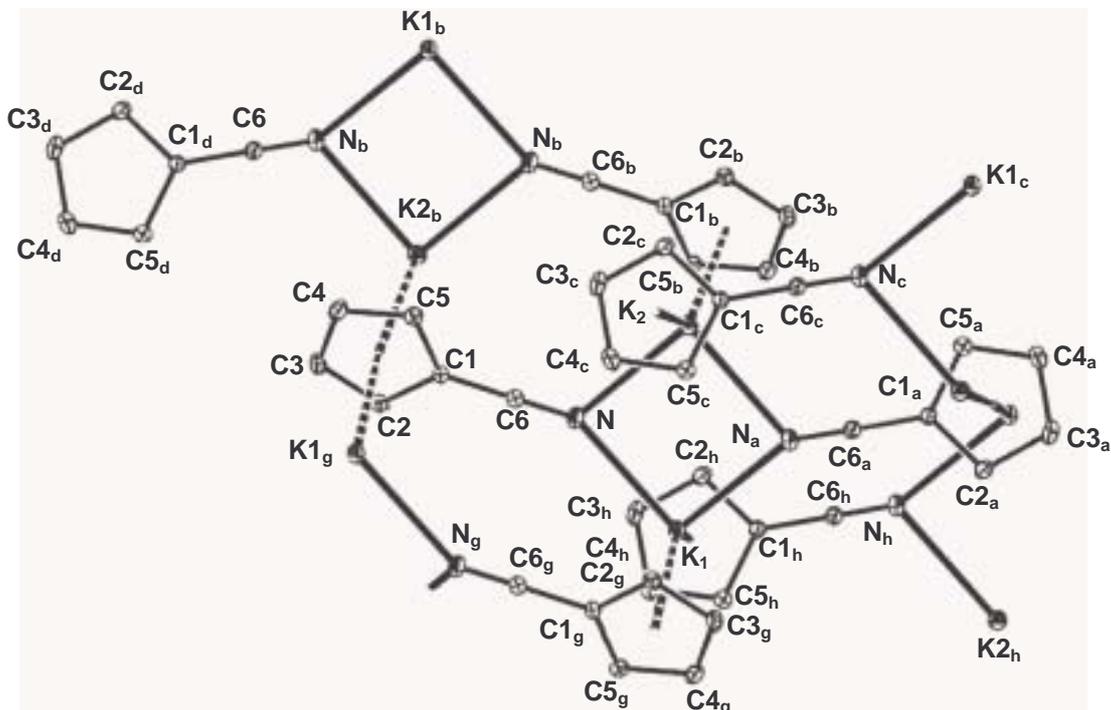
Die meisten in der Vergangenheit dargestellten Kaliumcyclopentadienid-Derivate konnten nur als amorphe Feststoffe erhalten und folglich nicht röntgenkristallographisch untersucht werden. Im Jahr 1997 - beinahe 100 Jahre nach der erstmaligen Synthese des Kaliumcyclopentadienids^[85] - veröffentlichten Dinnebier et al. strukturanalytische Untersuchungen aller Alkalimetallcyclopentadienide, welche mittels Hochauflösungs-Pulverdiffraktometrie durchgeführt wurden.^[92-94] Umso bemerkenswerter ist es, dass im Rahmen dieser Arbeit die Struktur von Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**) röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte. Aus einer mit *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung konnten bei Raumtemperatur farblose, röntgenfähige Kristalle gewonnen werden.

Um die Besonderheiten der Struktur von **5** zu verdeutlichen, soll zunächst ein Vergleich zwischen den unsubstituierten Alkalimetall-Cyclopentadieniden gezogen werden. Die Lithium- und Natrium-Cp-Derivate^[92] erwiesen sich als Metall-Cp-Polydecker,^[95, 96] gleich einer Perlenkette, in welcher drei aufeinander folgende Metallatome M'-M-M'' einen Winkel von exakt 180° bilden. Die Winkel zwischen $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-M-Cp}_{\text{Zentroid}}$ betragen $176,4^\circ$ bzw. $177,7^\circ$. In beiden Fällen sind zwischen den Stapeln keine zusätzlichen Wechselwirkungen zu verzeichnen. Diese Ketten ändern sich mit zunehmendem Ionenradius der Metallzentren. Kaliumcyclopentadienid besteht bereits aus Zickzack-Ketten, welche mit den benachbarten Kalium-Cp-Stapeln wechselwirken. Der Winkel zwischen K'-K-K'' beträgt $138,0^\circ$. Für die Rubidium- und Cäsium-Analoga sind die Winkel noch geringer.^[93, 94] Es wird deutlich, dass der Bindungswinkel der Kationen stark vom Ionenradius und der Polarisierbarkeit abhängt. Tabelle 3.2 zeigt die Metallionenradien, die $\text{M-Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Abstände und die M'-M-M''-Winkel aller unsubstituierten Alkalimetall-Cp-Salze.

Tabelle 3.2: Ionenradien der Alkalimetalle und Bindungswinkel der unsubstituierten Alkalicyclopentadienide

| M^+ | Ionenradius [\AA] ^[97] | M-Cp _{Zentroid} [\AA] | M'-M-M'' [$^\circ$] |
|-------|--|---|-----------------------|
| Li | 0,68 | 1,969 (1) | 180,0 ^[92] |
| Na | 0,97 | 2,357 (1) | 180,0 ^[92] |
| K | 1,33 | 2,816 (1) | 138,0 ^[92] |
| Rb | 1,47 | 2,957 (2) | 131,6 ^[94] |
| Cs | 1,67 | 3,140 (5) | 129,7 ^[93] |

Bei der Struktur von **5** handelt es sich um ein monoklines Gitter (Raumgruppe $C2/c$), welches pro Elementarzelle acht Moleküle beinhaltet. Der Abstand $K-(CpCN)_{\text{Zentroid}}$ beträgt mit 2,835 (11) \AA nur geringfügig mehr als im Fall des unsubstituierten Kaliumcyclopentadienids (Abb. 3.2).

**Abb. 3.2:** ORTEP-Plot der Kristallstruktur von Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**)

Der Winkel zwischen drei aufeinander folgenden Kaliumionen beträgt $135,4 (5)^\circ$ und unterscheidet sich damit kaum vom analogen Winkel des Kaliumcyclopentadienids ($138,0^\circ$). Die Bindungslängen zwischen $K1 - N$ ($2,78 (12) \text{\AA}$) und $K2 - N$ ($2,80 (12) \text{\AA}$) unterscheiden

sich nur geringfügig, wobei die C-N-Dreifachbindung mit 1,15(18) Å eine typische Länge aufweist.^[98] Hingegen besteht eine große Differenz zwischen den Koordinationswinkeln der Cyanogruppen zu den beiden Kaliumatomen. K1, N und C6 bilden einen Winkel von 149,01 (11)°, während der Bindungswinkel zu K2 mit 119,71 (10)° um ca. 30° geringer ist.

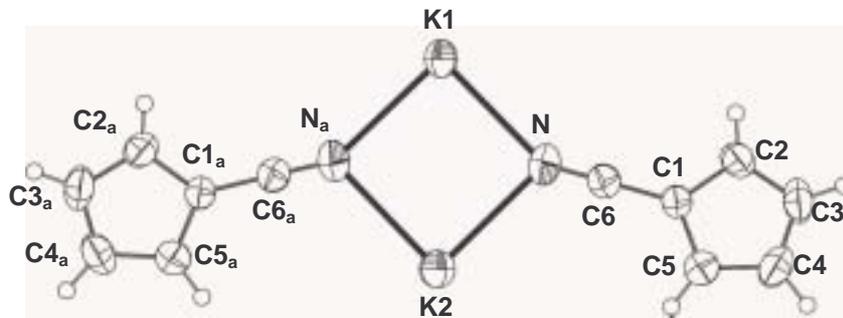


Abb. 3.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** - Koordination der Cyanogruppen an jeweils zwei benachbarte Kaliumatome

K1, K2 und die beiden koordinierenden N-Atome bilden nahezu ein Quadrat. Der Winkel zwischen den beiden K1-N-Bindungen beträgt exakt 90,00 (4)°,

der gegenüberliegende 88,84 (4)° und der zwischen K1, N und K2 90,58 (4)° (Abb. 3.3). Der Torsionswinkel zwischen den

Ebenen K1-N-C1 und dem Cp-Ring C 1-5 beträgt 32,1°. Die Torsion zur entsprechenden K2-N-C1-Ebene ist mit 18,4 (4)° deutlich geringer. Entsprechend der Gitterstruktur des

unsubstituierten Kaliumcyclopentadienids, bildet **5** polymere Zickzack-Ketten, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Während im

unsubstituierten Fall nur schwache η^2 -Bindungen zwischen den Cyclopentadienyl-Liganden und Metallzentren benachbarter

Stapel auftreten, kommt die Vernetzung der Kalium-Ligand-Polydecker dadurch zustande, dass jeweils eine Cyanogruppe an

zwei Kaliumatome der beiden direkt benachbarten Stapel koordiniert, wobei die Cyanosubstituenten aufeinander folgender

Liganden abwechselnd an zwei verschiedene Kalium-Ligand-Stapel gebunden sind (Abb. 3.5).

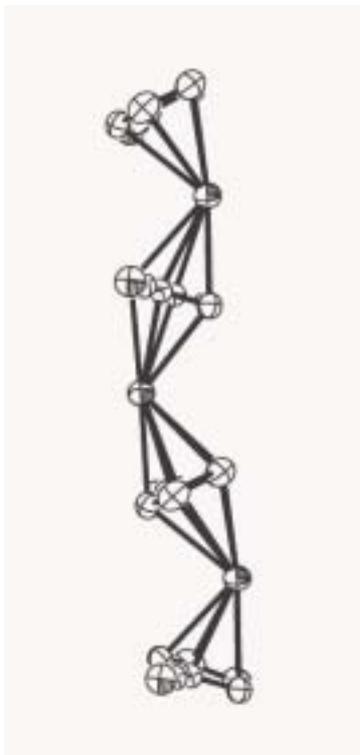


Abb. 3.4: Gewinkelte Kalium-Ligand-Stapel

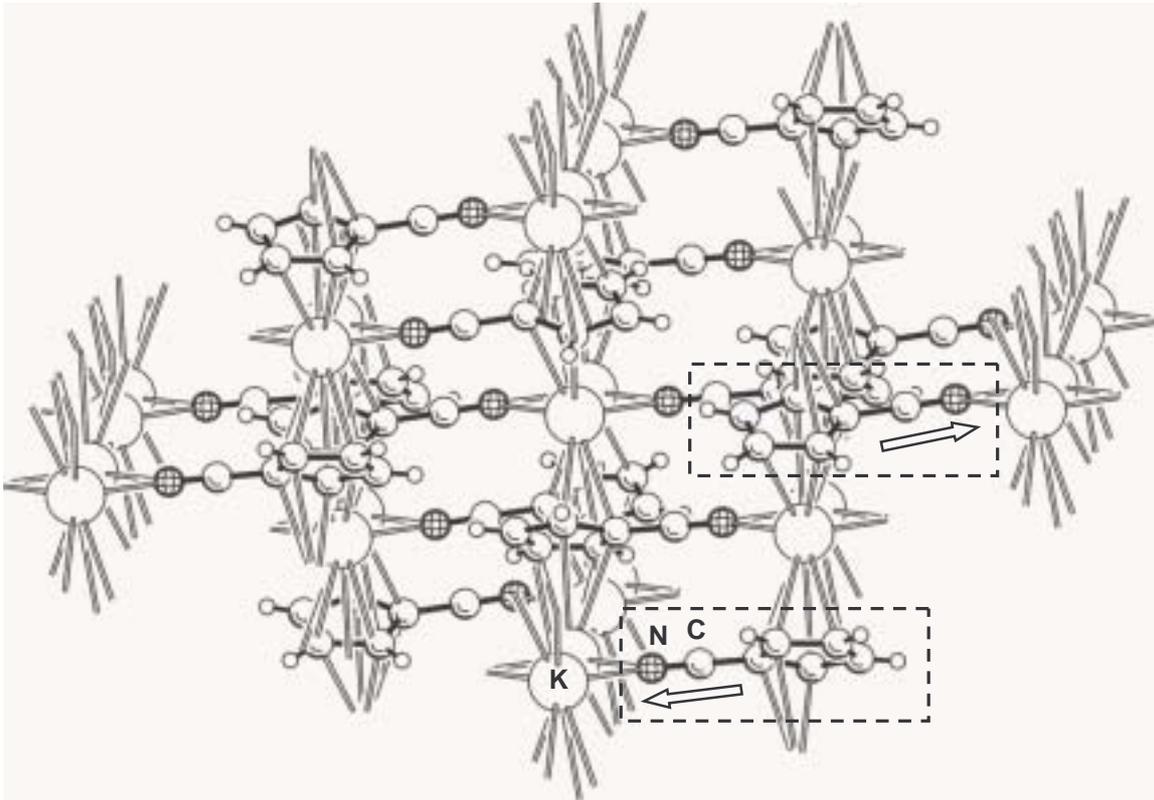


Abb. 3.5: Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerks der Kalium-Ligand-Stapel; die Ausrichtungen aufeinanderfolgender CpCN-Liganden innerhalb eines Polydeckers sind markiert

Die Ligandkoordination in **5** ist insofern interessant, als eine große Ähnlichkeit zu den bekannten Polymerisationskatalysatoren Cp_2ZrCl_2 ^[99] und Cp_2TiCl_2 ^[100] vorhanden ist. Diese Verbindungen liegen in zwei Modifikationen vor, wobei ein Vergleich der beiden $\alpha\text{-Cp}_2\text{MCl}_2$ -Modifikationen (Abb. 3.6 a) mit **5** gezogen werden soll. Diese beiden Dichlorometallocene der vierten Nebengruppe kristallisieren isomorph, wobei sie wie **5** ebenfalls eine verzerrt-tetraedrische Ligandanordnung aufweisen (Abb. 3.6 b). Es koordinieren jeweils zwei $\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden, welche zueinander gestaffelt angeordnet sind: der Winkel zwischen $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-M-Cp}_{\text{Zentroid}}$ ist mit $131,0^\circ$ (Cp_2TiCl_2) lediglich um $4,2^\circ$ geringer als in **5**. Während dort zwei Cyanocyclopentadienyl-Liganden über die Cyanogruppe an jeweils zwei Kaliumatome koordinieren, sind in den Ti- und Zr-Verbindungen zwei Chloratome an das Zentralatom gebunden. Der Winkel

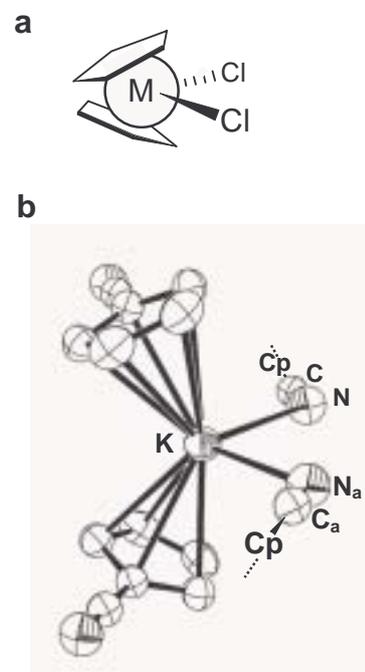


Abb. 3.6 a: $\alpha\text{-Cp}_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$); **b:** verzerrt-tetraedrische Ligandanordnung in **5**

zwischen Cl-M-Cl von $94,5 (6)^\circ$ liegt nahe dem rechten Winkel N-K1-N_a in **5**. Die Molekülanordnungen in der Elementarzelle der isostrukturellen Verbindungen Cp₂TiCl₂ und Cp₂TiCl₂ zeigen mit dem Kristallgitter von **5** erwartungsgemäß keine Gemeinsamkeit.

3.1.3.4 Kristallstrukturanalyse von Cäsiumcyanocyclopentadienid (**7**)

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die Kristallstruktur des Kalium-Ligandsalzes (**5**) als ein System vernetzter Polydecker beschrieben wurde, soll nun die analoge Cäsium-Verbindung (**7**) strukturell charakterisiert werden. Cäsium ist das fünfte Element der Alkalimetall-Gruppe, sein Ionenradius ist mit $1,67 \text{ \AA}$ wesentlich größer als der des Kalium-Kations mit $1,33 \text{ \AA}$.^[97] Ähnlich wie für das Kalium-Derivat (**5**) konnten für **7** aus einer Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur röntgenfähige Kristalle gewonnen werden. In der cyanosubstituierten Cäsium-Verbindung (**7**) liegen ebenfalls Metall-Ligand-Polydecker vor, jedoch ist der Cs'-Cs-Cs''-Winkel von $107,27 (11)^\circ$ um beinahe 30° geringer als im Fall der Kalium-Verbindung (Abb. 3.7). Somit ist die Zickzack-Struktur wesentlich stärker ausgeprägt. Wiederum koordinieren zwei Cyanogruppen benachbarter CpCN-Liganden an ein Cs⁺-Ion, wobei der Winkel N_a-Cs-N_d von $145,48 (8)^\circ$ deutlich aufgeweitet ist im Vergleich zur Kalium-Verbindung. Die Abstände Cs-N_a und Cs-N_d sind mit $3,236 (3)$ und $3,292 (3) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß größer als in **5**. Der Abstand Cs-(CpCN)_{Zentroid} liegen mit $3,204 (3) \text{ \AA}$ im Bereich des unsubstituierten Analogons. Aufgrund des großen Cs⁺-Ionenradius' treten neben der Koordination jeweils zweier η^5 -gebundener („face-on“) CpCN- und zweier Cyanoliganden zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen auf.

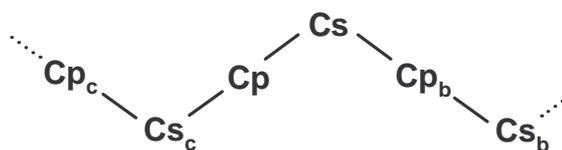


Abb. 3.7: Zickzack-Anordnung der Cs-Ligand-Stapel in **7**

Anders als in **5** treten im Cäsium-Analogon **7** zusätzliche η^2 -Bindungen („side-on“, Abb. 3.8 b) benachbarter CpCN-Liganden an jedem Cäsiumatom auf. Der Abstand zwischen Cs und den benachbarten η^2 -gebundenen C-Atomen beträgt $3,654 (3) \text{ \AA}$. Dies führt zu einer stark ungeordneten, dreidimensionalen Vernetzung im Vergleich zu Verbindung **5** (Abb. 3.8 a).

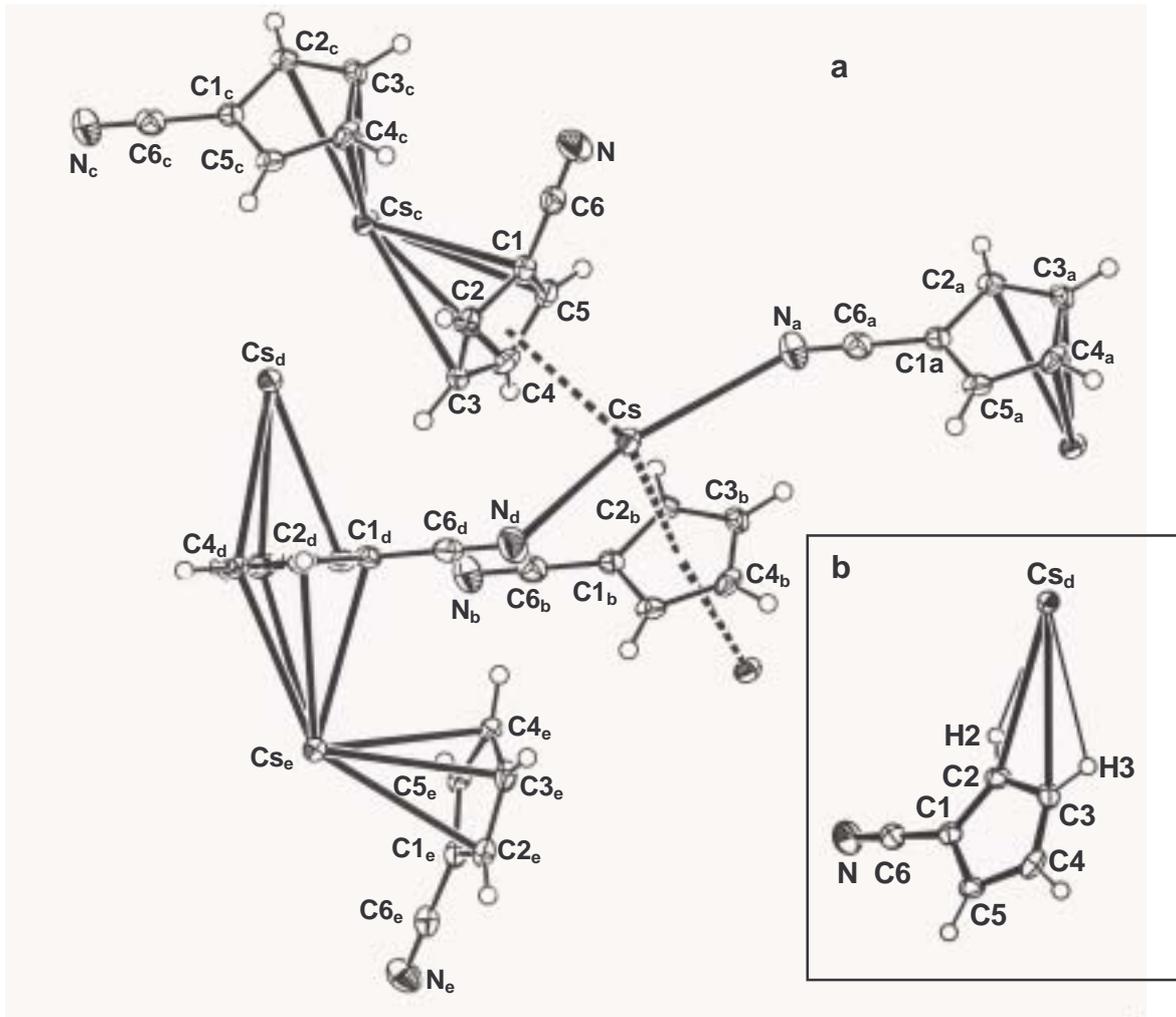


Abb. 3.8: (a) Ausschnitt der Kristallstruktur von Cäsiumcyanocyclopentadienid (7) – zusätzliche η^2 -Wechselwirkungen mit benachbarten CpCN-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet; (b) η^2 -Bindungen benachbarter CpCN-Liganden

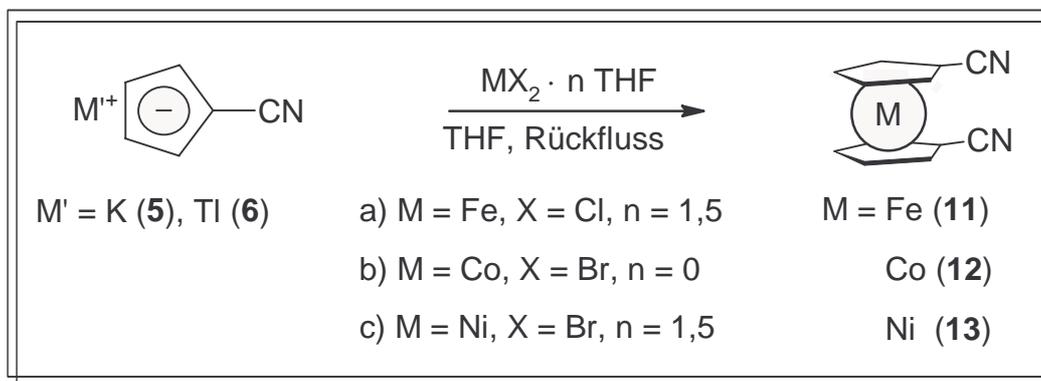
Harder et al. publizierten 1996 die Struktur eines anionischen Cäsocen-Tripeldeckers. Sie erwies sich ebenfalls als ein stark verwinkeltes System aus η^5 - und η^2 -gebundenen Cp-Liganden.^[101]

3.2 Synthese und Eigenschaften der 1,1'-Dicyanometalloccene

3.2.1 Allgemeine Synthesewege

Bereits im Jahr 1952 wurden von Woodward et al.^[102] das 1,1'-Dicarbonsäureferrocen dargestellt. Sechs Jahre später veröffentlichten Nesmejanov et al. die Synthese der analogen Carbonsäurechlorid-, Carbonsäureamid- und Carbonsäurenitril-Derivate durch Umwandlung der beiden funktionellen Gruppen direkt am Ferrocen.^[22, 103-105] Ferrocene zählen mit 18 Valenzelektronen zu den stabilsten Komplexen, weshalb die Umwandlung der Substituenten direkt an den Cyclopentadienyl-Liganden im Komplex möglich ist. Hingegen muss zur Synthese der analogen, reaktiveren Metalloccene der Übergangsmetalle Co und Ni, welche 19 bzw. 20 Valenzelektronen besitzen, eine alternative Synthesestrategie gewählt werden.

Im Jahr 1973 wurde zum ersten Mal 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) von Christopher et al.^[86] aus Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**) und Eisen(II)chlorid in einer Ausbeute von 54% synthetisiert. Diese Methode soll auch im Fall des analogen 1,1'-Dicyanocobaltocens (**12**) und 1,1'-Dicyanonickelocens (**13**) erfolgreiche Anwendung finden. Zur Darstellung der 1,1'-Dicyanometalloccene werden sowohl das Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**) als auch das Thallium-Salz (**6**) mit den THF-Addukten der Metallhalogenide FeCl₂·1,5 THF und NiBr₂·1,5 THF und CoBr₂ umgesetzt (Schema 3.6).

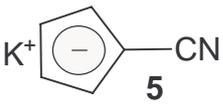
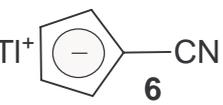
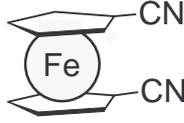
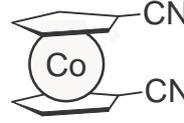


Schema 3.6: Synthesen von 1,1'-Dicyanometalloccenen; M = Fe (**11**), Co (**12**), Ni (**13**)

Die Ausbeute der 1,1'-Dicyanoferrocen-Synthese (**11**) konnte mit ca. 58% leicht gesteigert werden, verglichen mit der Vorschrift von Christopher et al.^[86] Für die analogen Cobalt- und Nickelkomplexe liegen die Werte geringfügig niedriger. Die Ansätze mit der Thalliumverbindung (**6**) führen trotz 24-stündigem Erhitzen unter Rückfluss in THF lediglich zu Ausbeuten von maximal 38%. Dies ist auf die wesentlich geringere Löslichkeit von **6** in THF

gegenüber dem Kalium-Salz (**5**) zurückzuführen. Tabelle 3.3 zeigt die Ausbeuten der Synthesen.

Tabelle 3.3: Ausbeuten (bez. auf **5** und **6**) der Synthesen von **11-13** aus den Metallhalogeniden und den Ligand-Salzen **5** und **6**

| | $\text{FeCl}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ | CoBr_2 | $\text{NiBr}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ |
|---|--|---|--|
|  5 | 58% | 49% | 52% |
|  6 | 38% | 32% | 31% |
| |  11 |  12 |  13 |

3.2.2 Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanoferrrocen (**11**)

3.2.2.1 Synthese von **11**

Die Synthese von **11** ist von Christopher et al. 1973 beschrieben worden.^[86] Dabei werden 1,6 Äquivalente des Eisen(II)chlorid-THF-Addukts mit zwei Äquivalenten des Ligand-Salzes (**5/6**) unter Rückfluss 24 h in THF erhitzt (siehe Schema 3.6) und das Produkt mit Toluol extrahiert. Diese Synthese dient als Modellversuch zur Herstellung der analogen Cobalt- (**12**) und Nickilverbindungen (**13**).

Zudem ist die Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln im Hinblick auf die NMR-Charakterisierung von Interesse. Speziell für die Aufnahme paramagnetischer ¹³C-NMR-Spektren sind sehr gute Löslichkeiten Voraussetzung, um auch weit verschobene Signale detektieren zu können. Tabelle 3.4 zeigt die Löslichkeiten von **11** bei Raumtemperatur in verschiedenen Solventien. Der Einfluss der Cyanosubstituenten führt zu geringeren Löslichkeiten in unpolaren Solventien, im Gegensatz zum unsubstituierten Ferrocen.

Tabelle 3.4: Löslichkeit von 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (von sehr gut (+ + +) bis sehr schlecht (- - -))

| Lösungsmittel | Löslichkeit [g/l] | |
|-------------------------|-------------------|-----|
| Aceton | 25 | ++ |
| Acetonitril | 20 | ++ |
| Diethylether | < 4 | --- |
| Diglyme | 20 | ++ |
| DMF | 20 | ++ |
| DMSO | 33 | +++ |
| Ethanol | 9 | -- |
| Methylenchlorid | 33 | +++ |
| Monoglyme | 20 | ++ |
| <i>n</i> -Hexan | < 3 | --- |
| Nitromethan | 33 | +++ |
| N-Methyl-2-pyrrolidinon | 33 | +++ |
| Propionitril | 20 | ++ |
| THF | 17 | + |
| Toluol | 6 | --- |

3.2.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von **11**

Die erstmalige Charakterisierung des 1,1'-Dicyanoferrocens (**11**) liegt viele Jahre zurück, weshalb auf die Routine-NMR-Spektren in Lösung nicht mehr näher eingegangen werden muss, wenngleich die Protonensignale bisher nicht eindeutig zugeordnet wurden. Die Ring-C-Signale C 2/5 und C 3/4 können hingegen gemäß den kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen des Cyanoferrocens durch Koridze et al. eindeutig bestimmt werden.^[106] Besonders die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren ist von Interesse, um Erkenntnisse über zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen zu gewinnen und um diamagnetische Standardwerte für den Vergleich mit den paramagnetischen Analoga zu erhalten. Abbildung 3.9 a zeigt das CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum von **11** (siehe Kapitel 2.3.2). Die Messung erfolgte in einem 4 mm-Si₃N₄-Rotor mit einer Rotationsfrequenz von 15 kHz, die Anzahl der aufgenommenen FIDs betrug 1000. Zum Vergleich ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **11** in DMSO-d₆ unterlegt (Abb. 3.9 b).

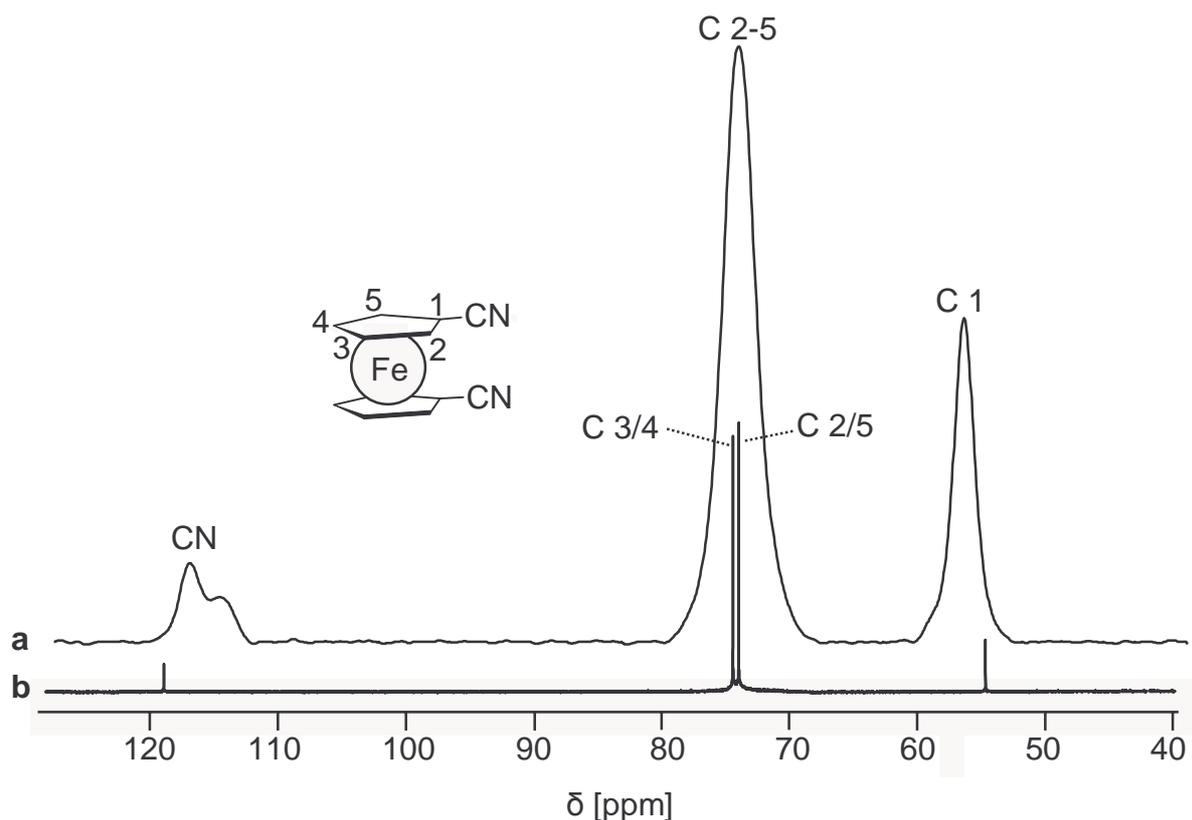


Abb. 3.9: (a) CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ KHz); 4 mm-ZrO₂-Rotor; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in DMSO-d₆ (67,80 MHz)

Die chemischen Verschiebungen der Festkörper-NMR-Signale unterscheiden sich nur geringfügig von den Verschiebungen der Lösungs-Spektren. Im Lösungsspektrum liegen die beiden Signale für die Ringkohlenstoffe C 2/5 bei 73,8 und C 3/4 bei 74,3 ppm nur 0,5 ppm auseinander. Diese beiden Signale erscheinen im MAS-Spektrum nicht aufgelöst, was angesichts der naturgemäß größeren Linienbreiten (dieses Signal zeigt eine Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 210$ Hz) in der Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht ungewöhnlich ist.^[64] Während verglichen mit dem Lösungsspektrum das C 1-Signal im Festkörper-NMR-Spektrum um 2,5 ppm und die C 2-5-Signale um ca. 1 ppm tieffeldverschoben erscheinen, verschiebt sich das Cyano-C-Signal um 1,8 ppm hin zu hohem Feld, was allgemein auf zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Spektren besteht jedoch in der Form des Cyano-C-Signals. In Lösung erscheint im typischen Verschiebungsbereich^[107] bei 118,9 ppm ein schmales Signal, während im MAS-Spektrum bei 117,1 ppm ein Linienmuster im Intensitätsverhältnis 2:1 sichtbar wird. Bei diesem Phänomen handelt es sich um einen Quadrupoleffekt zweiter Ordnung, welcher im Kapitel 2.3.2.6 beschrieben ist. Er wird durch die Quadrupolkopplung zwischen dem Spin-1/2-Kern ^{13}C und dem Spin-1-Kern ^{14}N der Cyanogruppe hervor-

gerufen.^[55, 66, 67] Abbildung 3.10 zeigt das gemessene und das simulierte^[108] Cyano-Kohlenstoff-Signal. Der Wert für die Quadrupolkopplungskonstante ω_Q zur Simulation der Signalaufspaltung wurde der Literatur entnommen.^[109]

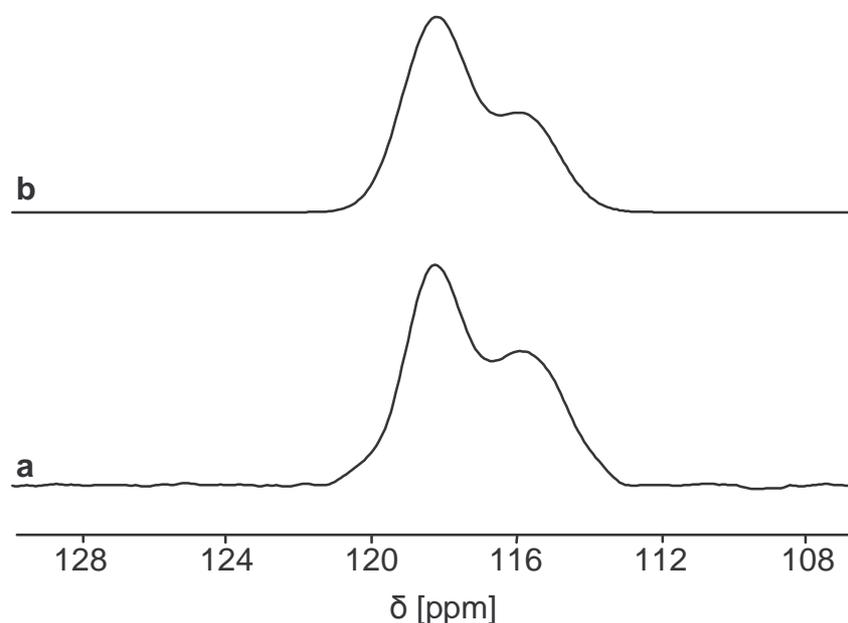


Abb. 3.10: Quadrupolaufspaltung des CP/MAS- ^{13}C -NMR-Signals der Cyanogruppe in **11**, (a) experimentelles Signal (b) simuliertes Signal; $\omega_Q = -3,87$ MHz, Gauß'sche Linienverbreiterung = 150 Hz, Lorentz'sche Linienverbreiterung = 50 Hz

3.2.3 Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**)

3.2.3.1 Synthese von **12**

Die Synthese des Cobaltocen-Derivats (**12**) verläuft analog zur 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**)-Darstellung (siehe Schema 3.6), wobei als Metallsalz nicht das THF-Addukt des Metall(II)chlorids, sondern wasserfreies CoBr_2 eingesetzt wird. Die Reaktion wird ebenfalls in THF unter Rückfluss über eine Dauer von 24 h durchgeführt. Bereits nach kurzer Zeit beobachtet man eine Braunfärbung der Suspension. Die Ausbeute liegt im Bereich des entsprechenden Ferrocens, wobei der Einsatz des Kalium-Ligandsalzes (**5**) zu einem besseren Resultat (48,9 % d. Th. bezogen auf **5**) führt als das Thallium-Salz (**6**).

3.2.3.2 MO-theoretische Betrachtungen von **12**

In der Arbeitsgruppe von F. H. Köhler wird seit vielen Jahren paramagnetische NMR-Spektroskopie an ein- und mehrkernigen Cobaltocen-Derivaten betrieben. Hierbei fanden sowohl Messungen in Lösung als auch im Festkörper statt.^[110] Wie in Kapitel 2.3

beschrieben wird, bietet die Kernresonanzspektroskopie paramagnetischer Verbindungen den zusätzlichen Vorteil, anhand der Signalverschiebung Schlüsse auf das Vorzeichen und die Quantität der Spindichtevertellung der ungepaarten Elektronen im Molekül zu ziehen. Um die experimentell gewonnenen Erkenntnisse theoretisch stützen zu können, sollen zunächst die Extended-Hückel-Rechnungen für den Cyanocyclopentadienyl-Liganden und das 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**) vorgestellt werden. Cobalt besitzt als direkter Nachbar des Eisens in der Reihe der 3d-Übergangsmetalle ein Elektron mehr ($3d^7 4s^2$). Dadurch zählen die entsprechenden neutralen Cobaltocen-Komplexe mit 19 Valenzelektronen (VE) aufgrund dieses ungepaarten Elektrons zur Kategorie der paramagnetischen Organometallverbindungen. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, resultieren daraus große Linienverbreiterungen und Verschiebungen der Kernresonanzsignale.

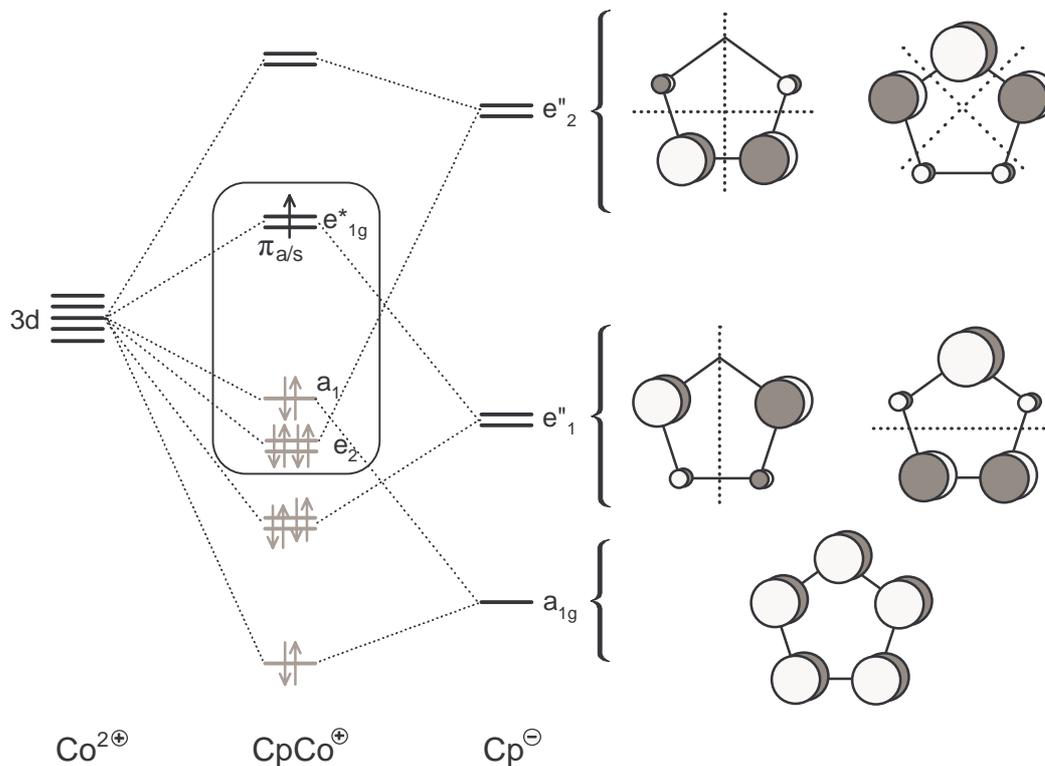


Abb. 3.11: links: Frontorbitalschema des unsubstituierten $[\text{CoCp}]^+$ -Fragments; eingerahmte MO: an der Spindelokalisation beteiligte Frontorbitale; rechts: Orbitale des unsubstituierten Cp^- -Liganden

Dabei kann man von der Spindichtevertellung in den einfach besetzten Molekülorbitalen (SOMO = single occupied molecular orbital) auf die Signalverschiebungen schließen. Im unsubstituierten Cobaltocen befindet sich das ungepaarte Elektron in den beiden entarteten

antibindenden e^*_{1g} -Orbitalen π_s (bezogen auf die σ -Spiegelebene symmetrisch) und π_a (bezogen auf die σ -Spiegelebene asymmetrisch). Abbildung 3.11 zeigt das Frontorbital-schema für ein unsubstituiertes Cobaltocen.^[111, 112] Wird jedoch ein Substituent in einen Cp-Ring des Cobaltocens eingeführt, so folgt daraus eine energetische Separation der beiden e^*_{1g} -Orbitale. Abbildung 3.12 zeigt das Ergebnis einer Extended-Hückel-Rechnung^[113, 114] Es resultiert eine energetische Absenkung eines der e^*_{1g} -Orbitale (des π_s -MOs), welches dann im Fall einer Cyanosubstitution bevorzugt von dem ungepaarten Elektron besetzt wird und so den Hauptanteil zur paramagnetischen Verschiebung beiträgt. Die Absenkung dieses MOs relativ zum unbesetzten π_a -Orbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) resultiert aus der großen Spindichte am C 1-Atom, die durch den Elektronenzug der Cyanogruppe stabilisiert wird. Die Energiedifferenz liegt bei 0,1 eV.

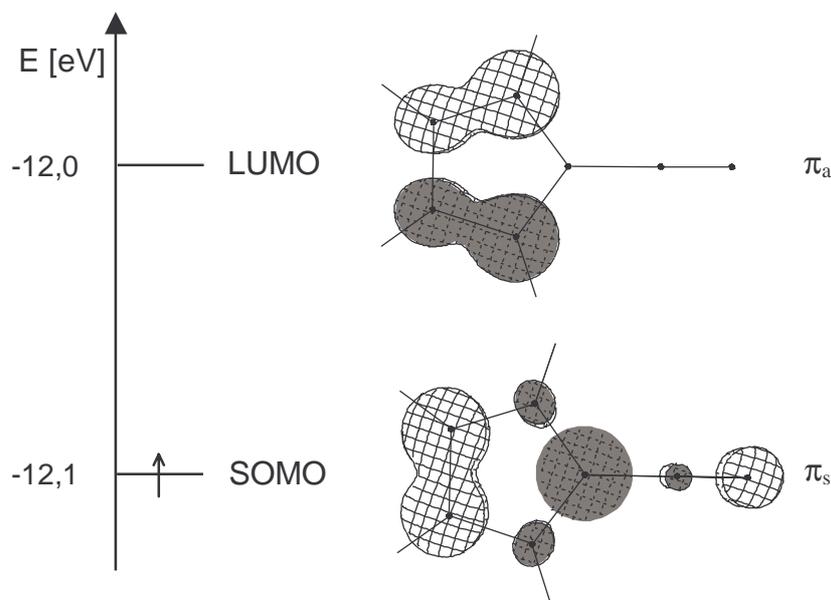


Abb. 3.12: Extended-Hückel-Betrachtung der energetisch separierten e^*_{1g} -Orbitale des cyanosubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden; Spindichte auf den Protonen ist ausgeblendet

Das analoge Resultat erhält man, wenn man SOMO und LUMO des gesamten 1,1'-Dicyanocobaltocens (**12**) ebenfalls qualitativ durch eine Extended-Hückel-Rechnung ermittelt. Wiederum erfolgt durch die Cyanosubstitution eine energetische Separierung (um $0,3$ eV) zwischen den beiden e^*_{1g} -Orbitalen (Abb. 3.13).

Bei der Analyse des SOMOs wird deutlich, dass auf die Ring-C-Atome C 1/3/4 durch direkte Spindelokalierung vom Cobalt auf das π -System der Cyanocyclopentadienyl-Liganden viel positive Spindichte übertragen wird, wobei sich für C 1 der größte Orbitalkoeffizient ergibt.

Dies sollte sich im ^{13}C -NMR-Spektrum in großen Tieffeldverschiebungen äußern. Die schwächere Überlappung der d-Orbitale mit den C 2/5- π -Orbitalen führt zu wenig positiver Spindichte auf diesen Atomen. Man erwartet daher nur eine geringe positive paramagnetische Verschiebung. Während im π_a -Orbital auf dem Cyano-C-Atom keinerlei Spindichte sitzt, findet man im SOMO einen relativ großen positiven Koeffizienten auf diesem Atom, weshalb das ^{13}C -NMR-Signal im Bereich des C 3/4-Signals erscheinen sollte. Genaue Erkenntnisse darüber, ob zusätzliche Spinübertragungsmechanismen, wie beispielsweise eine Polarisierung der σ -Bindungen innerhalb des Liganden, wirksam werden, können erst anhand der NMR-Spektren gewonnen werden.

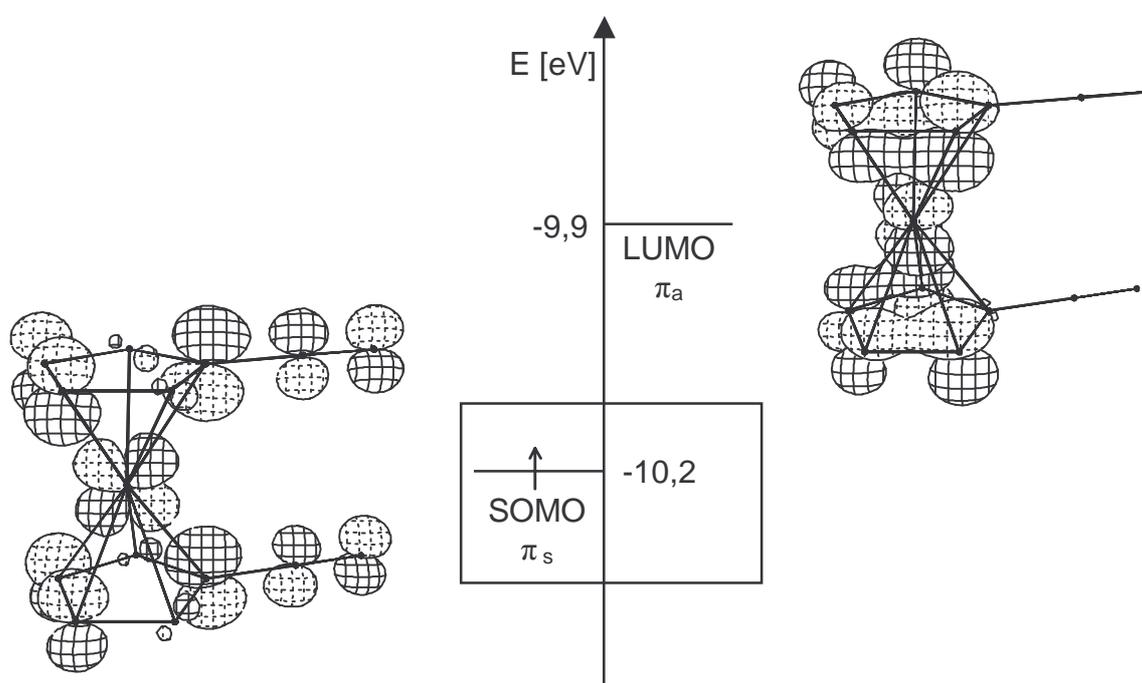


Abb. 3.13: Extended-Hückel-Betrachtung des SOMOs und LUMOs von **12**, Ringprotonen sind ausgeblendet

Während in den entsprechenden Nickelocen-Komplexen mit zwei ungepaarten Elektronen beide Orbitale einfach besetzt sind, resultiert im Cobaltocen-Derivat (**12**) die paramagnetische Verschiebung hauptsächlich aus der Spinverteilung im π_s -Orbital (SOMO). Die energetische Differenz ist jedoch so gering, dass Spin besonders bei steigender Temperatur in das höher liegende Orbital gelangen kann. Abweichungen vom Curie-Gesetz sind die Folge.

3.2.3.3 NMR-Spektroskopie von **12** in Lösung

3.2.2.3.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie von **12**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** erwartet man neben drei Ring-C-Signalen für C 1, C 2/5 und C 3/4 im Intensitätsverhältnis 1:2:2 ein weiteres Signal für die Cyanogruppe. Wenn man die Spinverteilung im SOMO (Abb. 3.13) der NMR-Signalzuordnung zugrunde legt, dann sollte das C 1-Signal aufgrund der großen Spindelokalisierung über die d-Orbitale des Zentralatoms und der daraus resultierenden maximalen Spindichte des ungepaarten Elektrons die höchste Tieffeldverschiebung erfahren. Die beiden Ring-C-Atom C 3/4 müssten demnach ebenfalls ein stark zur Tieffeldseite verschobenes Signal aufweisen.

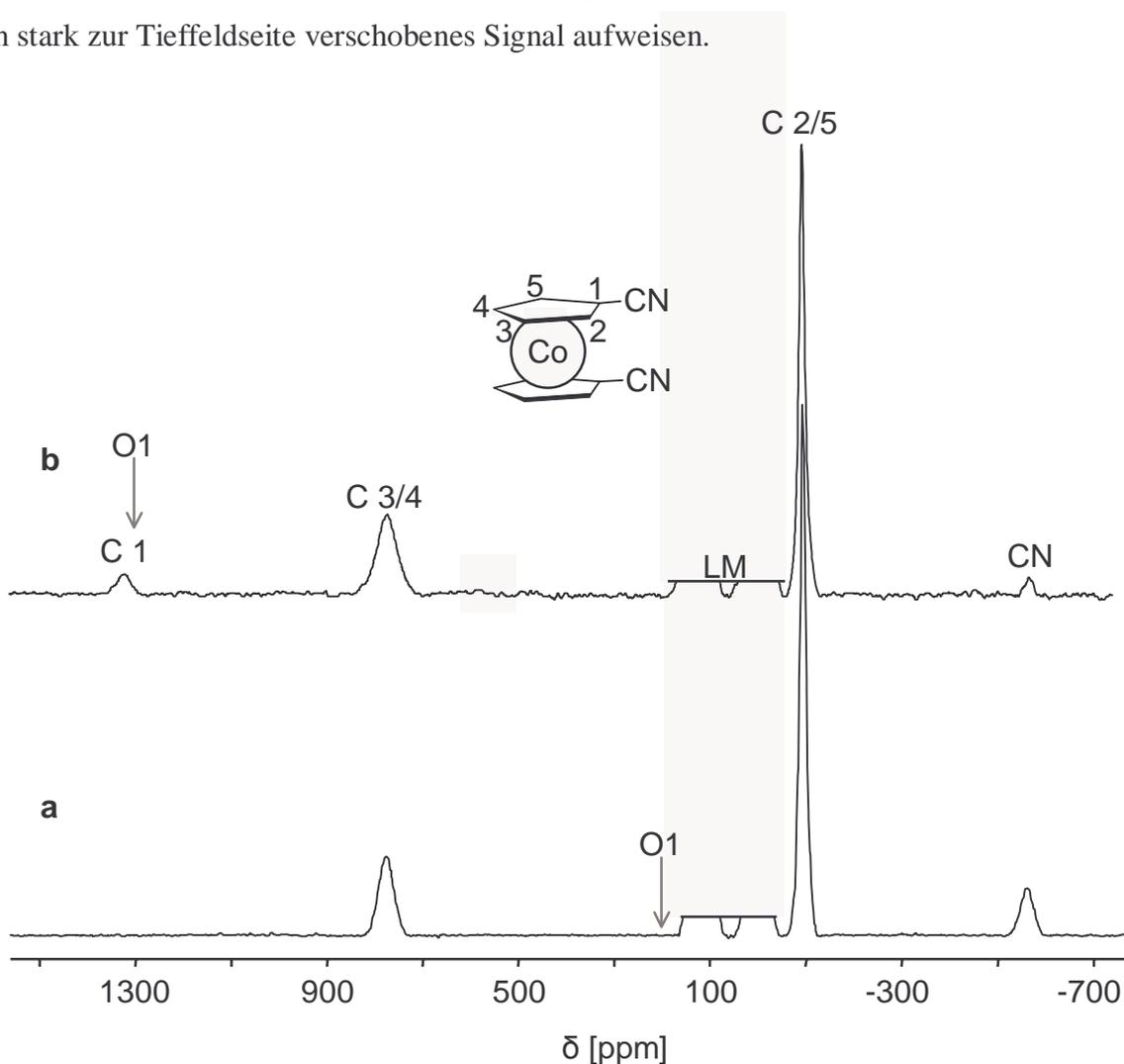


Abb. 3.14: ^{13}C -NMR-Spektrum (Solenoid-Probenkopf) von **12** in CH_3CN (75,47 MHz, $T = 294\text{ K}$) (a) O1 = 200 ppm; (b) O1 = 1300 ppm; Daten siehe Anhang, Tabelle C

Die paramagnetische Verschiebung für C 2/5 sollte aufgrund des kleineren Orbitalkoeffizienten gering positiv sein. Für das Cyano-C-Atom würde man gemäß der Spinverteilung im SOMO eine deutliche Tieffeldverschiebung in den Bereich des C 3/4-Signals

prognostizieren. Abbildung 3.14 **a** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **12**, bei dem die Einstrahlfrequenz O1 auf 200 ppm eingestellt wurde. Die Messung erfolgte in einem Solenoid-Probenkopf, um das am weitesten verschobene quartäre C 1-Atom detektieren zu können. Das Signal für C 3/4 erscheint erwartungsgemäß ebenfalls auf der Niederfeldseite mit einer ausgeprägten Verschiebung von 776,5 ppm. Entgegen der Prognose findet man das Signal für C 2/5 hochfeldverschoben bei $-93,2$ ppm. Daraus kann man schließen, dass die Spindichte auf diesen Atomen ein negatives Vorzeichen trägt. Der Grund liegt in der σ -Polarisierung zwischen den Bindungen C 2/5 – C 1 und C 2 – C3 bzw. C 5 – C 4. Dadurch wechselt das Vorzeichen der Spindichte auf C 2/5 und somit die Feldseite im NMR-Spektrum. Die kleine Halbwertsbreite des C 2/5-Signals ($\Delta\nu_{1/2} = 820$ Hz) resultiert aus der geringen negativen Spindichte und der damit verbundenen langsameren Kernrelaxationszeit. Im Fall des Cyano-C-Atoms wird ebenfalls eine starke Polarisierung der σ -Bindung zu C 1 und zu N wirksam. Folglich erscheint das Signal deutlich hochfeldverschoben bei $-560,1$ ppm. Das C 1-Signal ist in Spektrum **a** (Abb. 3.14) trotz 500000 FIDs und einer besseren Löslichkeit des Produkts in Acetonitril im Vergleich zu Toluol nicht erkennbar, da die Einstrahlfrequenz O1 zu weit von der C 1-Resonanzfrequenz entfernt liegt. Das Spektrum **b** (Abb. 3.14) derselben Probe, welches mit O1 = 1300 ppm aufgenommen wurde, zeigt, neben allen bisher gefundenen Signalen, bei 1310,5 ppm ein deutliches breites Signal, welches relativ zum Peak für C 3/4 im Intensitätsverhältnis 1:2 erscheint. Angesichts der maximalen Spindichte kann es eindeutig dem Ring-Kohlenstoffatom C 1 zugeordnet werden. Dieses Spektrum wurde separat voneinander im Bereich von $-800 - 600$ und von $600 - 1550$ ppm phasen- und basislinienkorrigiert und anschließend zusammengefügt.

3.2.3.3.2 ^1H -NMR-Spektroskopie von **12**

Anhand der zuvor gezeigten ^{13}C -NMR-Verschiebungen können die Protonensignale eindeutig zugewiesen werden. Als Folge der hohen positiven Spindichte auf C 3/4 und der damit verbundenen starken Polarisierung der C-H-Bindungen erwartet man für die Protonen im ^1H -NMR-Spektrum eine große negative Verschiebung für die Protonen H 3/4. Das Signal für H 2/5 sollte angesichts der geringen ^{13}C -NMR-Hochfeldverschiebung des C 2/5-Signals leicht tieffeldverschoben erscheinen. Abbildung 3.15 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **12**. Die der paramagnetischen Verschiebungen für H 3/4 von $-55,7$ und für H 2/5 von $+7,3$ ppm entsprechen den Erwartungen.

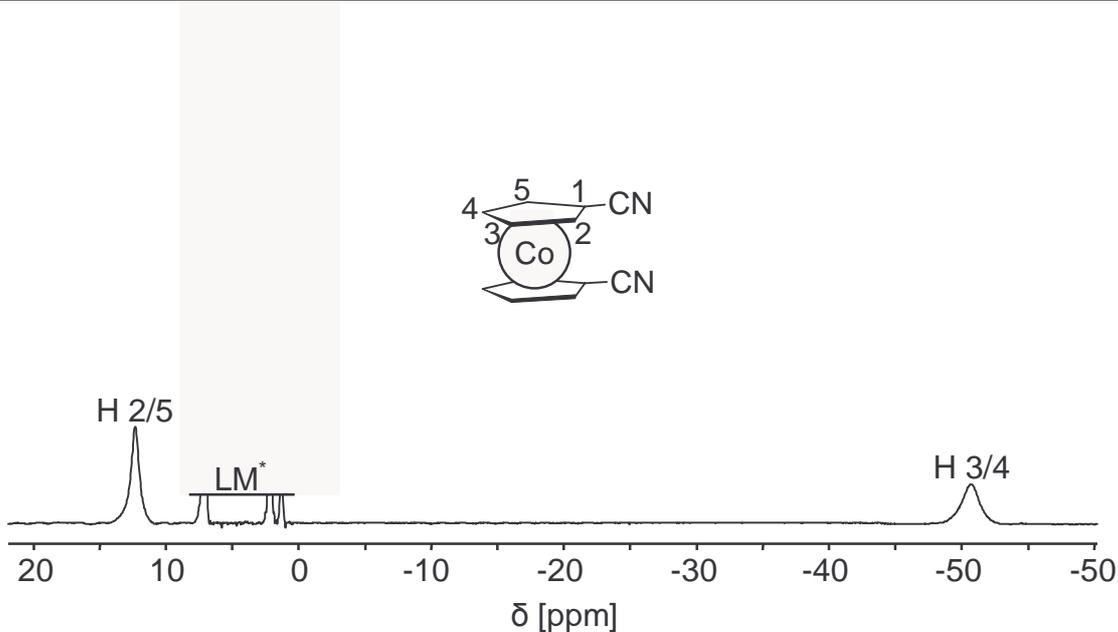


Abb. 3.15: ^1H -NMR-Spektrum von **12** in Toluol- d_8 (300,13 MHz; 301,6 K), LM* = Lösungsmittel und diamagnetische Verunreinigungen

Die Untersuchung des Temperaturverhaltens paramagnetischer Verschiebungen und dessen graphische Auswertung geben Aufschluss über das Curie-Verhalten der Verbindung in Lösung.

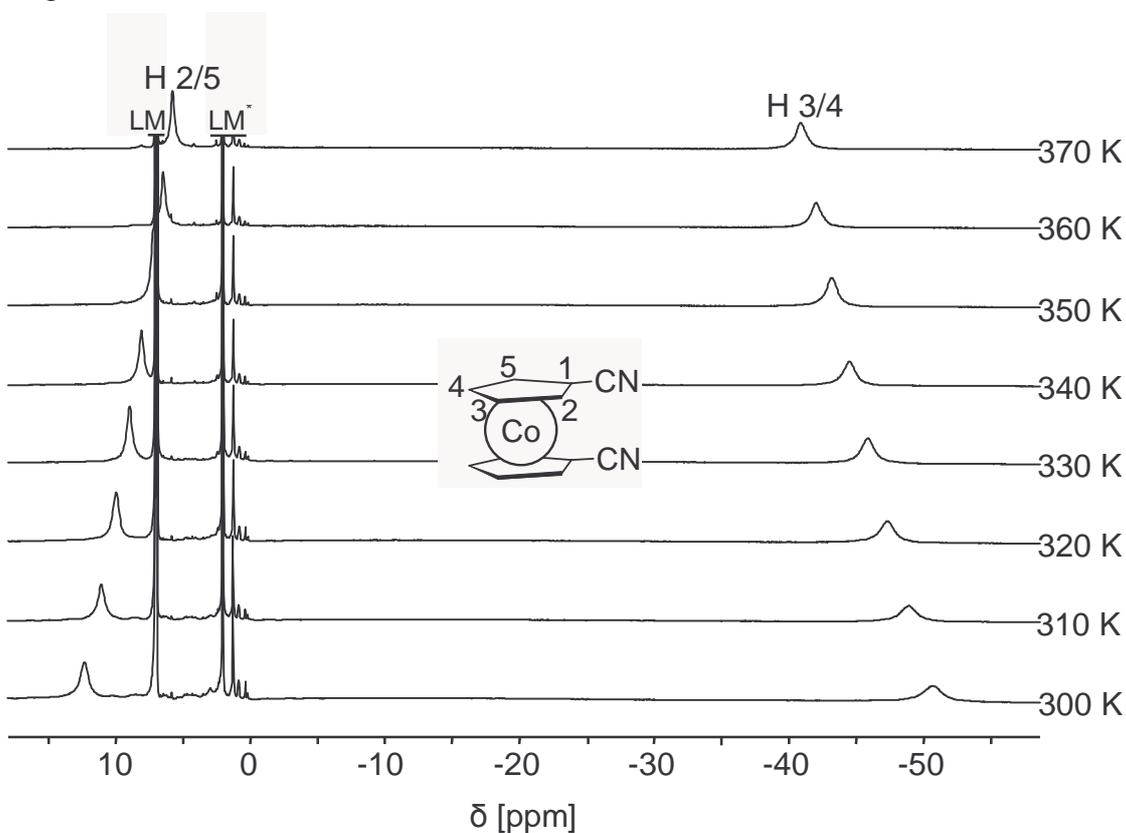


Abb. 3.16: ^1H -NMR-Temperaturreihe von **12** in Toluol- d_8 (300,13 MHz, Daten siehe Anhang, Tabelle D)

Im Bereich von 300 - 370 K wurden daher ^1H -NMR-Spektren von **12** aufgenommen (siehe Abb. 3.16). Die Auftragung der reduzierten Verschiebungen ϑ_T (siehe Kap. 2.3.1, Gl. 2.19) gegen die Temperatur (Abb. 3.17) ergibt im Fall der H 3/4-Resonanz annähernd eine Parallele zur Temperatur-Achse, während die Gerade für H 2/5 eine negative Steigung zeigt. Das liegt daran, dass bei steigender Temperatur zunehmend das höher liegende π_a -Orbital populiert wird (Abb. 3.12 u. 3.13). Betrachtet man die Orbitalkoeffizienten der Atome C 3/4 und C 2/5, dann wird deutlich, dass bei steigender Temperatur die Spindichte auf den Ring-C-Atomen C 2/5 wesentlich stärker zunimmt, während die Änderung auf C 3/4 vergleichsweise gering ist. Durch die konsekutive σ -Polarisierung nimmt die Spindichte auf H 2/5 ab, was sich in einer negativen Steigung von ϑ_T bei zunehmender Temperatur äußert.

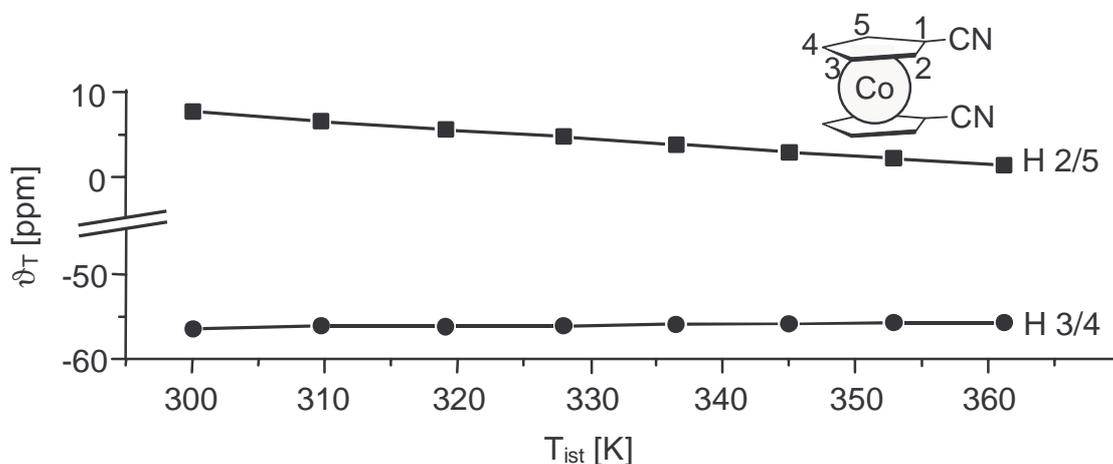


Abb. 3.17: Auftragung der reduzierten ^1H -NMR-Verschiebung ϑ_T gegen T für **12** in Toluol- d_8

3.2.3.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie von **12**

Um Erkenntnisse über zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper zu gewinnen, wurden von **12** MAS-NMR-Spektren aufgenommen, die im Vergleich zu den entsprechenden Lösungsspektren deutliche Unterschiede aufweisen.

3.2.3.4.1 ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie von **12**

Die ^1H -Festkörper-NMR-Spektren des Cobaltocen-Derivats (**12**) zeigen ein ausgeprägtes Rotationsseitenbandenmuster, was auf eine starke Anisotropie der chemischen Verschiebung schließen lässt (siehe Kap. 2.3.2). In Abb. 3.18 sind neben dem experimentellen Spektrum bei einer Rotationsfrequenz von 13 kHz das Ergebnis bei 15 kHz und dessen Simulation abgebildet. Um eine zusätzliche Signalverschiebung durch Temperaturerhöhung aufgrund der

steigenden Rotationsfrequenz zu vermeiden, wurde das Trägergas bei beiden Rotationsfrequenzen auf 335 K geheizt. Die beiden gemessenen Spektren beinhalten zusätzlich das Seitenbandenmuster des Nickelocen-Temperaturstandards. Das isotrope Signal (δ^{iso}) der Protonen H 2/5 erscheint bei 29,2 ppm, für H 3/4 hingegen auf der Hochfeldseite bei $-49,2$ ppm. Auffällig ist der zusätzliche Peak bei $-41,6$ ppm. Dabei kann es sich um eine Aufspaltung des Signals für H 3/4 aufgrund unterschiedlicher Spindichtevertelung auf den beiden Protonen handeln. Dies würde bedeuten, dass im Kristallgitter die beiden Protonen eine unterschiedliche Umgebung aufweisen und somit magnetisch inäquivalent werden. Wie erwartet, beweist der Vergleich zwischen den Verschiebungen im Festkörper- und im Lösungs-NMR-Spektrum die unterschiedlichen Spindichtevertelungen zwischen H 2/5 und H 3/4 (Abb. 3.19).

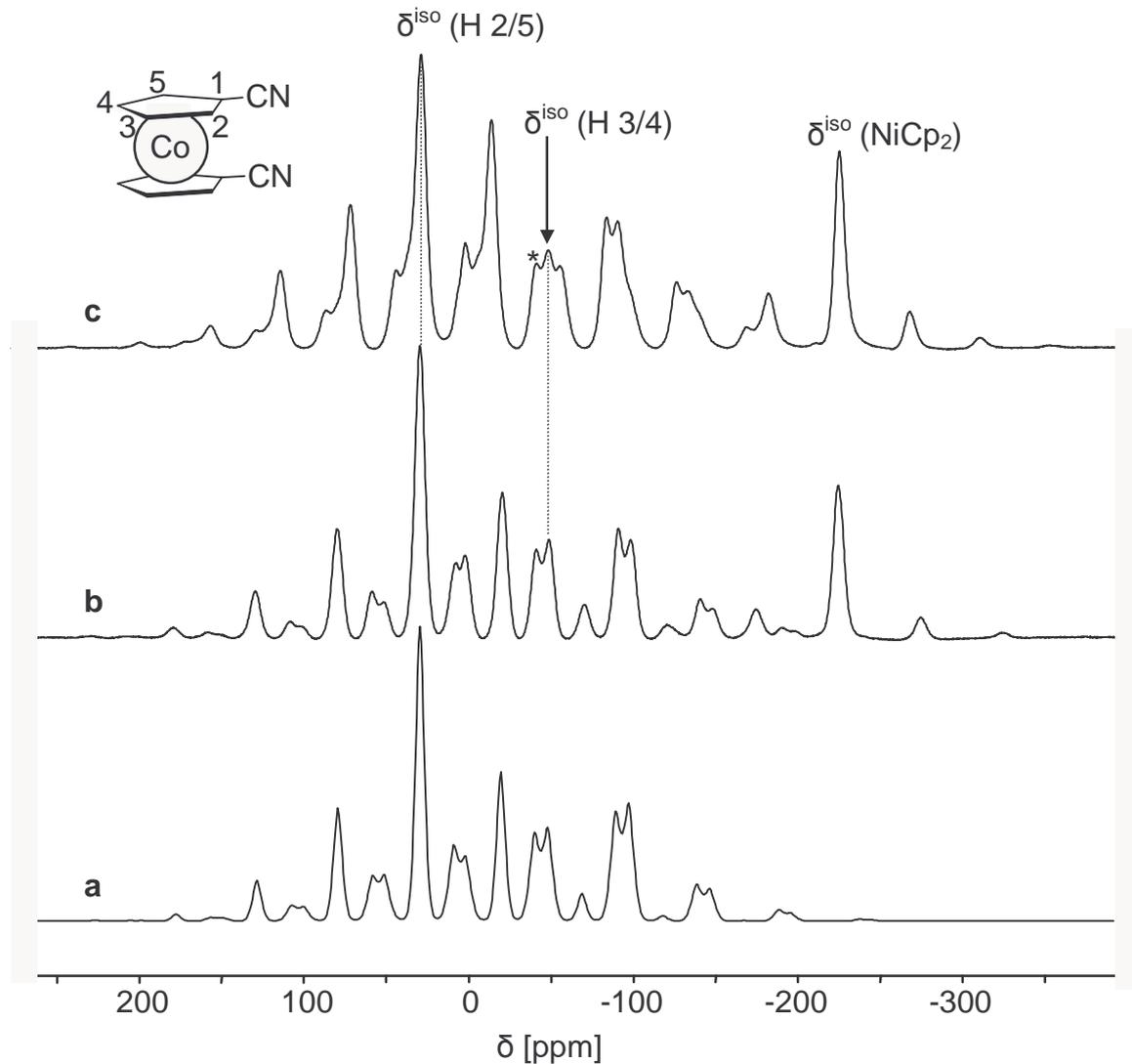


Abb 3.18: ^1H -MAS-NMR-Spektren von **12**; (a) simuliertes Spektrum $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz, Tensorwerte siehe Anhang, Tabelle F; (b) experimentelles Spektrum $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz; (c) experimentelles Spektrum $\nu_{\text{rot}} = 13$ kHz; * = eventuelle Aufspaltung von H 3 und H 4; 4 mm-ZrO₂-Rotor; Daten siehe Anhang, Tabelle E

In beiden Fällen ist eine Vergrößerung der paramagnetischen Verschiebung im Festkörper zu verzeichnen. Im Falle des isotropen H 2/5-Signals liegt der Wert für $\delta_{298}^{\text{para}}$ um 19,8 ppm höher als im Lösungsspektrum. Wesentlich geringer fällt die Differenz von 4,3 ppm im Fall der C 3/4-Verschiebung aus.

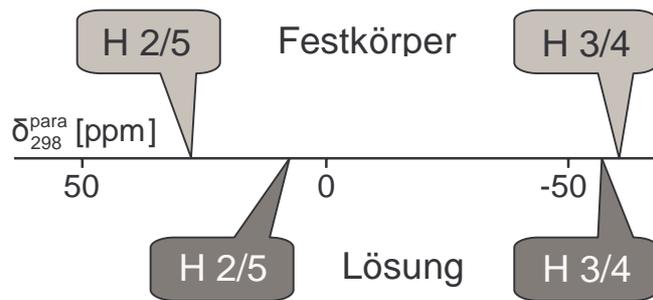


Abb. 3.19: Verschiebungsdifferenzen der Protonensignale von **12** im Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektrum

3.2.3.4.2 ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie von **12**

Zur Erkundung intermolekularer Wechselwirkungen im Kristallgitter soll ebenfalls das ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von **12** ausgewertet und mit den Daten des Lösungsspektrums verglichen werden. Abbildung 3.20 zeigt das experimentelle (a) und das simulierte ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum (b).

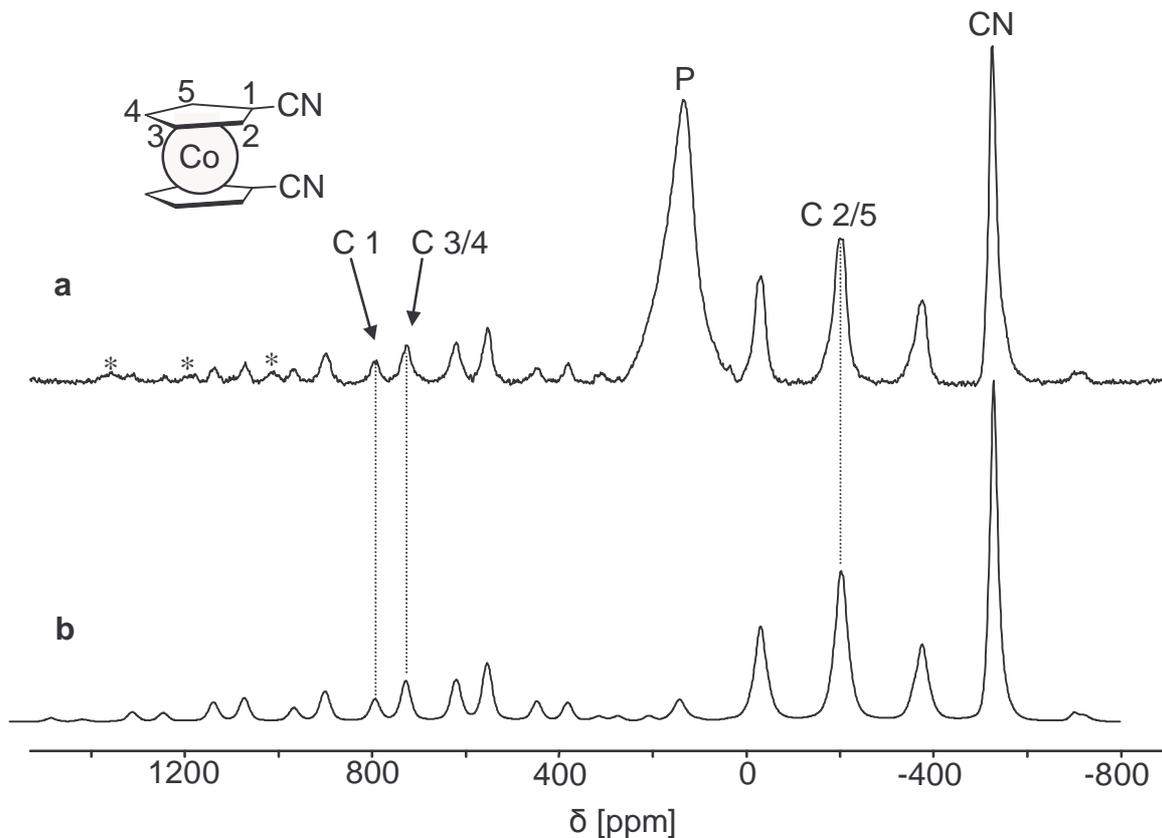


Abb. 3.20: (a) Experimentelles und (b) simuliertes ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von **12**; 4 mm-ZrO₂-Rotor; Tensorwerte siehe Anhang Tabelle H; $\nu_{\text{rot}} = 13$ kHz, $T = 323,3$ K; P = Hintergrundsignal des Probenkopfs; * = Seitenbanden des NiCp₂-Standard-Signals; Daten siehe Anhang, Tabelle G

Die Linienverbreiterung der simulierten Signale weist sowohl einen Gauß'schen als auch einen Lorentz'schen Anteil auf. Die entsprechenden Tensorwerte sind im Anhang in Tabelle F aufgelistet. Der direkte Vergleich des Lösungs- und des MAS-Spektrums zeigt deutliche Unterschiede (Abb. 3.21).

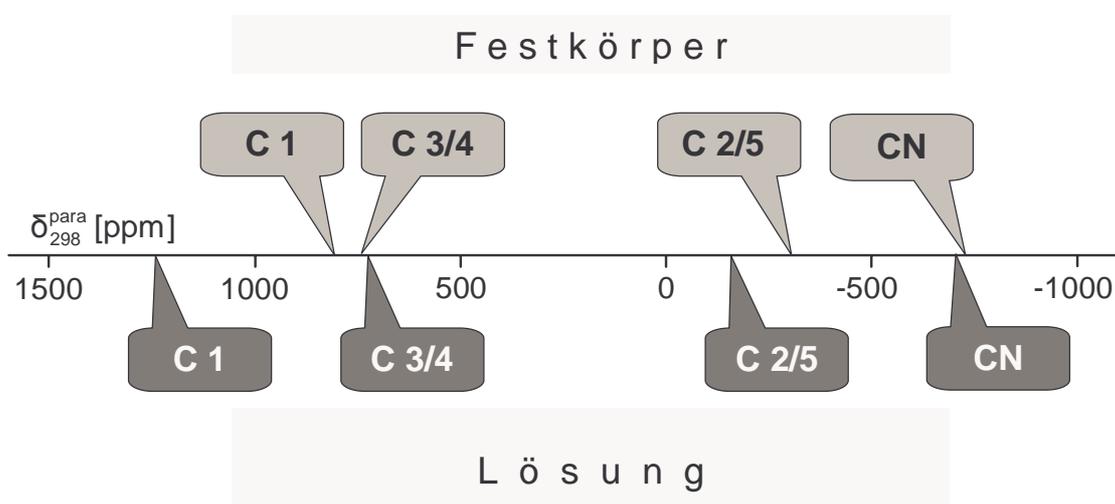


Abb. 3.21: Gegenüberstellung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **12** in Lösung und im Festkörper

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **12** in Lösung (^1H -NMR in Toluol- d_8 und ^{13}C -NMR in CH_3CN) und im Festkörper

| | | δ^{exp} [ppm] | $\delta_{298}^{\text{para}}$ [ppm] ¹ | $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] |
|--------------|--------|-----------------------------|---|------------------------|
| H 2/5 | Lösung | 12,3 | 7,5 | 230 |
| | MAS | 29,2 | 27,4 | 2160 |
| H 3/4 | Lösung | -50,7 | -56,2 | 450 |
| | MAS | -49,2 | -60,8 | 2210 |
| C 1 | Lösung | 1310,5 | 1237,9 | 2260 |
| | MAS | 792,2 | 797,6 | 1760 |
| C 2/5 | Lösung | -93,2 | -164,4 | 810 |
| | MAS | -200,2 | -298,3 | 2300 |
| C 3/4 | Lösung | 776,5 | 692,1 | 2660 |
| | MAS | 726,0 | 706,5 | 1770 |
| CN | Lösung | -560,1 | -669,2 | 2210 |
| | MAS | -523,4 | -696,4 | 1450 |

¹ Diamagnetische Standards: siehe ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) (Kap. 4.4.5); $\delta(^1\text{H}) = 4,86$ ppm (H 2-5)

3.2.4 Synthese und Eigenschaften von 1,1'-Dicyanonickelocen (**13**)

3.2.4.1 Synthese von **13**

Die Synthese des 1,1'-Dicyanonickelocens (**13**) verläuft analog zur 1,1'-Dicyanoferrocen-Darstellung (siehe Schema 3.6), wobei als Metallsalz das THF-Addukt des Nickel(II)bromids eingesetzt wird. Die Reaktion wird ebenfalls in THF unter Rückfluss über eine Dauer von 24 h durchgeführt. Bereits nach kurzer Zeit beobachtet man eine Grünfärbung der Lösung. Die Ausbeute liegt im Bereich des entsprechenden Ferrocens, wobei wiederum der Einsatz des Kalium-Ligandsalzes (**5**) zu einem besseren Resultat (52 % d. Th. bezogen auf **5**) führt, als die Synthese mit dem analogen Thalliumsalz (**6**).

3.2.4.2 NMR-Spektroskopie von **13** in Lösung

Im Arbeitskreis von F. H. Köhler besteht seit nahezu drei Jahrzehnten praktische Erfahrung in paramagnetischer NMR-Spektroskopie von Nickelocen-Derivaten.^[115] Nickelocene besitzen zwei ungepaarte Elektronen, welche die beiden e^*_{1g} -Orbitale besetzen (siehe Abb. 3.12 und 3.13). Die Spindichte auf allen Ring-C-Atomen ist daher positiv.

3.2.4.2.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie von **13**

Betrachtet man die ^{13}C -Verschiebungen in Abbildung 3.22, so wird angesichts der Signalintensitäten der Ring-C-Atome deutlich, dass das maximal tieffeldverschobene Signal dem quartären C 1 zugeordnet werden kann.

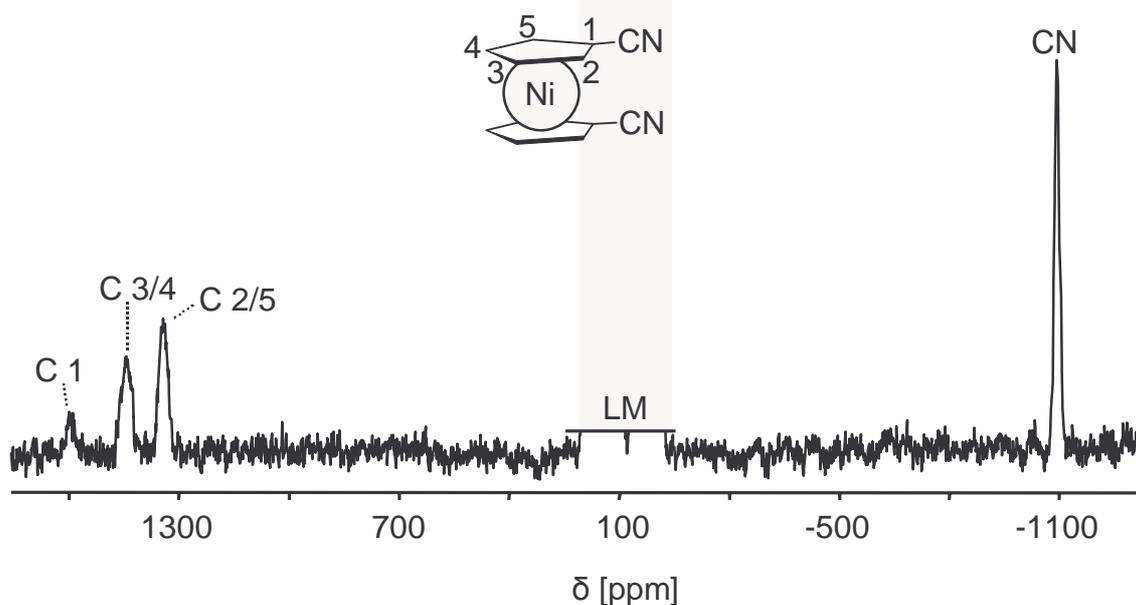


Abb. 3.22: ^{13}C -NMR-Spektrum (Solenoid-Probenkopf) von **13** in Toluol- d_8 (75,432 MHz, T = 294 K); Daten siehe Anhang, Tabelle I

Daraus folgt, dass bei der Übertragung des Spins vom Metallzentrum auf das Ligandsystem das tiefer liegende π_s -Orbital dominiert. Somit erwartet man paramagnetische Verschiebungen in der Reihenfolge $\delta^{\text{exp}}(\text{C } 1) > \delta^{\text{exp}}(\text{C } 3/4) > \delta^{\text{exp}}(\text{C } 2/5)$. Entsprechend können die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Abbildung 3.22 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **13**, gemessen bei Raumtemperatur in einem Solenoid-Probenkopf.

Während M. Fritz für die Ring-C-Atome C 2/5 und C 3/4 des trichlorsilylsubstituierten Nickelocens keine Aufspaltung beobachten konnte,^[32] liegen die Signale im cyanosubstituierten Komplex (**13**) knapp über 100 ppm voneinander entfernt. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Cyanogruppe ein wesentlich stärkerer Akzeptor als die trichlorierte Silylgruppe ist. Die beiden Signale für C 2/5 und C 3/4 (1342,1 ppm bzw. 1444,2 ppm) zeigen annähernd ein Intensitätsverhältnis von 1:1. Die experimentelle Verschiebung des quartären C 1-Atoms beträgt 1593,8 ppm. Die negative Spindichte auf dem Cyano-C-Atom führt im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einer starken Signalverschiebung hin zu hohem Feld. Das Signal bei $-1092,9$ ppm kann somit eindeutig der Cyanogruppe zugeordnet werden.

3.2.4.2.2 ^1H -NMR-Spektroskopie von **13**

Aufgrund der positiven Spindichte auf allen Ring-C-Atomen sollten die Atome in α -Position, also die Ringprotonen und das C-Atom der Cyanogruppe, Spindichte mit negativem Vorzeichen tragen. Dies müsste zu einer Hochfeldverschiebung der entsprechenden Signale führen (Abb. 3.23). Die Zuordnung der Protonensignale basiert auf den ^{13}C -NMR-Verschiebungen (siehe Kap. 3.2.4.2.1).

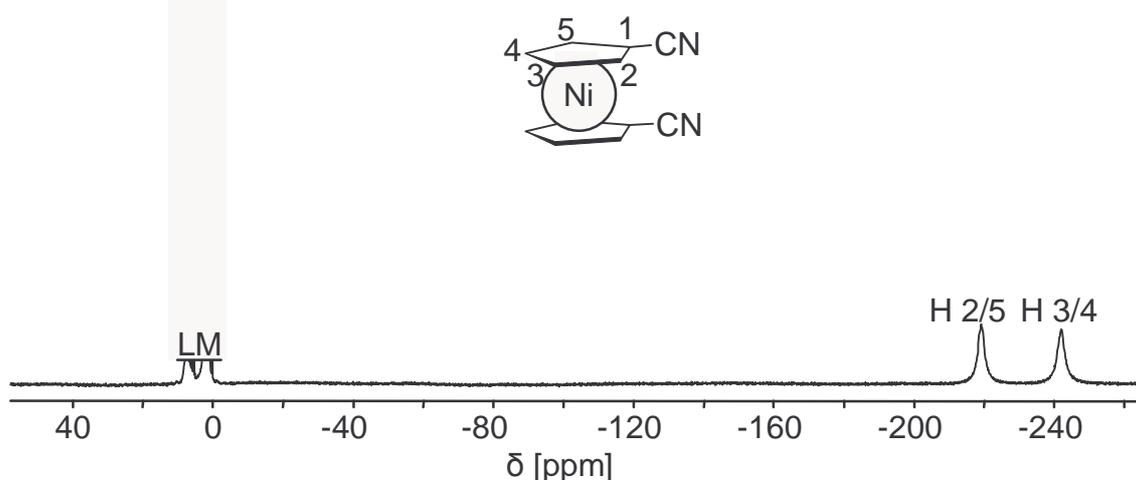


Abb. 3.23: ^1H -NMR-Spektrum von **13** (300,13 MHz, Toluol- d_8 , 301,6 K)

Angesichts der maximalen Tieffeld-Verschiebung des C 1-Atoms dominiert das symmetrische π_s -Orbital bei der Spinübertragung vom Metall auf den Liganden. Folglich befindet sich, wie bereits gezeigt, mehr positive Spindichte auf C 3/4 als auf C 2/5. Entsprechend wird die geringere Verschiebung H 2/5 ($\delta^{\text{exp}} = -219,2$ ppm) und die höhere H 3/4 ($\delta^{\text{exp}} = -242,0$ ppm) zugeordnet. Die Aufspaltung der beiden Protonensignale H 2/5 und H 3/4 ist mit 22,8 ppm sehr groß, verglichen mit anderen Nickelocen-Derivaten. Die Ursache liegt wiederum im starken Einfluss der Akzeptorsubstituenten. Entsprechende Resultate konnten von M. Fritz am Beispiel unterschiedlich substituierter 1,1'-Disilylnickelocen-Derivate gezeigt werden.^[32] Während für ein 1,1'-bis(trimethylsilyl)substituiertes Nickelocen im ^1H -NMR-Spektrum für H 2-5 nur ein Signal erhalten wird, ist bei der Variation über 1,1'-Bis(chlordimethylsilyl)- bis hin zur 1,1'-Bis(trichlorsilyl)substitution eine zunehmende Signalaufspaltung der beiden Protonengruppen zu verzeichnen.^[116] Die Signale für H 2/5 und H 3/4 der trichlorierten Spezies erscheinen bei $-241,0$ und $-228,3$ ppm, was einer Differenz von 12,7 ppm entspricht. Die beiden Resonanzen erscheinen jedoch in umgekehrter Reihenfolge. Der elektronenziehende Effekt der Cyanogruppen ist somit wesentlich ausgeprägter. Dieser starke $-I$ -Effekt wird durch cyclovoltammetrische Untersuchungen bestätigt (Kap. 3.6).

Bei Anwesenheit des internen Temperaturstandards Nickelocen beobachtet man ab einer Temperatur von ca. 325 K eine Ligandaustauschreaktion, wobei das 1-Cyanonickelocen gebildet wird.

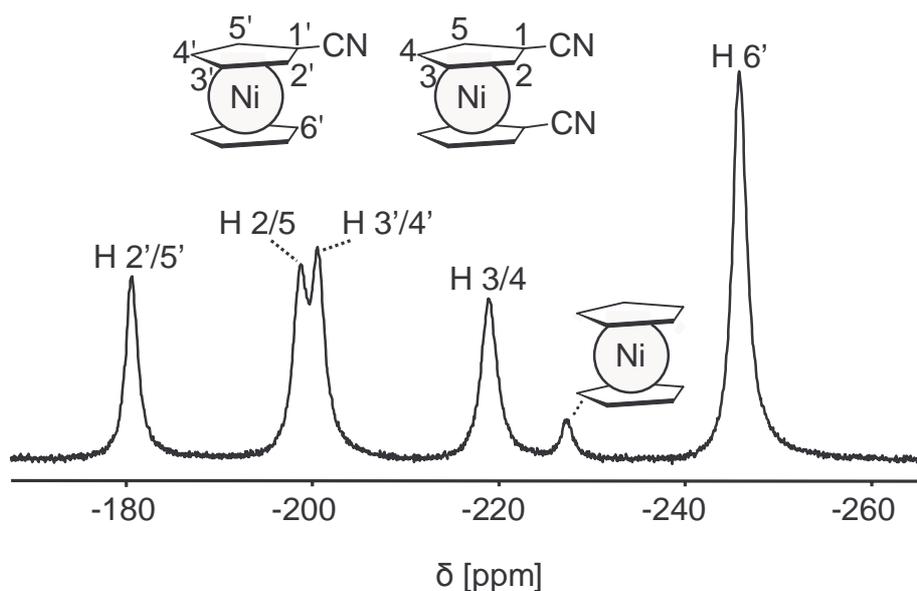


Abb. 3.24: ^1H -NMR-Spektrum von **13**, Nickelocen und dem durch Ligandaustausch entstandenen 1-Cyanonickelocen in Toluol- d_8 (300,13 MHz, T = 335 K)

Somit liegen in der NMR-Probe drei verschiedene Derivate vor, die einen nahe beieinander liegenden Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum ergeben (Abb. 3.24).

Während von Vanadocenen, Ferrocenen und Cobaltocenen nahezu keinerlei Ringaustauschreaktionen bekannt sind, zählen Nickelocene neben Manganocenen und Chromocenen zu den Verbindungen, bei denen die Abspaltung eines Cp-Liganden häufig beobachtet und präparativ genutzt wird.^[117] Beispielsweise führt die Reaktion von Nickelocen mit Mercaptanen (RSH) bei Raumtemperatur zu Cyclopentadienyl- μ -mercaptanickel, welches rasch dimerisiert.^[118]

Wie die ^1H -NMR-Temperaturreihe (Abb. 3.25) zeigt, zeichnet sich **13** in Lösung selbst bei ca. 100 °C noch durch hohe Stabilität aus. Die Spektren wurden in Toluol ohne internen Temperatur-Standard in einem Temperaturbereich von 300 – 370 K aufgenommen.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der reduzierten paramagnetischen Verschiebungen ϑ_T (Abb. 3.26), so kann man eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit dem Curie-Gesetz feststellen, was durch die Parallelität der Graphen zur Temperatur-Achse belegt wird.

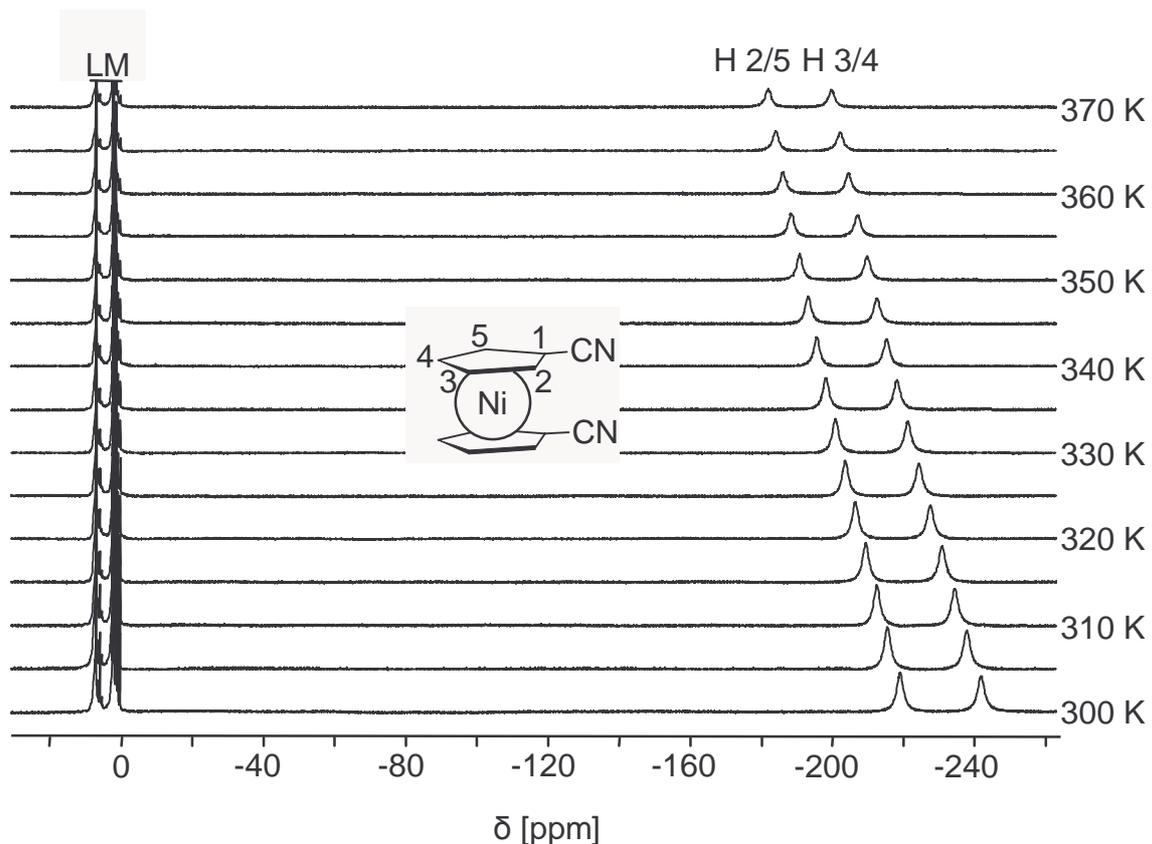


Abb. 3.25: ^1H -NMR-Temperaturreihe von **13** in Toluol-d_8 (300,13 MHz); Daten siehe Anhang, Tabelle J

Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, angesichts der beiden ungepaarten Elektronen, welche sowohl das π_a - als auch das π_s -Orbital besetzen. Dadurch wirkt sich eine Temperaturveränderung nur unmerklich auf die durchschnittliche Spindichteverteilung aus.

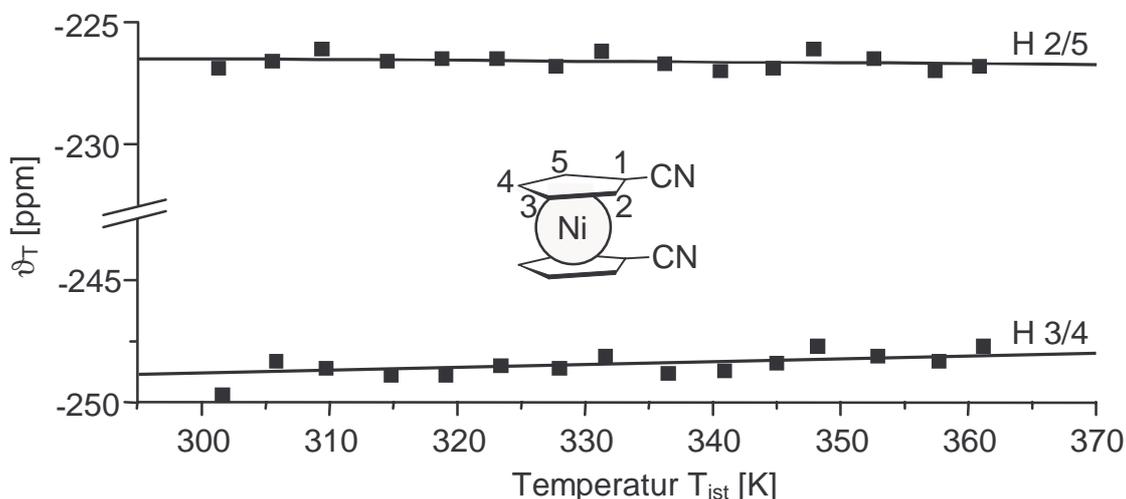


Abb. 3.26: Auftragung der reduzierten ^1H -NMR-Verschiebung ϑ_T gegen T für **13** in Toluol- d_8

3.2.4.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie von 1,1'-Dicyanonickelocen (**13**)

Wie bereits im Fall des dicyanosubstituierten Cobaltocens (**12**) praktiziert, wurden vom analogen Nickelkomplex Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, um Erkenntnisse über magnetische Eigenschaften zu gewinnen.

3.2.4.3.1 ^1H -MAS-NMR-Spektren **13**

Abbildung 3.27 zeigt die beiden experimentellen Aufnahmen bei einer Rotationsfrequenz von 16,9 kHz (**a**) und von 14,9 kHz (**b**). Als interner Standard dient Vanadocen.^[119] Das dritte Spektrum **c** stellt eine Simulation von **b** dar. Wiederum weist das simulierte Spektrum Anteile einer Gauß'schen (4 kHz, 60%) und einer Lorentz'schen (1,5 kHz, 40%) Linienverbreiterung auf (siehe Anhang Tabelle L). Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum zeigt im Gegensatz zum Lösungsspektrum nur ein Signal für die vier Ringprotonen bei $\delta^{\text{iso}} = -152,3$ ppm. Die Halbwertsbreite ist mit 4,2 kHz so groß, dass eine Aufspaltung der beiden erwarteten Signale nicht beobachtet wird. Man kann lediglich eine Andeutung zweier überlagerter Signale bei den schwachen, äußeren Seitenbanden erkennen. Ein Vergleich mit dem ^1H -MAS-NMR-Spektrum des unsubstituierten Nickelocens belegt, dass die Verschiebungsanisotropie im

cyanosubstituierten Fall deutlich größer ist.^[71] Das spiegelt sich in der Anzahl der Rotationsseitenbanden wider, die sich über ca. 600 ppm erstrecken. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Symmetrie des cyanosubstituierten und des unsubstituierten Nickelocens, welches eine C_5 -Symmetrieachse besitzt.^[51]

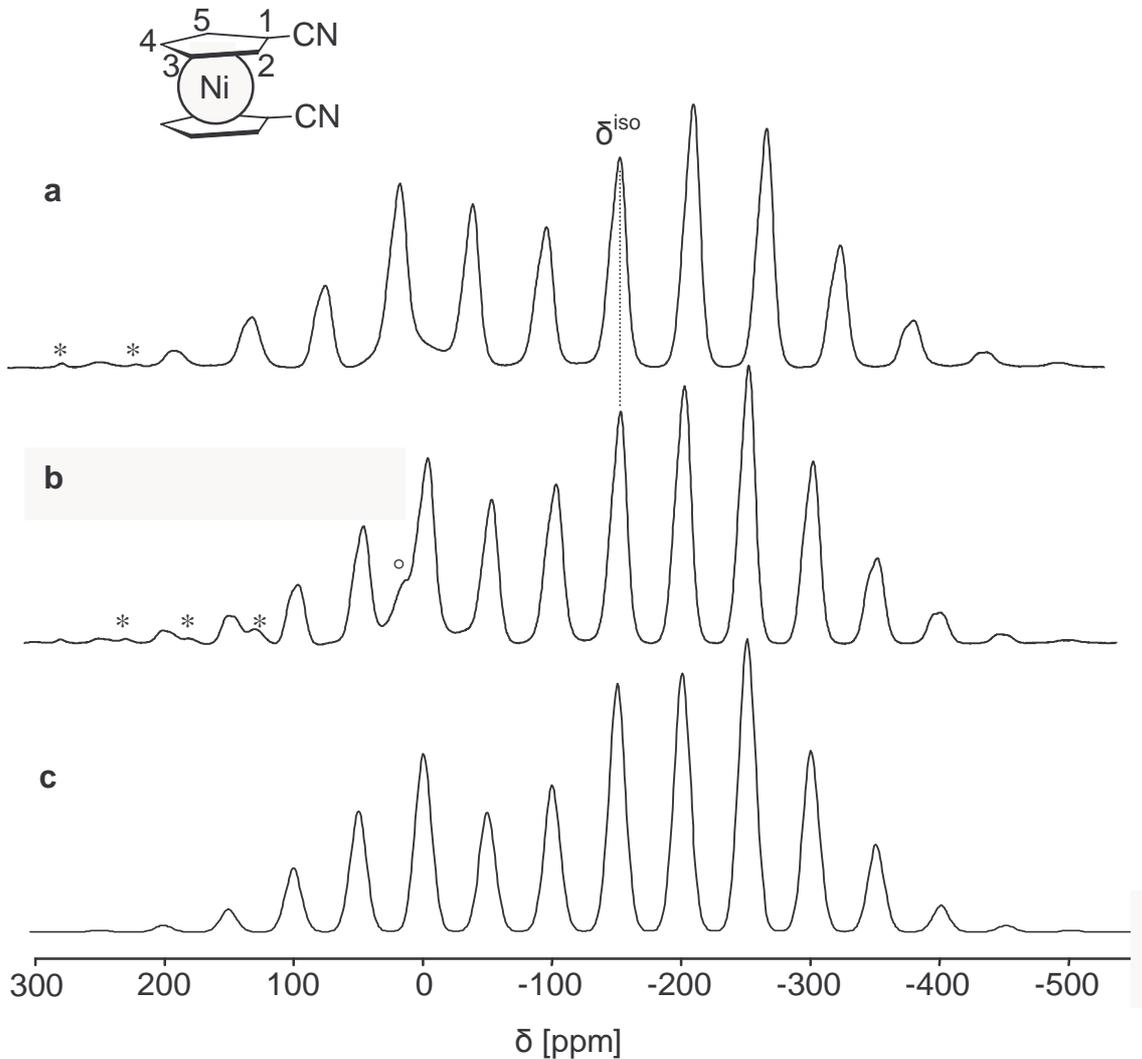


Abb. 3.27: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von **13**, (300,13 MHz; $T = 335\text{ K}$); 4 mm- Si_3N_4 -Rotor; (a) $\nu_{\text{rot}} = 16,9\text{ kHz}$, (b) $\nu_{\text{rot}} = 14,9\text{ kHz}$, * = Vanadocen-Standard; $^\circ$ = Verunreinigung, Daten siehe Anhang, Tabelle K; (c) Simuliertes Spektrum $\nu_{\text{rot}} = 14,9\text{ kHz}$; Tensorwerte siehe Anhang, Tabelle L

Wie bereits im Falle des analogen Cobaltocens (**12**) zeigen die paramagnetischen Verschiebungen des Lösungs- und des Festkörperspektrums deutliche Unterschiede (Abb. 3.28).

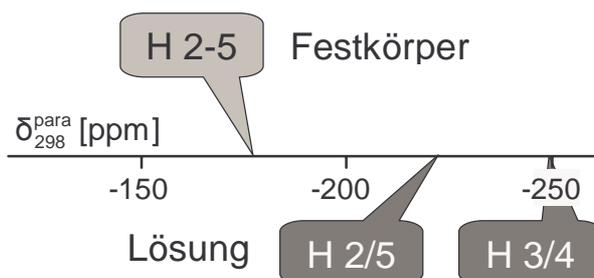


Abb. 3.28: Verschiebungsdifferenzen der Protonensignale von **13** im Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektrum

Wenn man die chemischen Verschiebungen der beiden Protonensignale in Lösung mittelt, dann beträgt die Differenz zur Verschiebung im Festkörperspektrum 62,2 ppm. Hier wird bereits deutlich, dass zusätzliche starke Wechselwirkungen, welche die Spindichte an den NMR-aktiven Kernen verringern, zwischen den Molekülen im Festkörper vorhanden sind. Um eine fundierte Interpretation dieser Einflüsse zu geben, soll zunächst überprüft werden, ob im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum die paramagnetischen Verschiebungen ebenfalls verringert sind.

3.2.4.3.2 ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von **13**

Wie im Lösungsspektrum erwartet man im Festkörperspektrum ebenfalls einen Signalsatz im Verhältnis 1:2:2. Abbildung 3.29 zeigt das ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von **13**, welches bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz aufgenommen wurde und dessen Simulation. Die isotropen Signale wurden durch zwei Messungen bei $\nu_{\text{rot}} = 13$ und 15 kHz ermittelt. Um eine zusätzliche Signalverschiebung aufgrund unterschiedlicher Temperaturen im Rotor bei verschiedenen Rotationsfrequenzen zu vermeiden, wurde die Temperatur des Trägergases in beiden Messungen auf 335 K ($\pm 0,5$ K) eingestellt. Die Zuordnung der isotropen Signale wurde wiederum durch eine Herzfeld-Berger-Analyse bestätigt.

Man findet die erwarteten vier isotropen Signale jedoch bei unterschiedlich stark verschobenen Frequenzen im Vergleich zum Lösungsspektrum. Das Signal für C 1, welches in Lösung aufgrund der größten Spindichte die maximale Tieffeldverschiebung erfährt, wird um 632,4 ppm hin zu hohem Feld auf 845,3 ppm verschoben. Somit befindet sich das C 1-Signal im MAS-Spektrum zwischen den beiden verbleibenden Ring-C-Signalen. Dies bedeutet, dass durch intermolekulare Wechselwirkungen die Spindichte auf C 1 am stärksten vermindert wird, verglichen mit C 2/5 und C 3/4. Das am weitesten verschobene Signal bei 911,4 ppm wird analog zum Lösungsspektrum den Atomen C 3/4 zugeordnet. Daraus

resultiert ein Unterschied der Signalverschiebung um 411,0 ppm ($\delta_{298}^{\text{para}}$) zwischen Lösung und Festkörper.

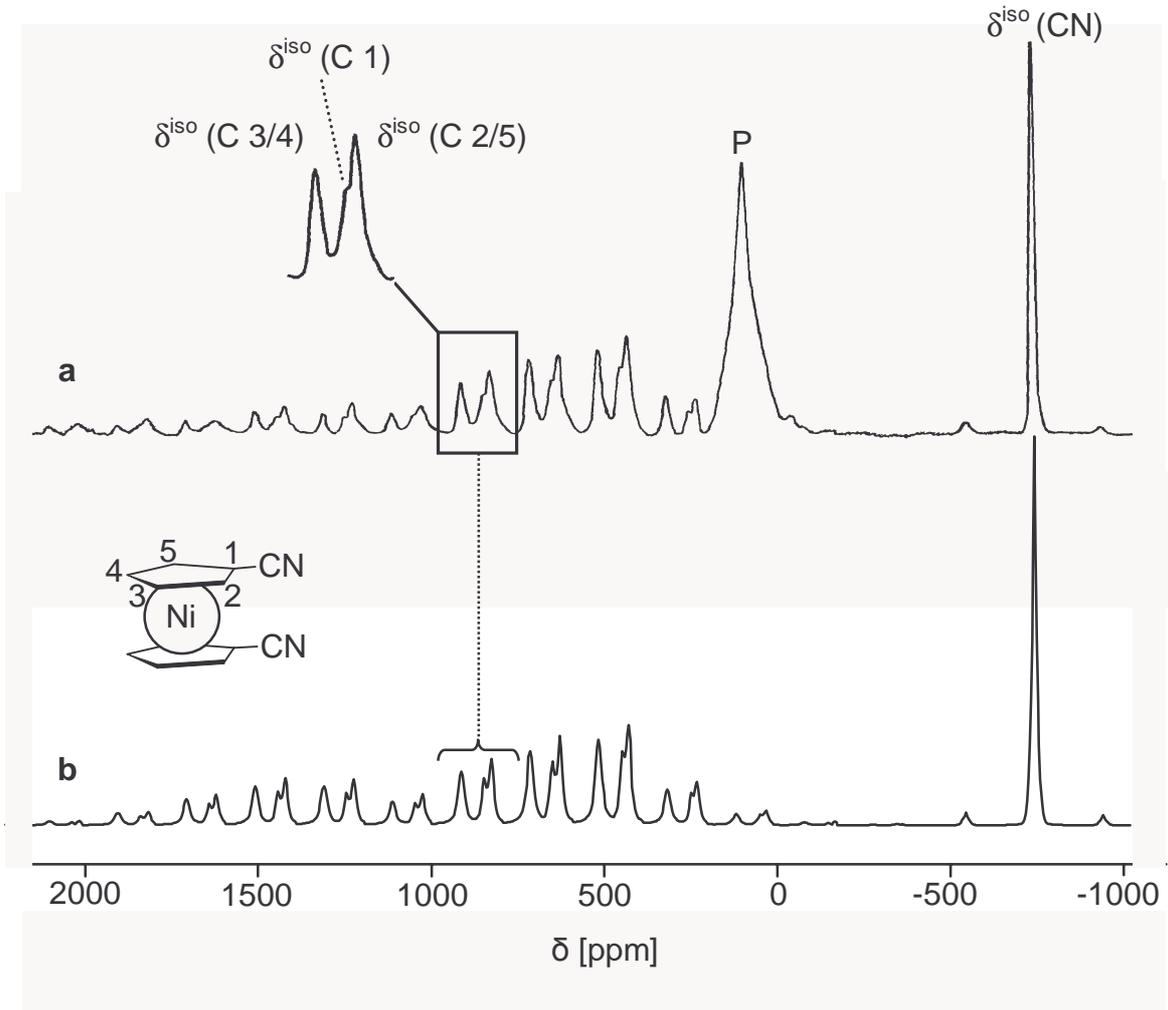


Abb. 3.29: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**); (a) $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz, 4 mm- Si_3N_4 -Rotor, $T = 335$ K, P = Probenkopfsignal; Daten siehe Anhang, Tabelle M (b) simuliertes Spektrum; Tensorwerte siehe Anhang, Tabelle N

Annähernd gleich groß fällt die Differenz von 407,6 ppm zwischen den Verschiebungen der C 2/5-Signale in Lösungs- und im Festkörperspektrum aus. Das Signal erscheint im MAS-Spektrum bei 825,3 ppm. Im Fall des Cyano-C-Atoms findet man das Signal bei -747,7 ppm, was einem Unterschied von 222,1 ppm zur Resonanzfrequenz in Lösung entspricht. Hinsichtlich der chemischen Anisotropie hebt sich das Cyano-C-Atom deutlich von den Ring-Kohlenstoffatomen ab. Während C 1-5 nahezu gleich ausgeprägte Anisotropien zeigen, was an der Anzahl der Rotationsseitenbanden erkennbar wird, erweist sich die Cyanogruppe, deren Signal lediglich von zwei schwachen Seitenbanden begleitet wird, als deutlich weniger anisotrop. Der Grund hierfür liegt, analog zum Cobaltocen (**12**), in der Rotationssymmetrie der Cyanogruppe, welche durch die C-N-Dreifachbindung gegeben ist.^[120] Diamagnetische

Cyanoverbindungen zeigen analoges Verhalten. Beispielsweise findet man im ^{13}C -NMR-Festkörperspektrum des Methylaminoacetonitril-Kations $[\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}]^+$ ebenfalls zwei Rotationsseitenbanden bei $-74,4$ und $-68,6$ ppm.^[109]

Abbildung 3.30 zeigt die graphische Gegenüberstellung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **13** in Lösung und im Festkörper. In Tabelle 3.6 sind alle NMR-Daten der Lösungs- und Festkörperspektren von **13** zusammengefasst.

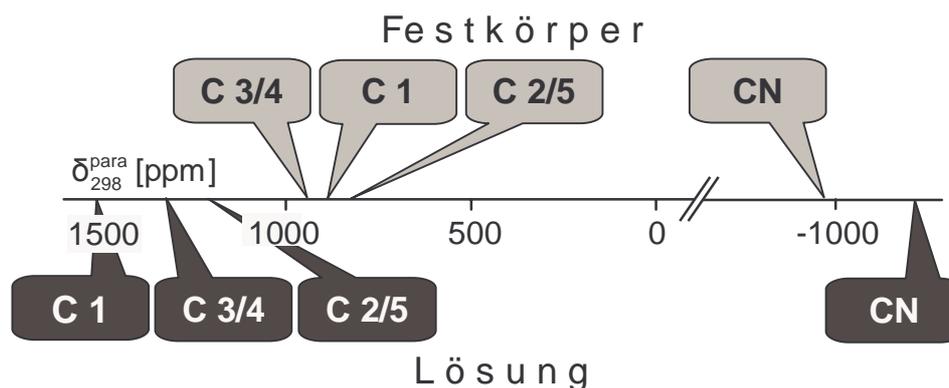


Abb. 3.30: Gegenüberstellung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **13** in Lösung und im Festkörper

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **13** in Lösung (^1H -NMR in Toluol- d_8 und ^{13}C -NMR in CH_3CN) und im Festkörper

| | | δ^{exp} [ppm] | $\delta_{298}^{\text{para}}$ [ppm] | $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] ² |
|--------------|--------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| H 2/5 | Lösung | -219,2 | -226,8 | 690 |
| | MAS | -152,3 | -176,6 | 4230 |
| H 3/4 | Lösung | -242,0 | -249,6 | 660 |
| | MAS | -152,3 | -176,6 | 4230 |
| C 1 | Lösung | 1593,8 | 1518,6 | 1250 |
| | MAS | 845,3 | 886,2 | 2230 |
| C 2/5 | Lösung | 1342,1 | 1251,3 | 2140 |
| | MAS | 825,3 | 843,7 | 2000 |
| C 3/4 | Lösung | 1444,2 | 1351,5 | 2980 |
| | MAS | 911,4 | 940,5 | 2000 |
| CN | Lösung | -1092,9 | -1195,5 | 1140 |
| | MAS | -747,7 | -973,4 | 1240 |

¹ Diamagnetische Standards: siehe ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) (Kap. 4.4.5);
 $\delta(^1\text{H}) = 4,86$ ppm (H 2-5)

² $\Delta\nu_{1/2}$ der MAS-Signale sind Werte des simulierten Spektrums

3.2.5 Untersuchungen der Festkörperstrukturen

Um Erkenntnisse über intermolekulare Wechselwirkungen zu gewinnen, benötigt man den Einblick in die Festkörperstrukturen der Metallocen-Derivate. Zu diesem Zweck sollte vom Ferrocen-Derivat (**11**) eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

3.2.5.1 Kristallstrukturanalyse von 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**)

Die Kristallstrukturanalyse des 1,1'-Dicyanoferrocens (**11**) ergab ein unerwartetes Resultat. Im Molekül stehen die beiden Cyanogruppen ekliptisch zueinander. Durch das Eisenatom verläuft eine zweizählige Achse, wenngleich die beiden Cyanocyclopentadienid-Ringe nicht koplanar sind. Der Winkel zwischen $\text{Cp}_{\text{zentroid}} - \text{Fe} - \text{Cp}_{\text{zentroid}}$ beträgt $176,9 (7)^\circ$ (Abb. 3.31). Der Abstand der beiden Ligand-Ringe ($\text{Cp}_{\text{zentroid}} - \text{Cp}_{\text{zentroid}}$) weist mit $3,31 (2) \text{ \AA}$ eine für Ferrocene normale Distanz auf.^[121]

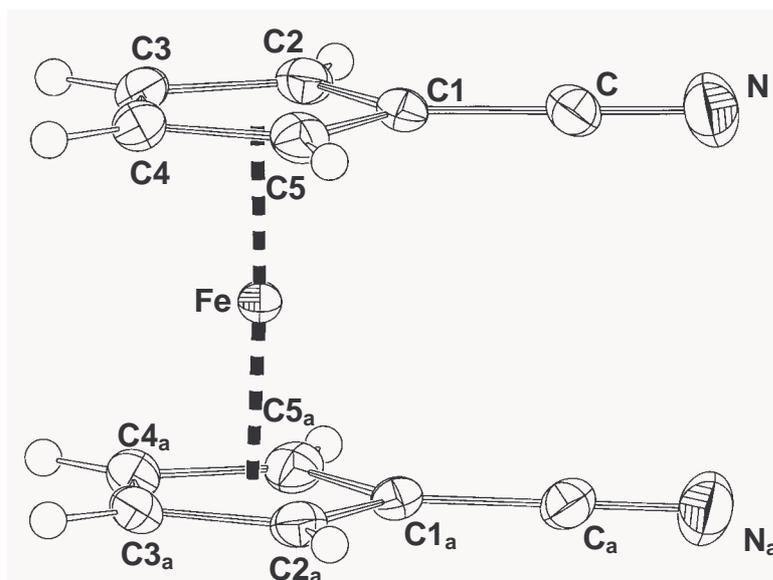


Abb. 3.31: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **11**

Im monoklinen Kristallgitter (Raumgruppe $C2/c$) bilden die Moleküle eine Schichtstruktur, in welcher die Cyanogruppen innerhalb einer Schicht in dieselbe, in den aufeinander folgenden Schichten jedoch in die entgegengesetzte Richtung deuten (Abb. 3.32).

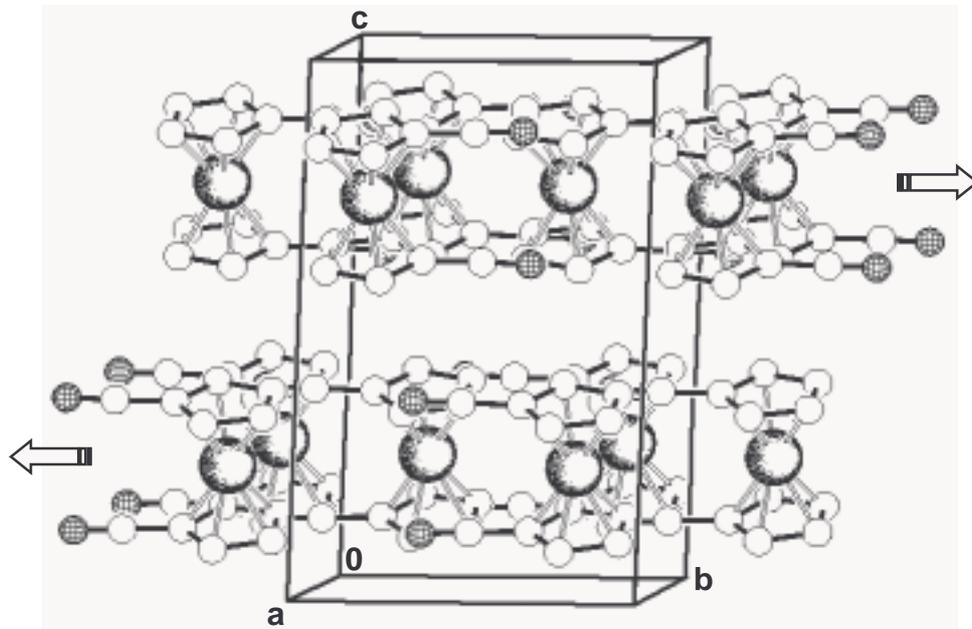


Abb. 3.32: Schichtstruktur mit abwechselnder Ausrichtung der Cyanogruppen in entgegengesetzte Richtung

Blickt man in Richtung der b -Achse auf das Gitter, dann wird deutlich, dass die Moleküle jeweils um $31,5 (7)^\circ$ gegeneinander gekippt positioniert sind (Abb. 3.33). Der Abstand der Schichten (Proton-Proton-Kontakte) beträgt $1,55 (2) \text{ \AA}$. In der unteren Schicht weisen die Cyanogruppen aus der Papierebene heraus, in der darüber liegenden in die Papierebene hinein.

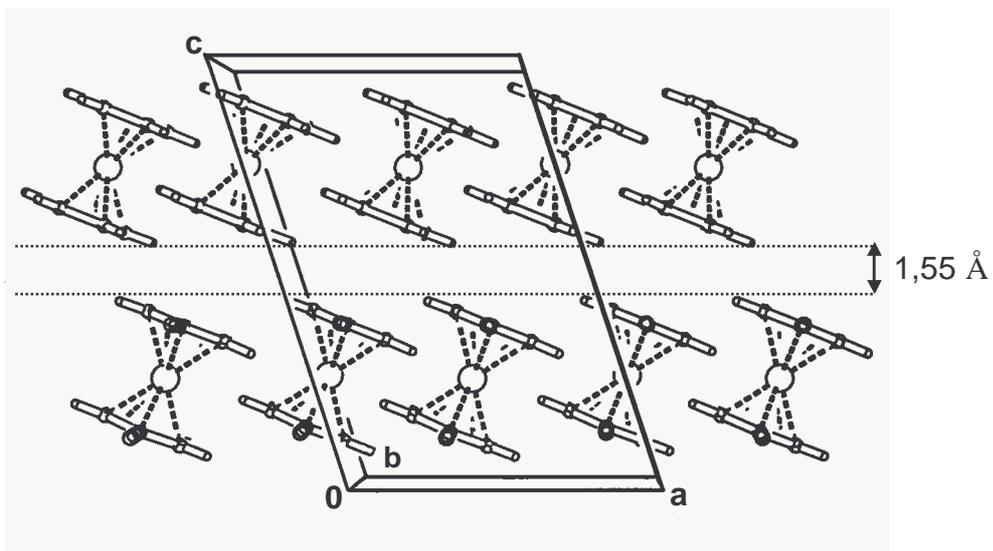


Abb. 3.33: Betrachtung in Richtung der b -Achse; die Cyanogruppen der unteren Schicht weisen aus der Papierebene heraus

Über die Lage der Cyanocyclopentadienyl-Liganden zweier benachbarter Moleküle zueinander geben zwei unterschiedliche Perspektiven in Abbildung 3.34 Aufschluss.

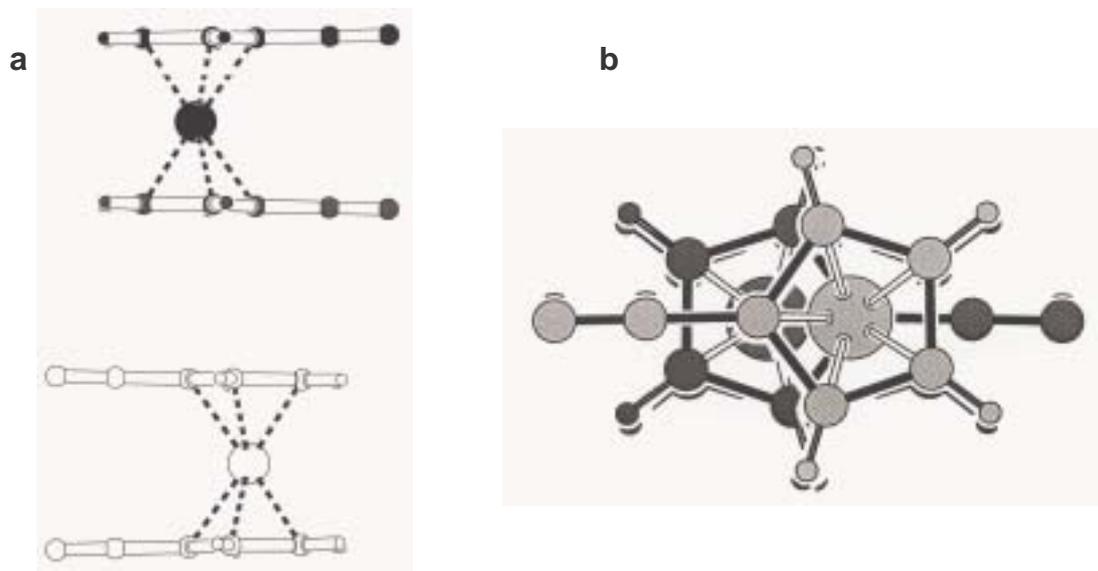


Abb. 3.34: (a) Seitliche Perspektive; (b) Ansicht von oben auf zwei übereinander positionierte 1,1'-Dicyanoferrocene (11)

Man kann gut erkennen, dass die Metallocene übereinander versetzt angeordnet sind. Dabei befindet sich das C 1-Atom nahezu exakt über dem Zentrum des darunter liegenden Fünfrings. Somit ist eine beinahe vollständige Überlappung der π -Systeme, welche sich bis auf die Cyanogruppe erstrecken, möglich.

Vergleicht man diese Struktur mit anderen Ferrocen-Derivaten, so nimmt die dicyanosubstituierte Spezies eine Sonderstellung ein. 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd zeigt beispielsweise zwei unterschiedliche Konformere in der Elementarzelle, wobei die beiden Formylgruppen einen Torsionswinkel von $138,0^\circ$ und $42,4^\circ$ aufweisen.^[122] Die Raumgruppe ist $P2_1/n$. Die Moleküle bilden eine zweidimensionale Schichtstruktur, die durch π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird.

Das ebenfalls akzeptorsubstituierte 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen weist eine *trans*-Stellung der Substituenten auf, wobei das Kristallgitter die Raumgruppe $P2_1/c$ besitzt.^[123] Abb. 3.35 zeigt jeweils die beiden Konformere der formyl- und trimethylsilylsubstituierten Spezies.

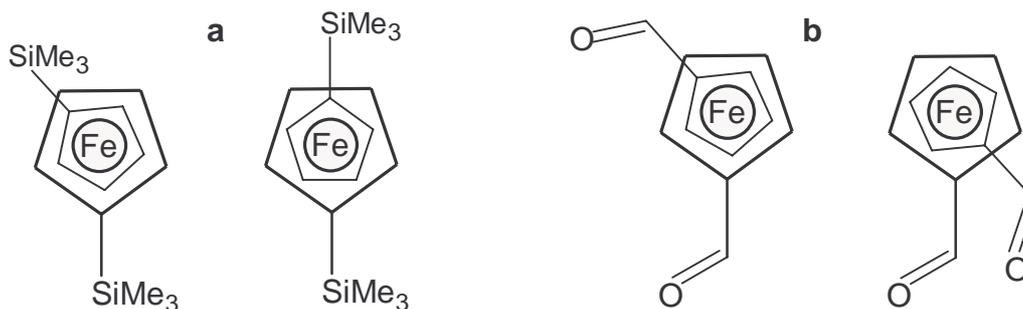


Abb. 3.35: Unterschiedliche Konformere in den Kristallstrukturen (a) des 1,1'-Bis(trimethylsilyl)- und (b) des 1,1'-Diformylferrocens^[123]

1,1'-Dicarbonsäureferrocen weist, wie das 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**), eine annähernd ekliptische Konformation der Akzeptorsubstituenten auf. Die Raumgruppe ist ebenfalls $P2_1/c$.^[124]

Keine der aufgeführten Ferrocenderivate besitzt jedoch eine schichtweise Ausrichtung der Substituenten in entgegengesetzte Richtungen, wie sie in **11** gefunden wird. Entscheidend für diese ungewöhnliche Ausrichtung der Moleküle ist die Präsenz beider Cyanogruppen. Betrachtet man nämlich das monocyanosubstituierte Ferrocen, dessen Struktur von W. Bell et al. publiziert wurde, dann stellt sich eine völlig andere Konformation im Kristallgitter dar.^[125] Im orthorhombischen System mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$ bilden die Cyanogruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einem Ringproton zweier benachbarter Moleküle aus (Abb. 3.36). Dadurch entsteht ein zweidimensionales Netzwerk. Die Moleküle ordnen sich somit zueinander stark verdreht und nicht in einer schichtweisen Ausrichtung, wie im dicyanosubstituierten Fall an. Dieses Resultat lässt darauf schließen, dass im Fall des analogen Monocyanoferrocen-Derivats (**14**), bei welchem der zweite Ligand fünf Methylgruppen trägt (siehe Kap. 3.3.1), ebenfalls keine Schichtstruktur vorhanden sein sollte.

Besonders im Hinblick auf magnetische Eigenschaften ist die außergewöhnliche Struktur von **11** von großem Interesse, da im Falle paramagnetischer Analoga mit einer schicht-

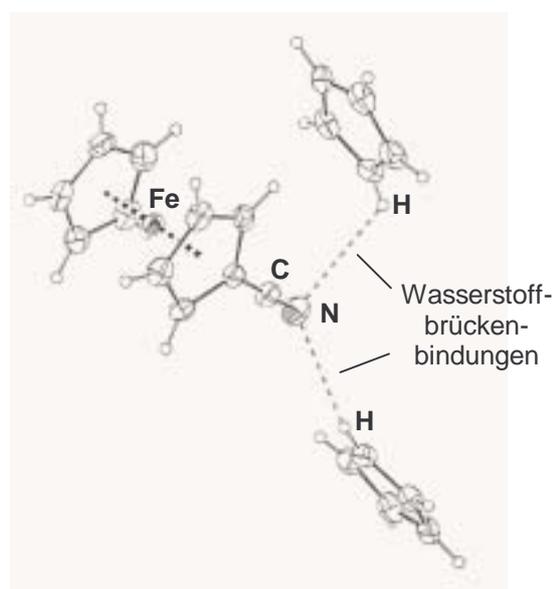


Abb. 3.36: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von Monocyanoferrocen^[64]

weisen Spinausrichtung und damit korrelierend mit magnetischen Wechselwirkungen gerechnet werden kann. Dazu bedarf es des Beweises einer isostrukturellen Verwandtschaft zwischen den Metallocen-Derivaten des Eisens, Cobalts und Nickels. Dieser Strukturvergleich kann anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen gezogen werden.

3.2.5.2 Pulverdiffraktometrische Strukturanalysen der 1,1'-Dicyanometallocene

Vergleicht man die Kristallstrukturen unsubstituierter Metallocene, so wurde bereits vor vielen Jahrzehnten bewiesen, dass Ferrocen,^[121, 126] Cobaltocen^[127, 128] und Nickelocen^[129] isotyp kristallisieren. Die erstmalige Strukturanalyse eines 1,1'-dicyanosubstituierten Analogons, des 1,1'-Dicyanoferrocens (**11**), wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt (siehe Kap. 3.2.5.1). Debye-Scherrer-Aufnahmen von **11** und der analogen dicyanosubstituierten Cobalt- und Nickel-Sandwich-Komplexe (**12** und **13**) beweisen die isostrukturelle Verwandtschaft der drei Metallocene. Die Proben werden bei dieser Methode als feingeriebenes Pulver (Korngröße < 0,1 mm) in zylindrischen Röhren (Durchmesser: 0,5 mm) von monochromatischem Röntgenlicht (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) durchstrahlt, wodurch Reflexe mit charakteristischen Brechungswinkeln θ beobachtet werden. Die Kammer besitzt einen Durchmesser von 114,8 mm, was einem Wert von 4θ entspricht. Anschließend werden anhand eines simulierten Pulverdiffraktogramms, welches aus den Daten der Einkristall-Strukturanalyse erstellt wurde, die Reflexe der Ferrocenprobe den Miller'schen Indizes zugeordnet. In Abb. 3.37 ist das simulierte Diffraktogramm von **11** mit den zugeordneten Miller'schen Indizes dargestellt. Die gemessenen Reflexe zeigen eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Dabei sind besonders die Mischreflexe, welche eine c-Komponente (z. B. 00l) beinhalten, von Interesse. Diese definieren die Anordnung der alternierenden Ferrocen-Schichten, welche jeweils eine entgegengesetzte Ausrichtung der Cyanogruppen aufweisen. Während für das Ferrocen (**11**) neben den aufgeführten auch höher indizierten Reflexe erhalten werden, findet man für die analogen Cobalt- und Nickel-Verbindungen (**12**, **13**) deutlich weniger Reflexe.

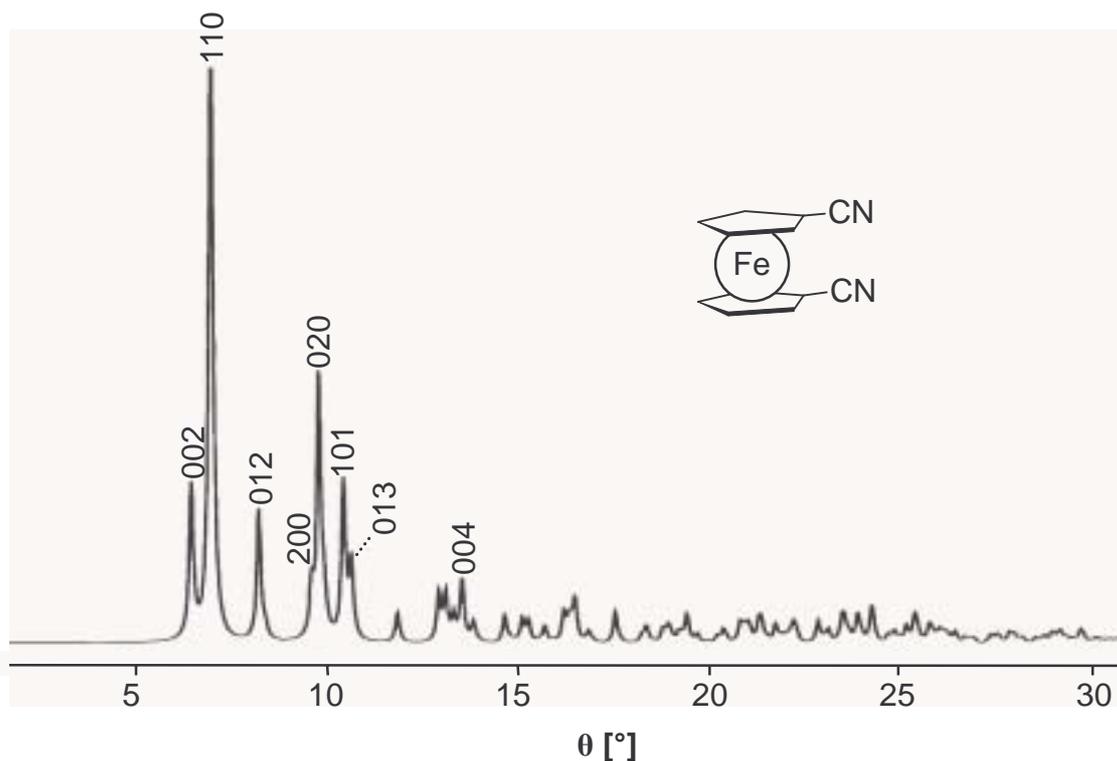


Abb. 3.37: Simuliertes Pulverdiffraktogramm von **11** mit den zugeordneten Miller'schen Indizes

In Tabelle 3.7 sind die gemessenen Reflexe der drei Metallocene den jeweiligen Indizes (hkl) zugeordnet.

Tabelle 3.7: Daten des Pulverdiffraktogramms von **11**, **12** und **13**, Reflexe sind in 2θ angegeben

| Miller'sche Indizes | 2θ $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ | 2θ $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ | 2θ $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ |
|---------------------|---|---|---|
| 100 | 4,85 | -- | -- |
| 200 | 9,60 | -- | -- |
| 010 | 4,95 | -- | -- |
| 020 | 9,90 | 9,60 | 9,65 |
| 011 | 5,90 | -- | -- |
| 012 | 8,10 | 7,85 | 8,00 |
| 013 | 10,55 | 10,15 | 10,15 |
| 101 | 10,40 | 10,15 | 10,15 |
| 102 | 14,60 | -- | -- |
| 110 | 6,90 | 6,95 | 6,85 |
| 004 | 12,95 | -- | -- |

Höhere Indizes des Ferrocens sind nicht aufgelistet, da die Vergleichswerte des entsprechenden Cobaltocens und Nickelocens fehlen. Die beiden paramagnetischen Metallocene ergeben nahezu äquivalente Aufnahmen. Die geringe Anzahl der gemischten und der höher indizierten Reflexe resultieren aus Fehlern im Kristallgitter. Dennoch weisen einige deutliche Reflexe, allen voran der starke 110-Reflex, eindeutig auf die erwartete isostrukturelle Verwandtschaft hin. Dieser Reflex liegt bei $\theta = 6,90$ (Fe), $6,95$ (Co) und $6,85$ (Ni). Weitere gemeinsame Reflexe tragen die Indizes 012, 020 und 101/013 (beide Werte können nicht voneinander unterschieden werden). Die Werte dieser Gitterkonstanten sollten aufgrund der wachsenden Dimensionen der Elementarzellen vom Ferrocen hin zum Nickelocen steigen. Dieses Ergebnis wird durch die Messung nicht bestätigt. Der Grund könnte in der Molekülorientierung innerhalb der Elementarzelle liegen. Abb. 3.38 verdeutlicht, dass sich ein Anwachsen der Metall-Ligand-Abstände nur geringfügig auf die Zelldimensionen auswirkt, da alle Moleküle gegeneinander gekippt sind. Der Winkel α zwischen der Molekülachse und der Zellkoordinate **a** beträgt $40,6^\circ$. Der Winkel γ zur Koordinate **c** liegt bei $112,2^\circ$.

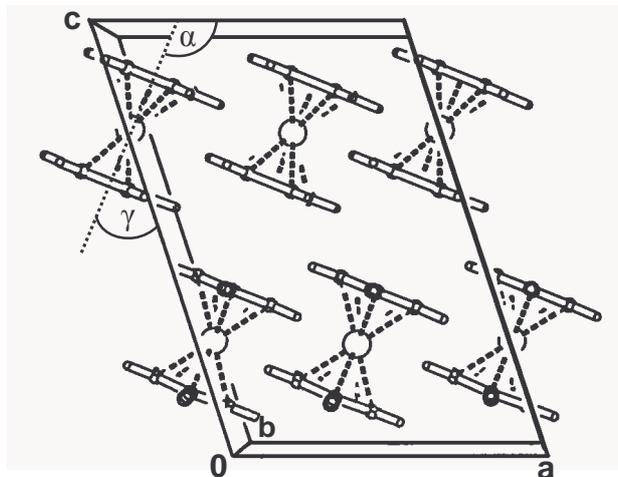


Abb. 3.38: Elementarzelle der 1,1'-Dicyanometallocene; M = Fe (11), Co (12), Ni (13); Perspektive in Richtung der b-Achse

3.2.6 Magnetische Eigenschaften der paramagnetischen 1,1'-Dicyano-metallozene (**12**, **13**)

Die temperaturabhängige, paramagnetische NMR-Spektroskopie ist eine leistungsstarke Methode zur Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen.^[130] Aus dem Vergleich zwischen den paramagnetischen Verschiebungen in Lösung und im Festkörper lassen sich Erkenntnisse über magnetische Wechselwirkungen innerhalb des Kristallgitters gewinnen. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Resultate der kernresonanzspektroskopischen Untersuchung durch magnetische Messungen präzisiert und quantifiziert.

Zunächst sollen jedoch die durchschnittlichen ¹³C-NMR-Verschiebungen der Ring-C-Atome und anschließend die gemittelten Protonenverschiebungen beider Metallocene **12** und **13** in Lösung und im Festkörper ermittelt werden, um verlässliche Aussagen über magnetische Wechselwirkungen treffen zu können. Man erhält die durchschnittliche paramagnetische ¹³C-NMR-Verschiebung $\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C } \emptyset)$ des Cyclopentadienyl-Rings gemäß Gleichung 3.1:

$$\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C } \emptyset) = \frac{\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C1}) + 2\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C2/5}) + 2\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C3/4})}{5} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Für das 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**) ergeben sich für $\delta_{298}^{\text{con}}(\text{C } \emptyset)$ in Lösung 459 ppm und im Festkörper 323 ppm. Daraus errechnet sich eine Verringerung der durchschnittlichen Verschiebung im MAS-Spektrum um 136 ppm.

Im Fall des analogen Nickelocen-Derivats (**13**) fällt die Diskrepanz zwischen den Verschiebungen in Lösung und im Festkörper noch deutlicher aus. Während im Lösungsspektrum $\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C } \emptyset)$ weit tieffeldverschoben bei 1345 ppm liegt, beträgt die gemittelte Festkörperresonanz lediglich 891 ppm. Die Differenz beläuft sich folglich auf 454 ppm. Sowohl im Fall des Cobaltocen- als auch dem Nickelocen-Derivats erfolgt somit eine Verringerung der paramagnetischen Verschiebungen um ein ca. Drittel.

Abbildung 3.39 zeigt neben den paramagnetischen Verschiebungen der ¹³C-Kerne in **12** und **13** die jeweils errechneten Werte für $\delta_{298}^{\text{para}}(\text{C } \emptyset)$ in Lösung und im Festkörper.

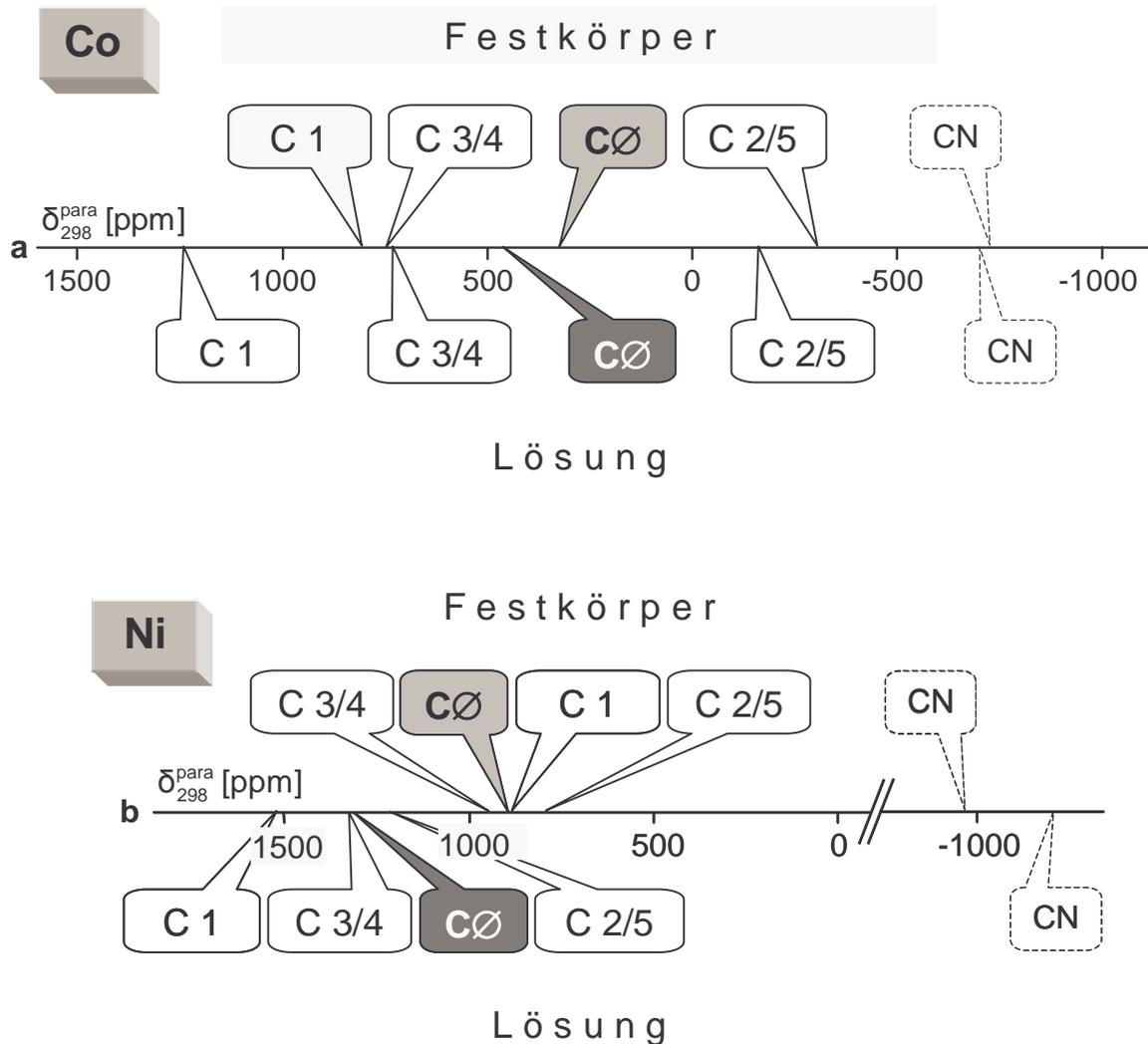


Abb. 3.39: Gegenüberstellung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **12** und **13** in Lösung und im Festkörper; $\text{C}\emptyset$ sind die Mittelwerte der Ring-C-Verschiebungen

Auch für die ^1H -NMR-Spektren von **12** und **13** sollen gleichsam die durchschnittlichen paramagnetischen Verschiebungen berechnet werden. Um analog zu den ^{13}C -NMR-Daten die Mittelung durchführen zu können, bedarf es zuvor einer theoretischen Überlegung: Im Cyanocyclopentadienyl-Liganden ist das H 1-Atom durch die Cyanogruppe substituiert. Da sich an der Position C 1 die maximale Spindichte befindet, wäre eine Mittelung der beiden Signalverschiebungen H 2/5 und H 3/4 nicht aussagekräftig. Insofern muss zunächst anhand der dazugehörigen ^{13}C -NMR-Verschiebungen eine imaginäre Signalverschiebung für H „1“ berechnet werden, um einen repräsentativen Durchschnittswert aller Protonenverschiebungen zu erhalten. Der dipolare Anteil der paramagnetischen Verschiebung $\delta_{298}^{\text{dip}}$ (siehe Kap. 2.3.1, Gl. 2.12) kann dabei vernachlässigt werden. Die Berechnungen der theoretischen Kontaktverschiebung des Protons H „1“ und des gewichteten Mittels aller Protonenresonanzen ($\delta_{298}^{\text{con}}(\text{H } \emptyset)$) sind im Anhang (S. 174) erläutert. Dadurch errechnet sich im Fall des

1,1'-Dicyanocobaltocens (**12**) im Lösungs-Spektrum eine durchschnittliche Protonen-Kontaktverschiebung von $-39,3$ ppm und für das Festkörper-Spektrum von $-27,6$ ppm. Die Differenz der beiden $\delta_{298}^{\text{con}}$ ($\text{H } \emptyset$)-Werte in Lösung und im Festkörper beträgt somit $11,7$ ppm. Für das Nickelocen-Derivat (**13**) erhält man in Lösung eine durchschnittliche Kontaktverschiebung von $-246,1$ ppm und für das $^1\text{H-NMR-MAS}$ -Spektrum einen $\delta_{298}^{\text{con}}$ ($\text{H } \emptyset$)-Wert von $-176,5$ ppm, woraus sich ein Unterschied von $69,6$ ppm zwischen Lösung und Festkörper ergibt. In Abb. 3.40 sind sowohl die experimentellen als auch die theoretischen $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen beider Metallocene graphisch dargestellt.

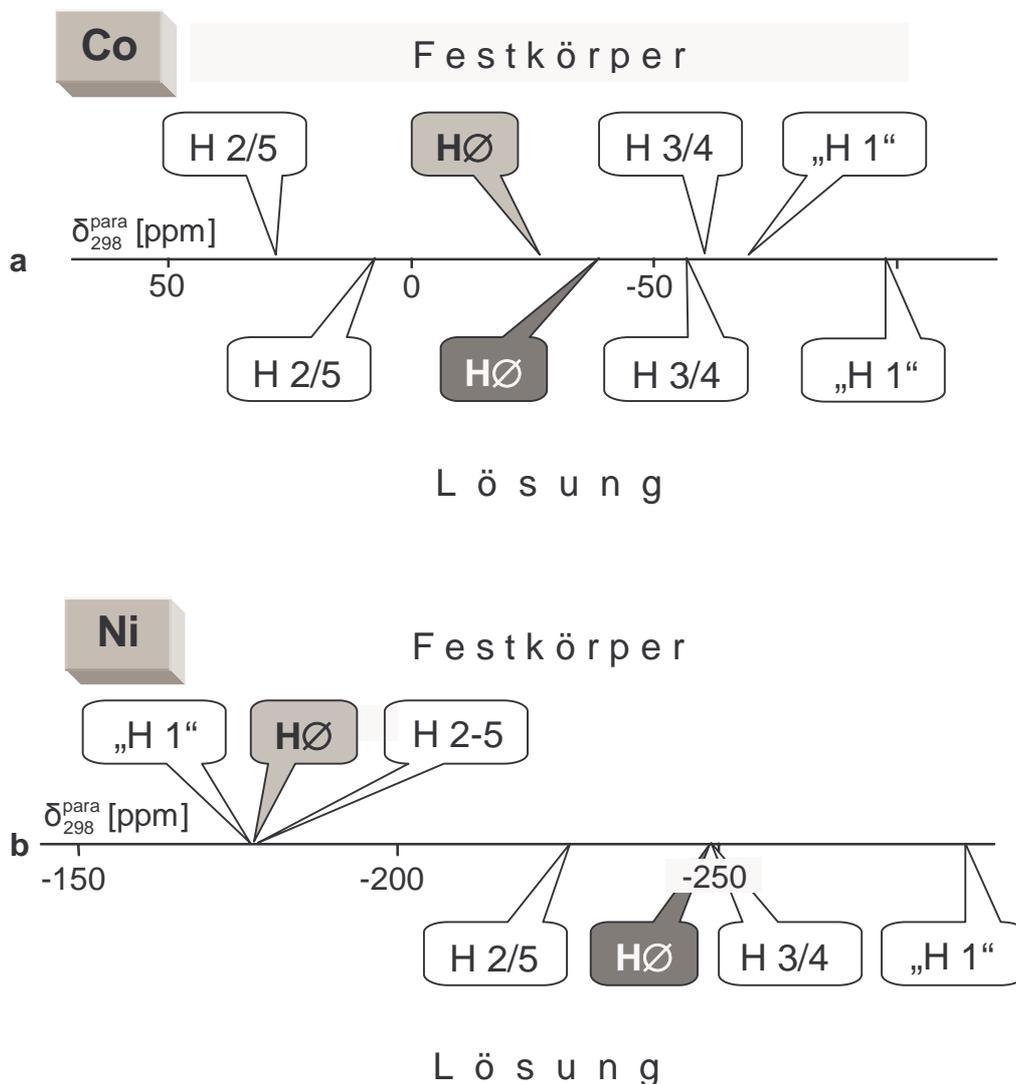


Abb. 3.40: Gegenüberstellung der experimentellen ($\text{H } 2-5$) und theoretischen („H 1“) $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen von **12** (a) und **13** (b) in Lösung und im Festkörper; $\text{H } \emptyset$ sind die Mittelwerte der Protonen-Verschiebungen

Sowohl in den ^{13}C - als auch in den ^1H -NMR-MAS-Spektren beider paramagnetischer Metallocene verringern sich folglich die mittleren paramagnetischen Verschiebungen. Dieses Phänomen lässt sich rein qualitativ folgendermaßen erklären: Durch partielle Spinabpaarung zweier Moleküle wird die Spindichte des ungepaarten Elektrons im Ligand- π -System geringer. Als Folge dieser antiferromagnetischen Wechselwirkung verringern sich die beobachteten paramagnetischen NMR-Verschiebungen.

Zur Bestätigung der kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse wurde die magnetische Suszeptibilität (χ , siehe Kap. 2.2) im Fall des Nickelocen-Derivats (**13**) an einem SQUID-Magnetometer gemessen. Aus der graphischen Auftragung von χT gegen T lassen sich die magnetische Eigenschaften von **13**. In Abbildung 3.41 ist zum Vergleich neben der Kurve für das 1,1'-Dicyanonickelocen (**13**) die Abhängigkeit für das unsubstituierte Nickelocen dargestellt.

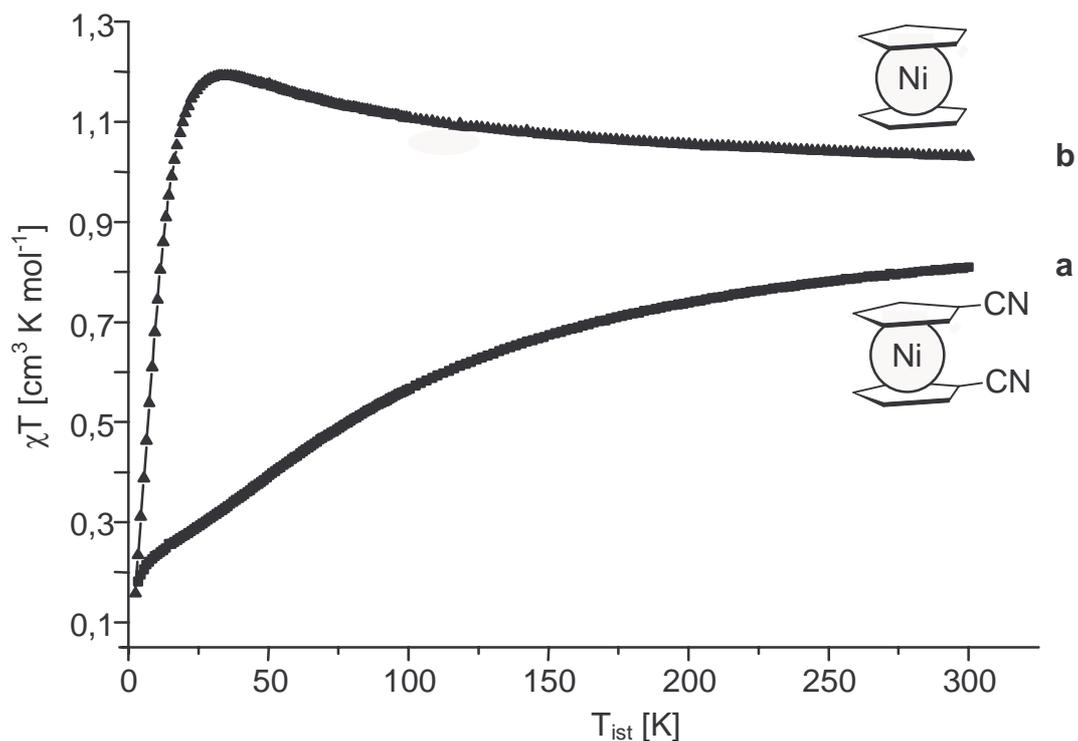


Abb. 3.41: Magnetische Messungen (SQUID) des 1,1'-Dicyanonickelocens (**13**) und des unsubstituierten Nickelocens; Auftragung von χT gegen T (a) für 1,1'-Dicyanonickelocen und (b) Nickelocen ; Daten siehe Anhang, Tabelle U

Aus der positiven Steigung der Kurve (a) ist antiferromagnetisches Verhalten abzulesen. Der Graph ist mit einem χT -Wert von $0,81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur noch im Steigen begriffen, liegt aber noch $0,22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ niedriger als im Fall des Nickelocens. Folglich ist

die antiferromagnetische Kopplung selbst bei Raumtemperatur noch deutlich wirksam. Unterhalb von ca. 6 K zeigt die Kurve die stärkste Steigung, was durch Nullfeld-Aufspaltung - wie im Fall des unsubstituierten Nickelocens - oder eine zusätzliche schwache antiferromagnetische Kopplung hervorgerufen werden könnte. Bei höherer Temperatur wird dieser zusätzliche Effekt schwächer. Würde man die Abhängigkeit extrapolieren, dann würde bei sehr hohen Temperaturen χT für **13** denselben Wert wie für das Standard-Nickelocen annehmen. Am absoluten Nullpunkt sollten beide Komplexe in diamagnetischem Zustand vorliegen.

Gänzlich anders stellt sich hingegen der Kurvenverlauf des unsubstituierten Nickelocens dar (Abb. 3.41 b). Unterhalb von 30 K ist zwar ebenfalls eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zu erkennen, bei höheren Temperaturen geht diese unerwarteterweise in eine ferromagnetische Kopplung über (negative Steigung der Kurve).^[131, 132] Die Gründe liegen in der Kristallpackung, welche sich deutlich von **13** unterscheidet. Während sich die Nickelocen-Moleküle orthogonal zueinander orientieren,^[129] bildet die dicyanosubstituierte Spezies **13** eine Schichtstruktur (siehe Kap. 3.2.5). Aufgrund dieser schichtartigen Molekülpackung ergibt sich eine starke Orbitalüberlappung zwischen den π -Ligandorbitalen zweier übereinander liegender Moleküle (Abb. 3.42). Betrachtet man nun die Annäherung zweier Dicyanometallocene, dann kann man anhand des McConnell-I-Mechanismus die intermolekularen, antiferromagnetischen Wechselwirkungen qualitativ beschreiben.^[133] In Cobaltocenen und Nickelocenen befindet sich positive Spindichte auf den Metallzentren, welche über die d-Orbitale direkt auf das π -System der Cp-Liganden übertragen wird. Somit tragen Metallzentrum und Ligand Spindichte desselben Vorzeichens. Erfolgt nun eine Annäherung zweier Moleküle mit positiver Spindichte im Ligandsystem, tritt ab einem gewissen Abstand eine Überlappung der Molekülorbitale ein. Dabei kommt es unter Spinumkehr zu einer antiparallelen Anordnung der Spins. Da sich Spins unterschiedlicher Vorzeichen gegenseitig kompensieren, resultiert antiferromagnetisches Verhalten, wie in Abbildung 3.42 veranschaulicht. Die gegeneinander versetzten Positionen der Moleküle entsprechen der Ausrichtung im Kristallgitter, die Pfeile symbolisieren die unterschiedlich ausgerichteten Spins der ungepaarten Elektronen. Somit sind 1,1'-Dicyanometallocene Beispiele dafür, wie durch Funktionalisierung der Liganden magnetische Eigenschaften beeinflusst, ja sogar gesteuert werden können.

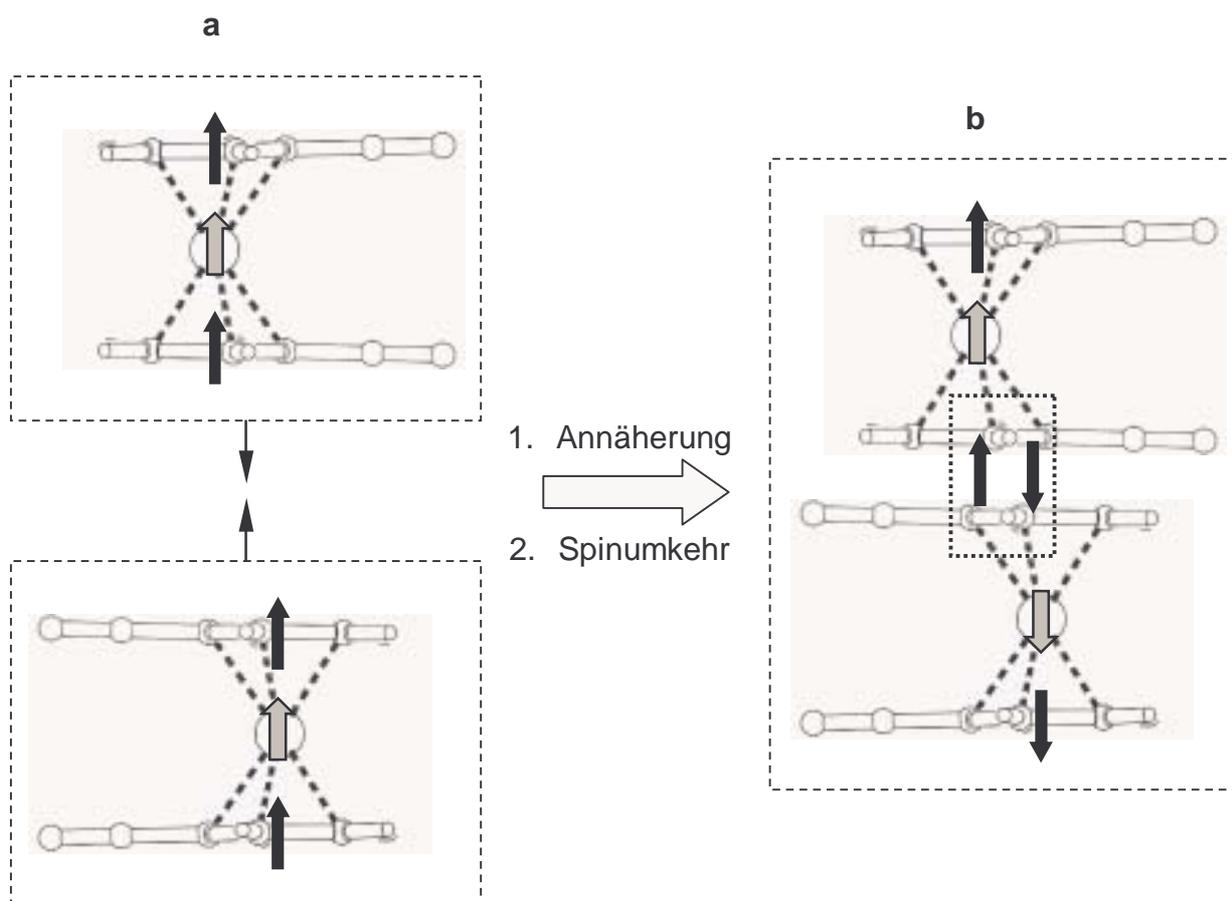


Abb. 3.42: Der McConnell-I-Mechanismus der antiparallelen Spinanordnung in den Metallocenen **12** bzw. **13**. **(a)** Spindelokalisierung in **12** bzw. **13**; zwei benachbarte Moleküle in großer Distanz, die sich aufeinander zu bewegen. **(b)** Orbitalüberlappung führt zu Umkehr und antiparalleler Ausrichtung der Spins

Neben dieser Ligand-Ligand-Wechselwirkung können weitere Orbitalüberlappungen zwischen Metallzentren, den Cyanogruppen und den Ligand- π -Systemen zur antiferromagnetischen Kopplung beitragen.

3.3 Synthese und Eigenschaften der 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylmetallocene

Wie bereits in der Einleitung angesprochen wurde, sollen neben der Gruppe der 1,1'-dicyanosubstituierten Metallocene die analogen Monocyanopentamethylmetallocene (M = Fe (**14**), Co (**15**), Ni(**16**)) dargestellt werden, um diese als einzähnige Donorliganden zur Synthese bimetallischer Kupfer(I)-Komplexe einzusetzen. Man erwartet sich dabei die Entstehung eines vierfach koordinierten Komplex-Kations als Modellverbindung für Koordinationspolymere (siehe Kap. 3.7).

1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylmetallocene besitzen jeweils einen Cyano- und einen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp*). Die fünf Methylgruppen bewirken eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was besonders für die kernresonanzspektroskopische Charakterisierung von Vorteil ist. In elektrochemischer Hinsicht sollte der elektronenschiebende Einfluss der Methylgruppen dem -I-Effekt der Cyanogruppe entgegenwirken. Entsprechende Resultate werden später durch cyclovoltammetrische Untersuchungen belegt (siehe Kap. 3.6). Bei den Synthesen kann man sich an den präparativen Erfahrungen zur Darstellung gemischter Metallocenen orientieren.^[39, 134] Dabei wurden in den meisten Fällen Halbsandwich-Komplexe, welche einen Cp*- und einen weiteren schwach gebundenen Liganden (z.B. ein Acetylacetonato-Anion) tragen, mit substituierten Cyclopentadienyl-Derivaten umgesetzt, um in einer Ligandaustausch-Reaktion das erwünschte Zielmolekül zu erhalten.

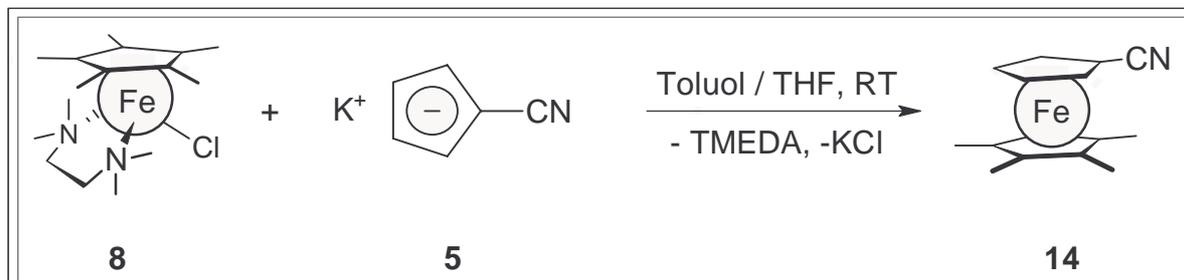
3.3.1 Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocens (**14**)

Während das dicyanosubstituierte Ferrocen-Derivat (**11**) bereits seit Jahrzehnten bekannt ist (siehe Kap. 3.2.2), wurde die gemischte Spezies (**14**) bis heute nicht in der Literatur beschrieben. Wiederum sollen präparative Erkenntnisse gewonnen werden, welche auf die Synthesen der entsprechenden Cobalt- und Nickel-Komplexe angewandt werden können. Außerdem dient das Ferrocen **14** als diamagnetischer Standard für die kernresonanzspektroskopische Charakterisierung der paramagnetischen Analoga.

3.3.1.1 Synthese von **14**

Zur Synthese des gemischten Ferrocen-Derivats **14** wird ein Äquivalent des Eisen-Halbsandwich-Komplexes Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethylendiamin)-

eisen(II) (**8**)^[135] mit einem Äquivalent Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**) umgesetzt (Schema 3.7). Dieser Komplex reagiert unter Erhalt der $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Einheit mit Cyclopentadienyl-Derivaten zu substituierten Ferrocenen.^[134, 136]



Schema 3.7: Synthese von **14** aus dem Eisen-Halbsandwich-Komplex **8** und dem Ligandsalz **5**

Wie G. Herberich^[137] und später O. Heigl^[39] beschrieben haben, zeichnet sich der Eisen-Halbsandwich-Komplex (**8**) in einem koordinierenden Lösungsmittel wie THF durch geringe Stabilität aus. Deshalb wird bei der Synthese von **14** zunächst eine Toluollösung dieses Edukts hergestellt. Da sich das Ligandsalz **5** jedoch in Toluol als wenig löslich erweist, würde die Synthese in diesem unpolaren Solvens eine lange Reaktionsdauer erfordern und eine geringe Ausbeute ergeben. Deshalb wird der Ligand separat in THF gelöst und zur Lösung des Eisen-Komplexfragments zugetropft. Die Umsetzung findet augenblicklich statt, was an der Orangefärbung und einer Niederschlagsbildung direkt an der Eintropfstelle zu erkennen ist. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und kann anschließend aufgearbeitet werden. Die Ausbeute liegt bei 80,6 %.

3.3.1.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von **14**

3.3.1.2.1 ¹H-NMR-Spektrum von **14**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Signale (Abb. 3.43). Für die 15 Methylprotonen erscheint ein Singulett bei 1,62 ppm, für die verbleibenden Ring-H-Atome H 2/5 und H 3/4 erscheinen zwei Pseudotripletts bei 3,42 und 3,64 ppm mit Kopplungskonstanten ³J_{HH} von 1,9 Hz, wobei die eindeutige Zuordnung nicht gesichert ist.

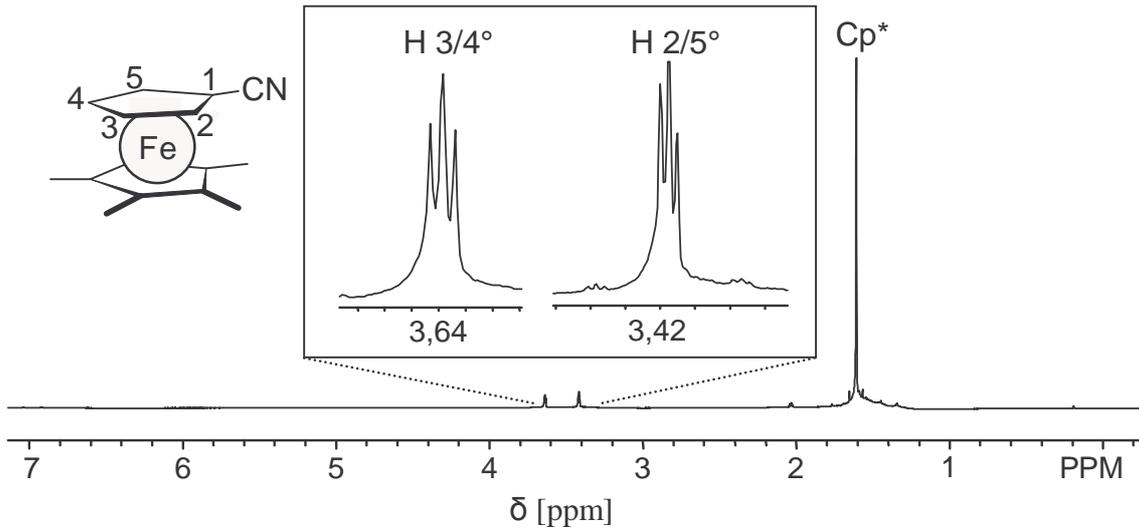


Abb. 3.43: ^1H -NMR-Spektrum von **14** (270,05 MHz, Toluol- d_8), ° eindeutige Zuordnung nicht gesichert

3.3.1.2.2 ^{13}C -NMR-Spektren von **14**

Für die ^{13}C -NMR-Daten soll ebenfalls, wie im Fall des disubstituierten Cyanoferrocens (**11**), der Vergleich zwischen dem Lösungs- und Festkörperspektrum gezogen werden. Abbildung 3.44 zeigt das CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum zusammen mit dem entsprechenden Lösungsspektrum.

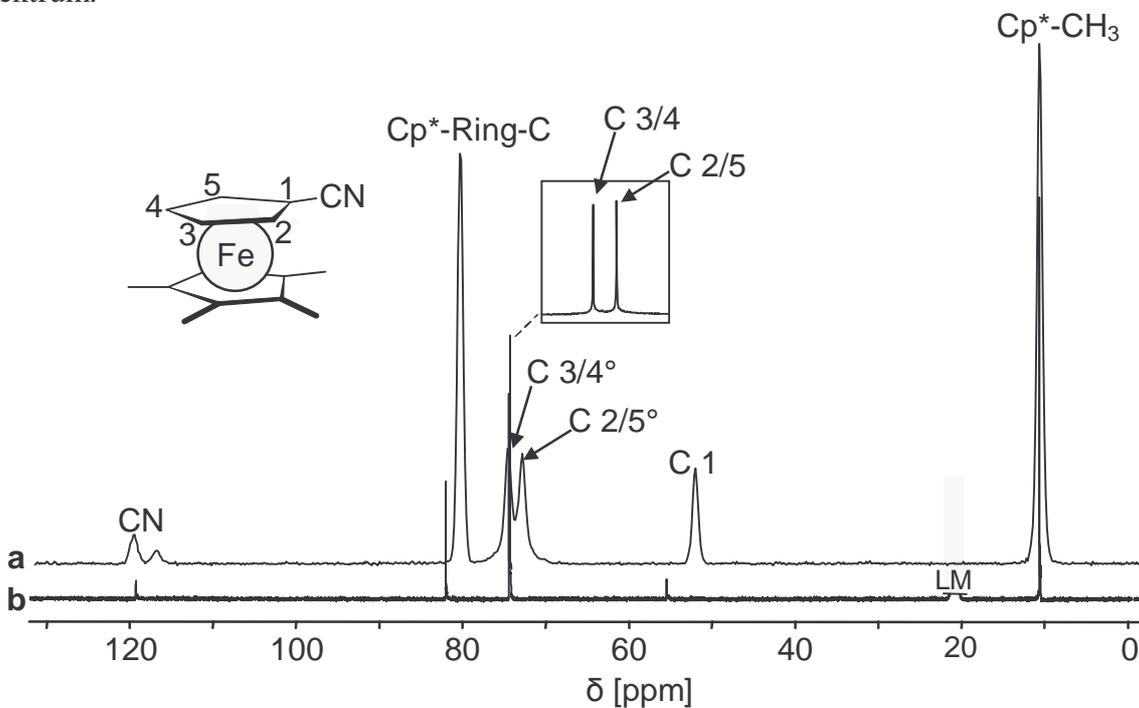


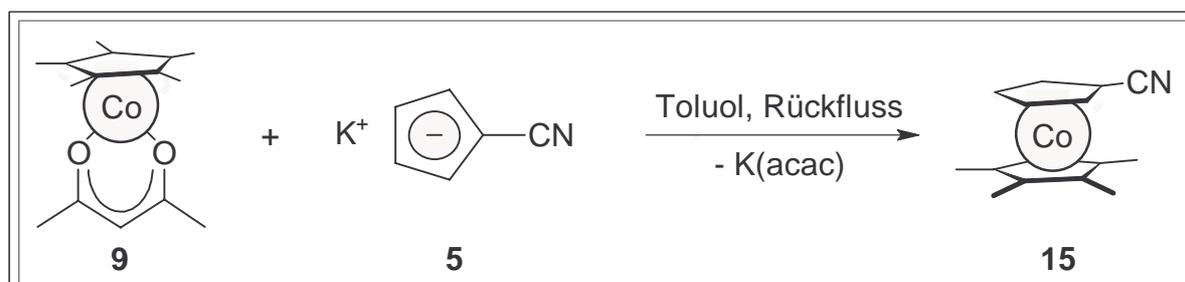
Abb. 3.44: (a) CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz, 298 K); ° eindeutige Zuordnung nicht gesichert
(b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in DMSO- d_6 (67,80 MHz, 298 K)

Während die Zuordnung der beiden Ring-C-Atom-Signale C 2/5 und C 3/4 in Lösung auf den Ergebnissen von Kordze et al. basiert,^[106] kann im Festkörperspektrum eine umgekehrte Reihenfolge der Signale nicht ausgeschlossen werden. Wiederum führt die Quadrupolkopplung zwischen dem ¹³C- und dem ¹⁴N-Kern zu einer Aufspaltung des Cyano-C-Signals im Verhältnis 2:1. Ein weiterer markanter Unterschied kommt im deutlich größeren Abstand der Signale für C 2/5 und C 3/4 zum Ausdruck. Während in Lösung die Differenz lediglich 0,1 ppm beträgt, findet man im Festkörperspektrum einen Unterschied von 1,6 ppm. Diese Aufspaltung ist im Fall des dicyanosubstituierten Ferrocens (**11**) (Abb. 3.9) geringer und wird im MAS-Spektrum angesichts der großen Linienbreite nicht aufgelöst. Bis auf das Signal der Cyanogruppe erfahren alle anderen Peaks eine leichte Tieffeldverschiebung. Die gezeigten Verschiebungsunterschiede der ¹³C-NMR-Signale werden wiederum durch zusätzlich auftretende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristallgitter hervorgerufen.

3.3.2 Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylcobaltocens (**15**)

3.3.2.1 Synthese von **15**

Während im Fall des Ferrocen-Derivats (**14**) am Eisen-Fragment ein TMEDA- und ein Chloro-Ligand durch Cp* substituiert werden, wird bei der Darstellung von [Co(CpCN)(Cp*)] (**15**) das schwach gebundene Acetylacetonato-Anion (acac) durch den Cyanocyclopentadienyl-Liganden ersetzt.^[138, 139] Dabei werden 1,1 Äquivalente des Ligandensalzes **5** mit einem Äquivalent Acetylacetonato(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) (**9**) umgesetzt (Schema 3.8). Um eine Solvolyse der Cobalt-Ausgangsverbindung und des Produkts zu vermeiden, wird Toluol statt des Donorlösungsmittels THF gewählt.



Schema 3.8: Synthese von **15** aus dem Cobalthalbsandwich-Komplex (**9**) und **5**

Aufgrund der mäßigen Löslichkeit des Ligandsalzes in Toluol zeigt eine Untersuchung des Reaktionsablaufs mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, dass erst nach 10-stündigem Erhitzen unter Rückfluss die Umsetzung zum gemischten Cobaltocen (**15**) abgeschlossen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich damit als deutlich langsamer als bei der Darstellung des Ferrocen-Derivats (**14**). Die Ausbeute liegt mit 79,4 % im erwarteten Bereich. Angesichts der durch die fünf Methylgruppen begünstigten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln kann das Produkt mit Hexan problemlos vom entstandenen Kaliumacetylacetonat abgetrennt werden. Das Produkt fällt nach Aufkonzentrieren der Lösung und Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ als rotbrauner, kristalliner Feststoff an. Hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit erfordern bei der anschließenden Charakterisierung sehr sorgfältiges Arbeiten unter Schutzgas.

3.3.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen **15**

Wie bereits im Falle der dicyanosubstituierten Cobaltocen-Spezies (**12**) sollen Kernresonanzspektren nicht nur zur Charakterisierung der neuen Verbindung dienen, sondern wiederum Aufschluss über die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons im Molekül geben. Zur Bestätigung der Messergebnisse können ebenfalls die theoretischen Spindichte-Verteilungen des dicyanosubstituierten Cobaltocens (**12**), welche durch Extended-Hückel-Rechnungen ermittelt wurden, verwendet werden.

3.3.2.2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15**

Da dieses Cobaltocen-Derivat zwei verschiedene Liganden besitzt, liegt es nahe, sich bei der Signalzuordnung an den NMR-Daten des 1,1'-Dicyanocobaltocens (**12**) und des Decamethylcobaltocens^[39] zu orientieren. Abbildung 3.45 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15**. Das Signal der 15 Methylprotonen erscheint im erwarteten Bereich bei 37,3 ppm. Während das Signal der Ringprotonen H 2/5 im 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**) tieffeldverschoben bei 7,2 ppm erscheint, befindet sich das entsprechende Signal in **15** um 9,5 ppm auf die Hochfeldseite verlagert ($\delta^{\text{exp}} = -2,3\text{ ppm}$), ein Indiz dafür, dass das Vorzeichen der Spindichte auf diesen ^1H -Kernen ins Negative und somit auf den entsprechenden Atomen C 2/5 ins Positive wechseln. Dies bedeutet, dass die σ -Polarisation der Bindungen zu den benachbarten C-Atomen schwächer ausgeprägt ist als im Fall der dicyanosubstituierten Spezies. Der Grund hierfür könnte in einer verringerten Spindichte auf C 1/3/4 liegen, welche aus dem Einfluss der Cp*-Liganden resultiert. Das Signal für H 3/4 erscheint angesichts der größeren Spindichte auf C 3/4 bei -36,3 ppm. Diese Verschiebung ist um ca. 15 ppm geringer als im Cobaltocen-Derivat **12**.

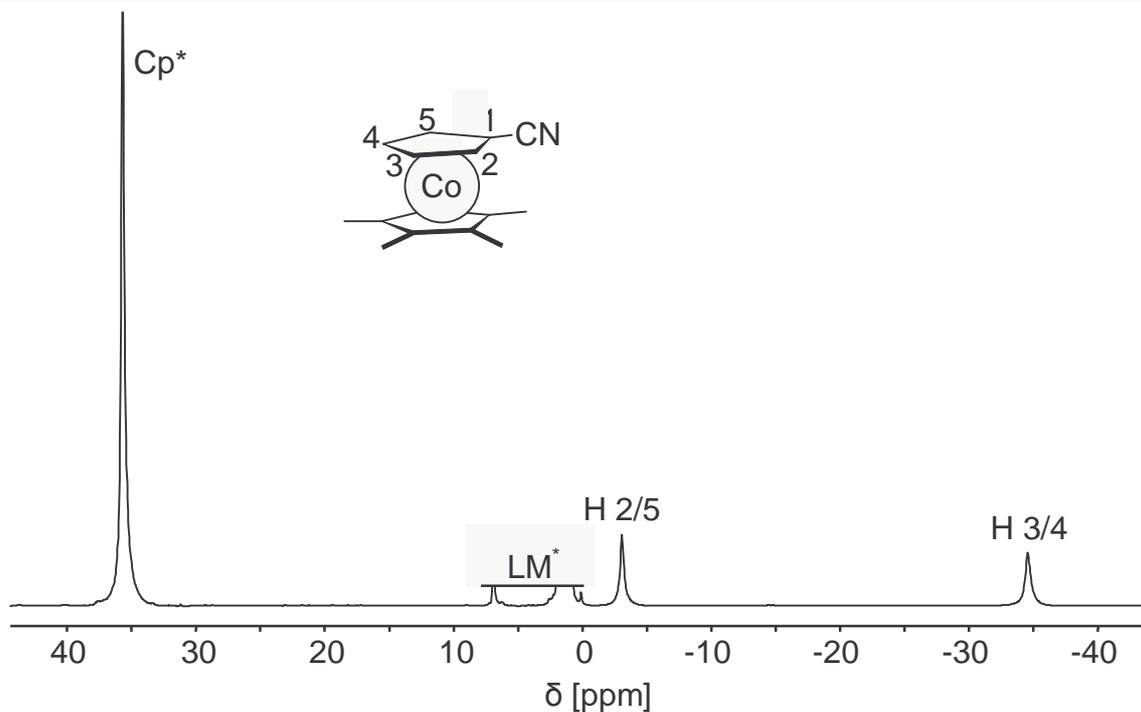


Abb. 3.45: ^1H -NMR-Spektrum von **15** in Toluol- d_8 (300,13 MHz; 344,6 K); LM^* = Lösungsmittel und diamagnetische Verunreinigungen; Daten siehe Anhang, Tabelle P

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Protonverschiebungen wurden Spektren im Temperaturbereich von 300 – 350 K aufgenommen. Abbildung 3.46 zeigt die ^1H -NMR-Temperaturreihe, gemessen in Toluol- d_8 .

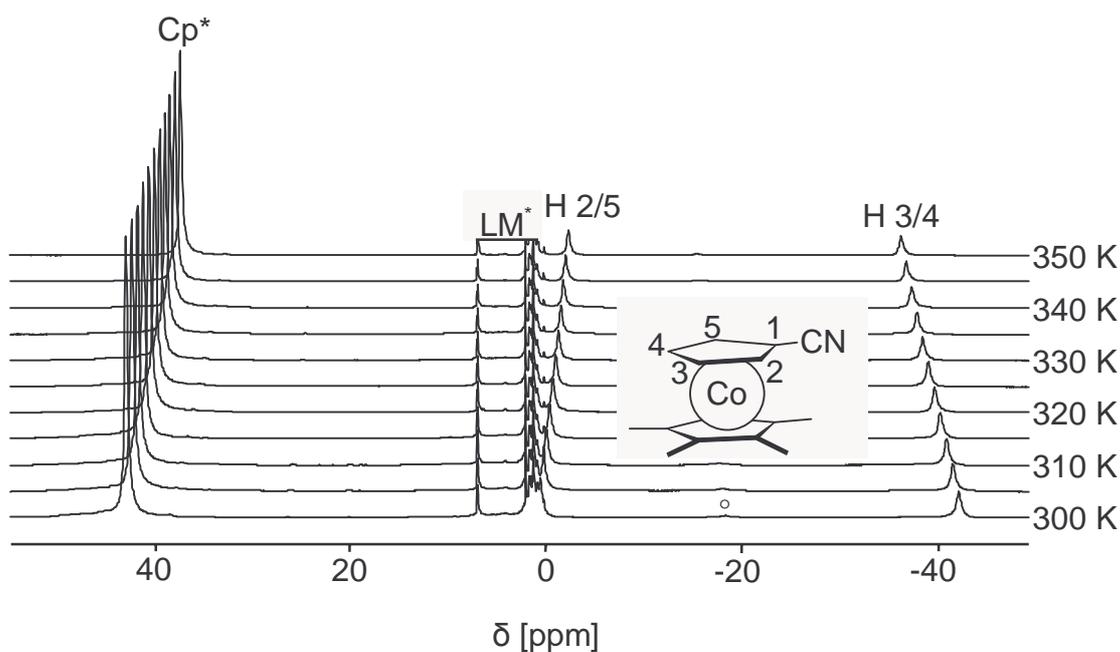


Abb. 3.46: ^1H -NMR-Temperaturreihe von **15** in Toluol- d_8 zwischen 300 K und 350 K; LM^* = Lösungsmittel und diamagnetische Verunreinigungen; $^\circ$ = geringe Spuren des Edukts (**9**); Daten siehe Anhang, Tabelle P

Bei der Auftragung der reduzierten Verschiebung ϑ_T gegen T (Abb. 3.47) ergeben sich für die Signale der Methylprotonen und der Atome H 3/4 jeweils zur T-Achse nahezu parallele Geraden, während für H 2/5, wie bereits im Fall des dicyanosubstituierten Cobaltocens (**12**, Kap. 3.2.3.3.2), eine deutlich negative Steigung erkennbar ist.

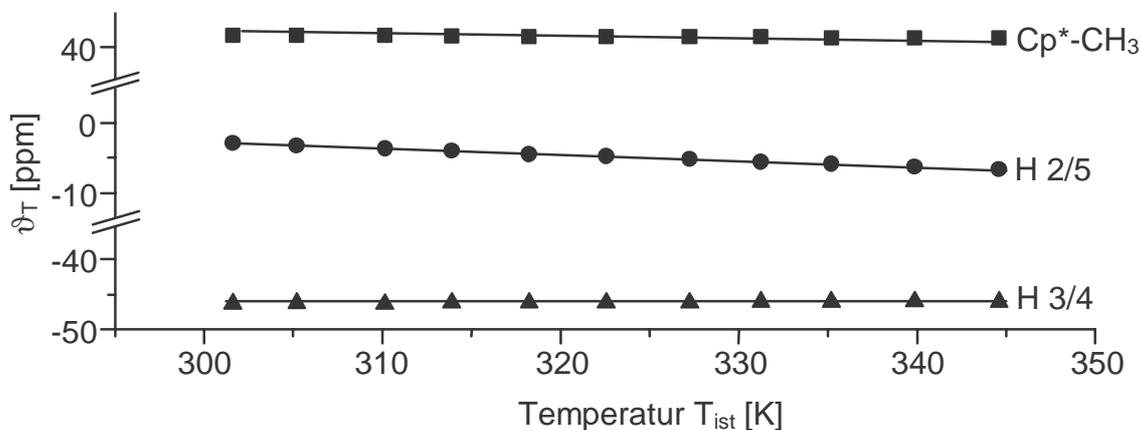


Abb. 3.47: Auftragung der reduzierten ^1H -NMR-Verschiebungen ϑ_T gegen T für **15** in Toluol- d_8

Die Erklärung dafür liefert wiederum die variierende Spindichteverteilung in den beiden energetisch separierten e^*_{1g} -Orbitale π_s und π_a , welche bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark populiert sind. Die Orbitalkoeffizienten dieser beiden Orbitale sind im Fall von C 3/4 und der Methyl-C-Atomen ähnlich groß im Gegensatz zu C 2/5. Die Folge ist eine wachsende paramagnetische Verschiebung und somit eine negative Steigung in der Auftragung von ϑ_T gegen T.

3.3.2.2.2 ^{13}C -NMR-Spektrum von **15**

Betrachtet man das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.48), so findet man die erwarteten 6 Signale. Das Methyl-Signal des Cp*-Liganden erscheint als schmales Quartett bei $-152,2$ ppm mit einer Kopplungskonstante J_{CH} von 111 Hz (digit. Auflsg. 13,87 Hz/Pkt.). Die Verschiebung für die Cp*-Ring-C-Atome beträgt aufgrund der großen positiven Spindichte 560,2 ppm. Das Dublett ($\delta^{\text{exp}} = 85,7$ ppm), bei dem eine C-H-Kopplung von 153 Hz erkennbar ist, kann eindeutig den Ring-C-Atomen C 2/5 zugewiesen werden. Im Gegensatz zum dicyano-substituierten Cobaltocen (**12**) tragen die paramagnetische Verschiebung und somit die Spindichte auf diesen beiden C-Atomen positives Vorzeichen. Folglich überwiegt die direkte Spinübertragung vom Metallzentrum auf das Ligand- π -System gegenüber der σ -Polarisierung der C-C-Bindungen. Die beiden Signale für die verbleibenden Ring-C-Atome findet man in Analogie zum Spektrum des Cobaltocen-Derivats **12** weit zu tiefem Feld hin verschoben bei

609,3 ppm für C 3/4 und bei 1155,0 ppm für C 1. Die Verschiebung für das Cyano-C-Atom beträgt aufgrund der negativen Spindichte $-378,3$ ppm.

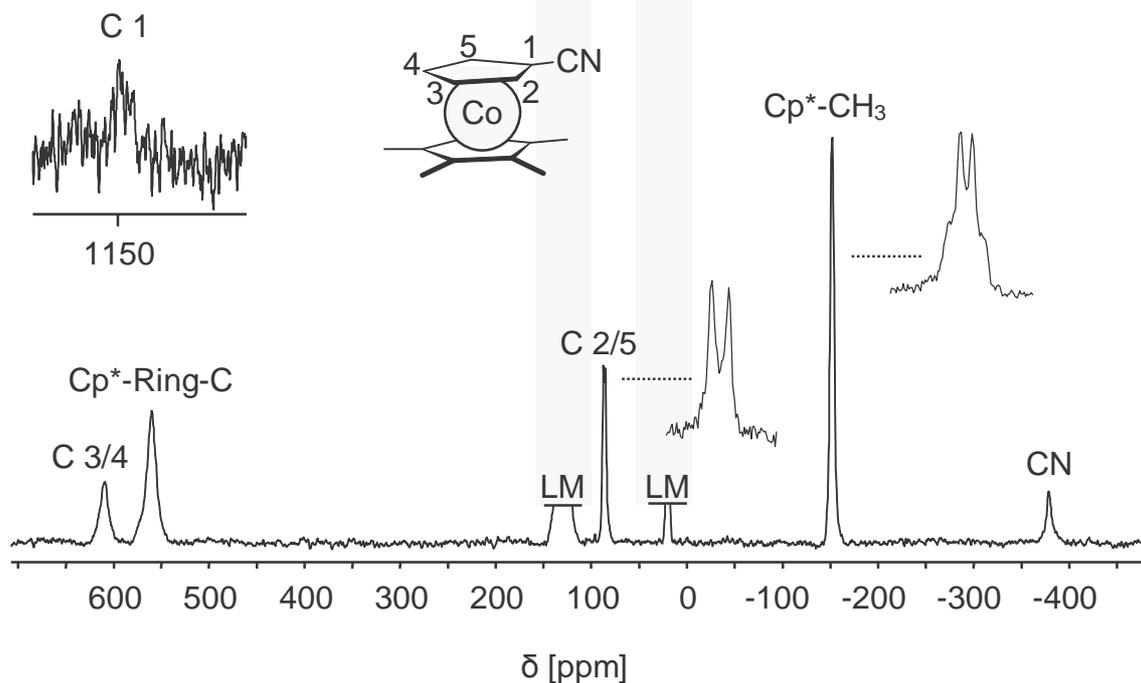


Abb. 3.48: ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** in Toluol- d_8 (75,47 MHz; 327,2 K); Daten siehe Anhang, Tabelle Q

In Tabelle 3.8 sind alle ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **15** aufgeführt.

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **15**

| | δ^{exp} [ppm] | $\delta_{298}^{\text{para}}$ [ppm] ¹ | $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] |
|---------------------|-----------------------------|---|------------------------|
| Cp*-CH ₃ | 37,3 | 35,6 | 90 |
| H 2/5 | -2,3 | -6,8 | 100 |
| H 3/4 | -36,3 | -40,1 | 140 |
| Cp*-Ring-C | 560,2 | 525,2 | 820 |
| Cp*-CH ₃ | -152,2 | -178,3 | 370 |
| C1 | 1155,0 | 1099,8 | -- ² |
| C 2/5 | 85,7 | 12,7 | 150 |
| C 3/4 | 609,3 | 587,6 | 790 |
| CN | -378,3 | -546,5 | 430 |

¹ Diamagnetischer Standard: siehe ^{13}C -NMR-Daten von **14** (Kap. 4.4.8); Fe(CpCN)(Cp*) (**14**)
 $\delta(^1\text{H}) = 1,62$ (Cp*-CH₃); 3,54 (H 2-5) ppm

² Halbwertsbreite aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht bestimmt

In der ^{13}C -NMR-Temperaturreihe (Abb. 3.49) fehlt das Signal für C 1, da das Signal/Rausch-Verhältnis zu niedrig war, um bei allen Temperaturen eindeutige Signale definieren zu können. Die Temperaturskala reicht von 297 – 370 K. Das gemessene Produkt ist auch bei hohen Temperaturen um 100 °C stabil.

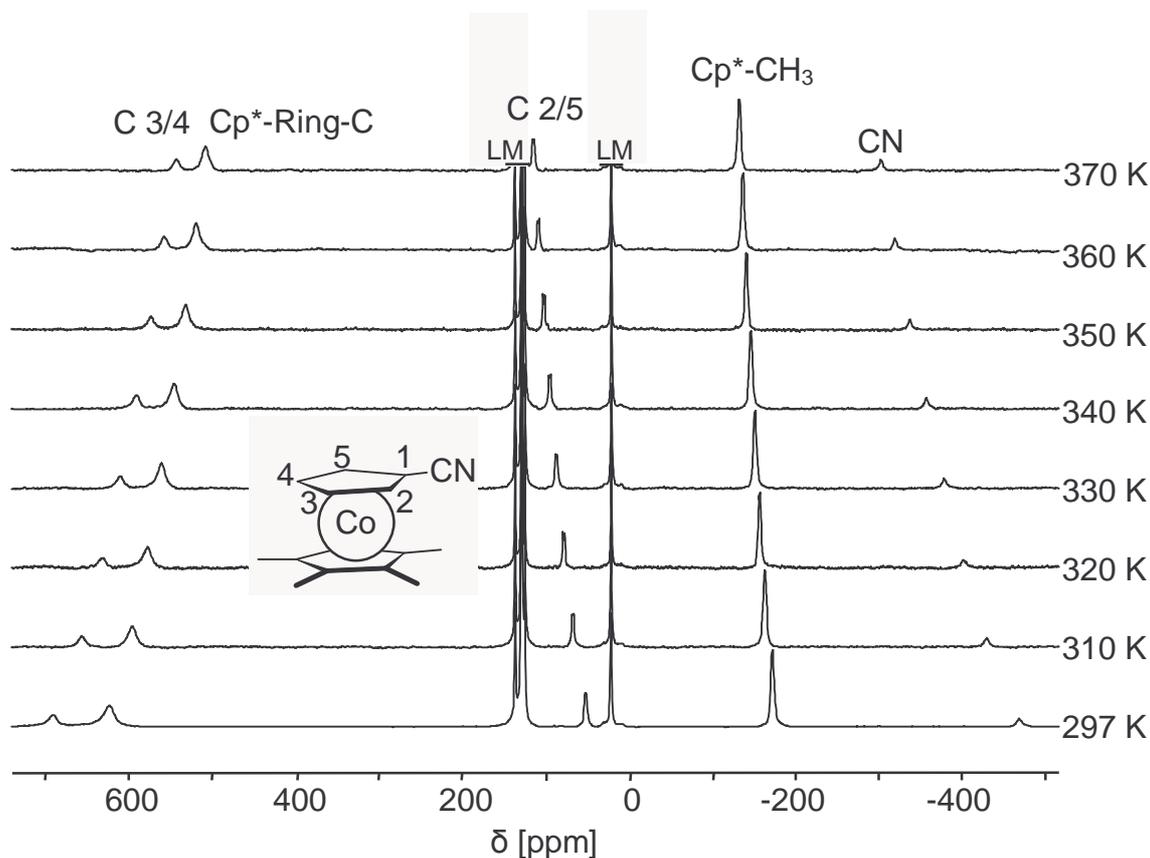


Abb. 3.49: ^{13}C -NMR-Temperaturreihe von **15** in Toluol-d_8 zwischen 297 K und 370 K; Daten siehe Anhang, Tabelle Q

Zum Vergleich mit einer donorsubstituierten Cobaltocen-Spezies sind in Abbildung 3.50 die Abhängigkeiten der reduzierten Verschiebungen ϑ_T von der Temperatur für **15** und für das 1,1'-dimethylierte Cobaltocen aufgetragen. Der Unterschied zwischen einem donor- und einem akzeptorsubstituierten Cobaltocen liegt hauptsächlich darin, dass die beiden Molekülorbitale, welche das ungepaarte Elektron beinhalten und somit für die paramagnetische Verschiebung verantwortlich sind, vertauscht sind. Während durch die Cyanosubstitution das π_s -Orbital energetisch tiefer liegt, ändert sich im Fall des dimethylsubstituierten Cobaltocens die energetische Reihenfolge der beiden antibindenden e^*_{1g} -Orbitale. Folglich wird das asymmetrische π_a -Orbital einfach besetzt. Daraus resultiert die größte Tieffeldverschiebung für das Signal von C 2'/5' aufgrund der größten Spindichte und eine kleinere Verschiebung

ebenfalls hin zu tiefem Feld für C 3'/4'. Für beide Verbindungen gilt jedoch ein vom Curie-Gesetz abweichendes Temperaturverhalten.

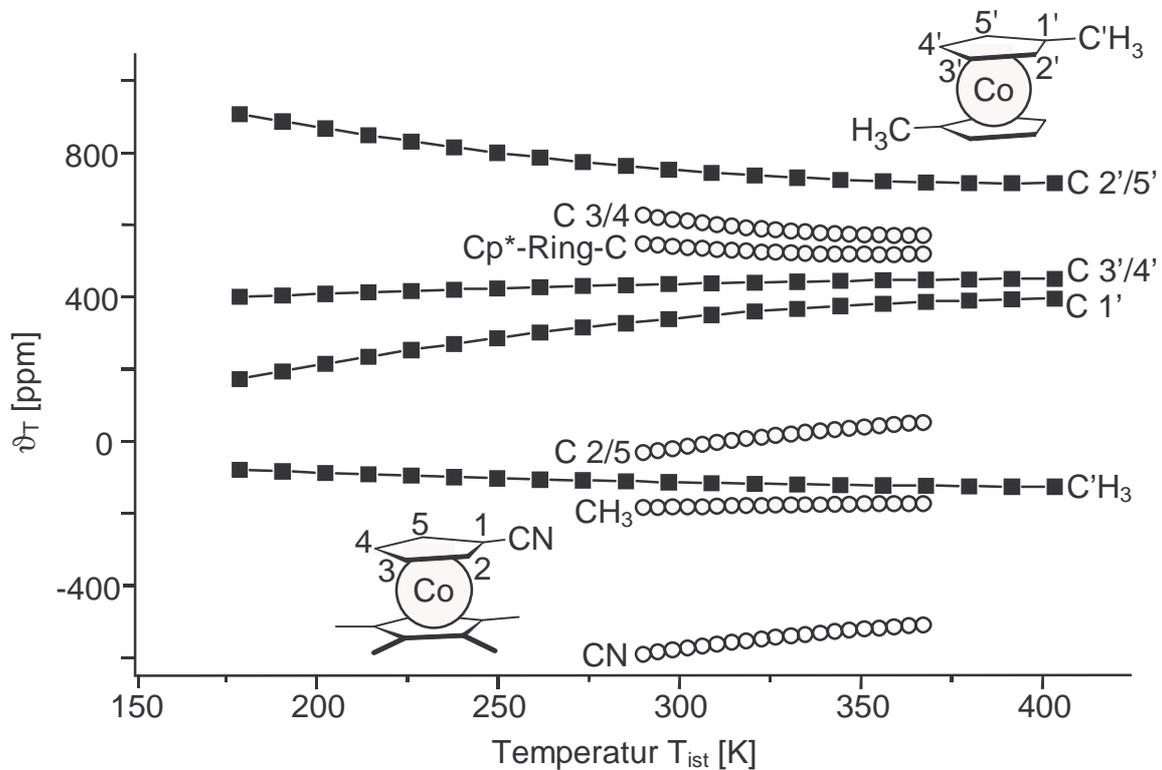


Abb. 3.50: Auftragung der reduzierten ^{13}C -NMR-Verschiebungen ϑ_T gegen T von **15** (○) und $\text{Co}(\text{CpMe})_2$ (■)^[140]

Betrachtet man zunächst qualitativ die e^*_{1g} -Orbitalaufspaltung des methylsubstituierten Cp-Liganden (Abb. 3.51), so lassen sich die Abweichungen vom Curie-Verhalten folgendermaßen erklären. Mit steigender Temperatur wird zunehmend das energetisch höher liegende MO besetzt. Auf dem Ring-C-Atom C 1 steigt folglich die positive Spindichte und somit die paramagnetische Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals. Dies äußert sich in der Auftragung von ϑ_T gegen T_{ist} in einer positiven Steigung. Der gleiche Fall gilt für C 3/4, dessen Spindichte jedoch in geringerem Maße als die auf C 1 zunimmt, da die Differenz der Orbitalkoeffizienten in den beiden Orbitalen kleiner ist. Die negative Steigung für C 2/5 kann dementsprechend durch eine Abnahme der Spindichte bei Anregung zum höher liegenden π_s -Orbital im Fall einer Temperaturerhöhung belegt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Methyl-C-Atoms folgt annähernd dem Curie-Gesetz.

Da, wie erwähnt, für das cyanosubstituierte Cyclopentadienyl-System die energetische Reihenfolge der MOs umgekehrt ist, lassen sich analog die positive Steigung für C 2/5 durch

eine Zunahme und die negative Steigung für C 3/4 durch eine Abnahme der Spindichte bei thermischer Anregung erklären.

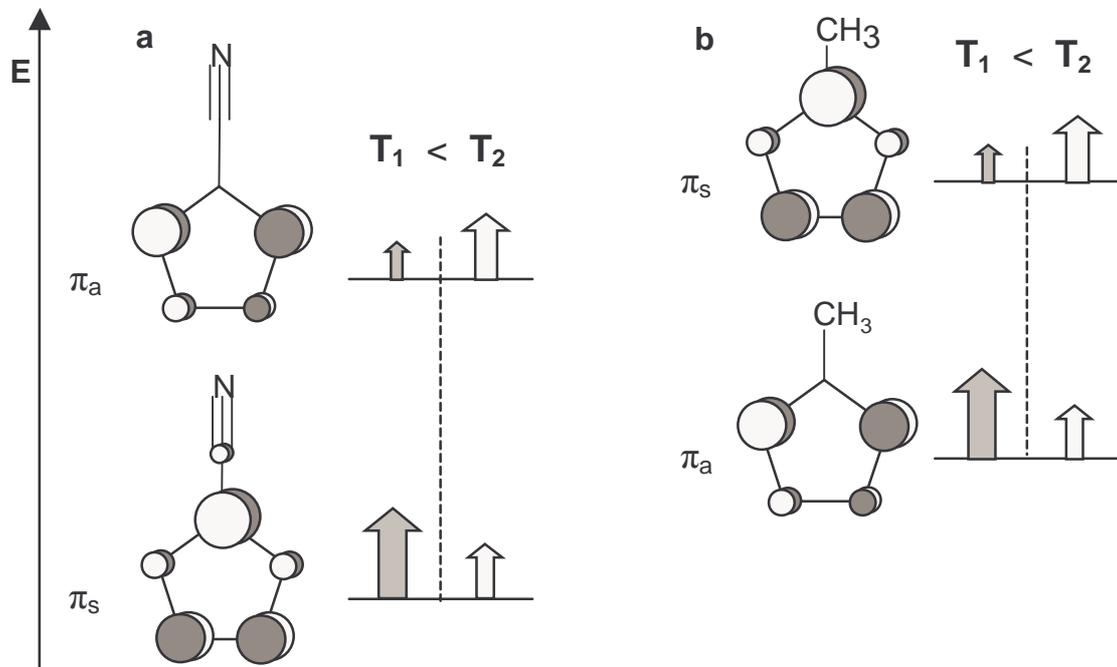


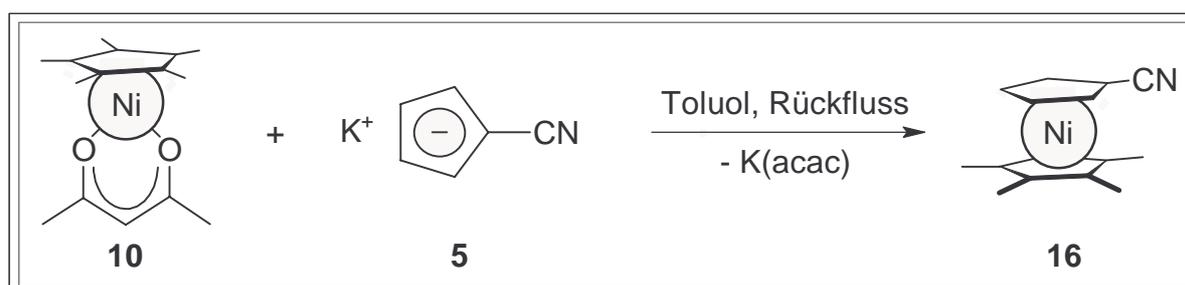
Abb. 3.51: Qualitative Energieaufspaltung der e^*_{1g} -Ligandorbitale im Fall einer Cyano- (a) und einer Methylsubstitution (b) bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von C 1 ist in Abbildung 3.48 aufgrund der ungenügenden S/N-Verhältnisses in den ^{13}C -NMR-Spektren nicht aufgetragen. Die Steigung wäre jedoch angesichts der drastischen Abnahme der Spindichte bei steigender Temperatur als deutlich positiv zu erwarten. Gestützt wird diese These durch eine Abnahme der Hochfeldverschiebung des Cyano-C-Atoms, da die geringe σ -Polarisierung auf eine Reduzierung der Spindichte auf C 1 schließen lässt. Dies äußert sich in der positiven Steigung der CN-Kurve in Abbildung 3.50.

3.3.3 Synthese und Eigenschaften des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylnickelocens (**16**)

3.3.3.1 Synthese von **16**

Die Synthese verläuft analog zur entsprechenden Cobaltocen-Darstellung aus dem Acetylacetonato-Cp*-Halbsandwich-Komplex (**10**) durch Umsetzung mit Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**) (Schema 3.9).



Schema 3.9: Synthese von **16** aus dem Nickelhalbsandwich-Komplex **10** und K(CpCN) (**5**)

Um die Umsetzung vollständig durchzuführen, muss die Suspension zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt werden. Der Unterschied zur Cobaltocen-Synthese besteht darin, dass wie bereits im Fall des dicyanosubstituierten Nickelocens (**13**) bei höherer Temperatur ein Ligandaustausch stattfindet. Als Folge zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nach Abschluss der Reaktion eine Mischung aus Decamethylnickelocen und **16** nahezu im Verhältnis 1:1. Die Isolation des Produkts wird durch eine säulenchromatographische Trennung (Al_2O_3 als stationäre und Et_2O als mobile Phase, siehe Kap. 4.2.1) erreicht, wobei das permethylierte Nickelocen wie erwartet als erste Fraktion aufgefangen wird. Das erwünschte Produkt erscheint als zweite Fraktion in Form einer lindgrünen Lösung. Nach einer wiederholten chromatographischen Reinigung unter gleichen Bedingungen kann das Produkt in 97 %iger Reinheit isoliert werden. Die Gesamtausbeute sinkt auf ca. 6 % d. Th. bez. auf **10**.

3.3.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von **16**

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale basiert auf den Daten des 1,1'-Dicyano-nickelocens (**13**) und des Decamethylnickelocens.

3.3.3.2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.52) findet man das Signal der Methylprotonen bei 250,3 ppm. Analog zu den Verschiebungen für die dicyanosubstituierte Spezies (**13**) erscheinen die erwarteten zwei Signale für H 2/5 und H 3/4 bei -146,0 und -161,7 ppm. Die beiden Ringprotonensignale erscheinen in einem Abstand von 15,7 ppm. Die Aufspaltung ist somit um ca. 7 ppm geringer als im dicyanosubstituierten Nickelocen. Dieser Wert entspricht angesichts der um 54,5 ppm geringeren, gemittelten Verschiebung der beiden Signale H 2/5 und H 3/4 in **13** und **16** den Erwartungen. Diese geringeren Verschiebungen der beiden Protonensignale weisen auf eine verminderte positive Spindichte auf den Ring-C-Atomen hin. Der Grund könnte in einer Abstandsvergrößerung zwischen dem Metallzentrum und dem Cyanocyclopentadienyl-Liganden liegen, welche durch den sterisch anspruchsvollen Cp^* -Liganden verursacht wird. Also Folge könnte weniger positiver Spin vom Metall auf den Cyanocyclopentadienyl-Liganden gelangen, woraus geringere paramagnetische Verschiebungen resultieren würden.

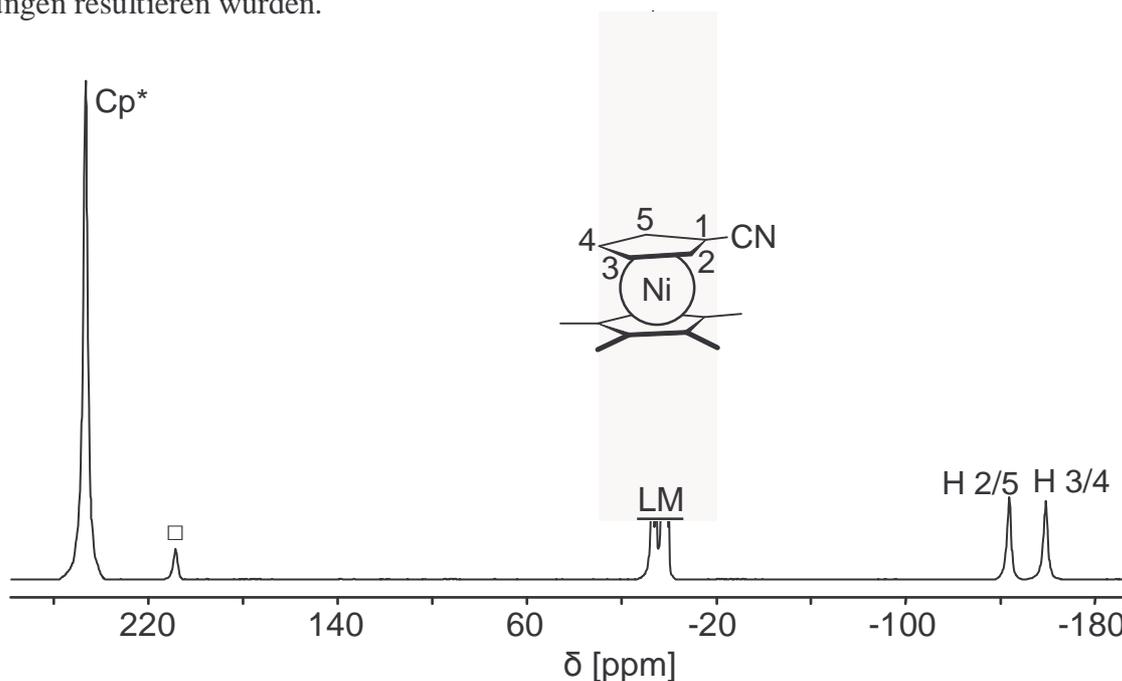


Abb. 3.52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** in Toluol- d_8 (300,13 MHz; 335,2 K) nach zweifacher Chromatographie; \square = Verunreinigung an NiCp^*_2 ; Daten siehe Anhang, Tabelle R

Der kleine Peak bei 208,5 ppm kann einer 3%igen Restverunreinigung an Decamethylnickelocen zugeordnet werden. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen ϑ_T , so wird, wie schon im Fall der analogen dicyanosubstituierten Spezies (**13**), vollständiges Curie-Verhalten erkennbar. Abbildung 3.53 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Temperaturreihe von **16** in einem Bereich von 305-340 K.

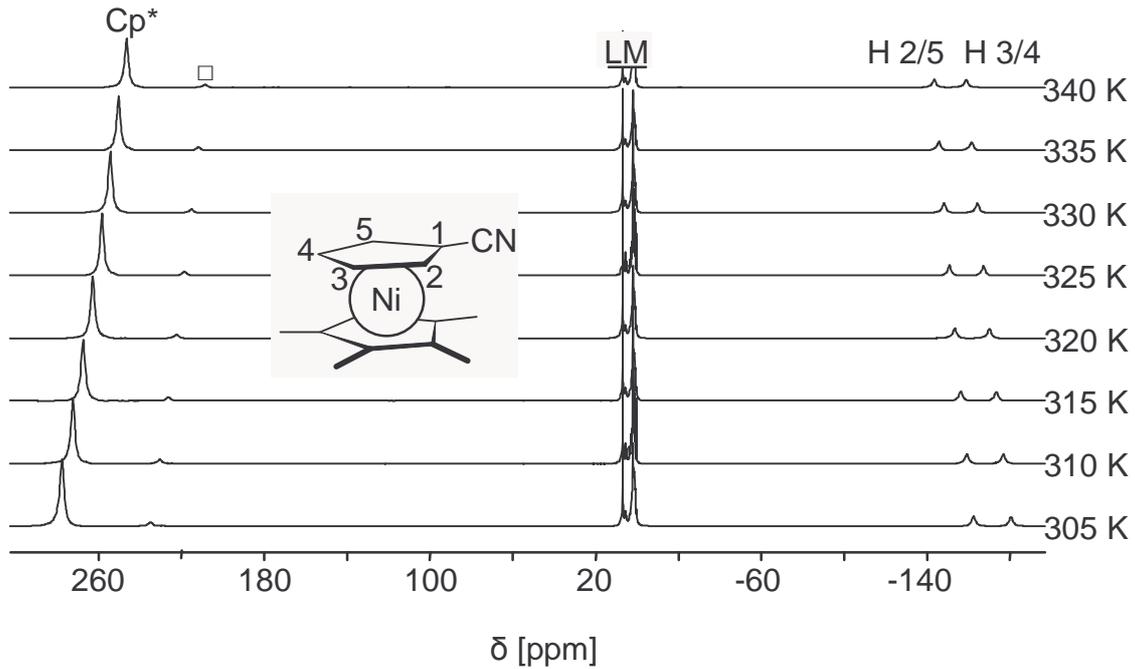


Abb. 3.53: ^1H -NMR-Temperaturreihe von **16** in Toluol- d_8 zwischen 305 K und 340 K; \square = Verunreinigung an NiCp^*_2 ; Daten siehe Anhang, Tabelle R

In Abbildung 3.54 sind die ^1H -NMR-Temperaturabhängigkeiten der reduzierten Verschiebungen ϑ_T von **16** dargestellt. Die paramagnetischen Verschiebungen stimmen exakt mit dem Curie-Gesetz überein.

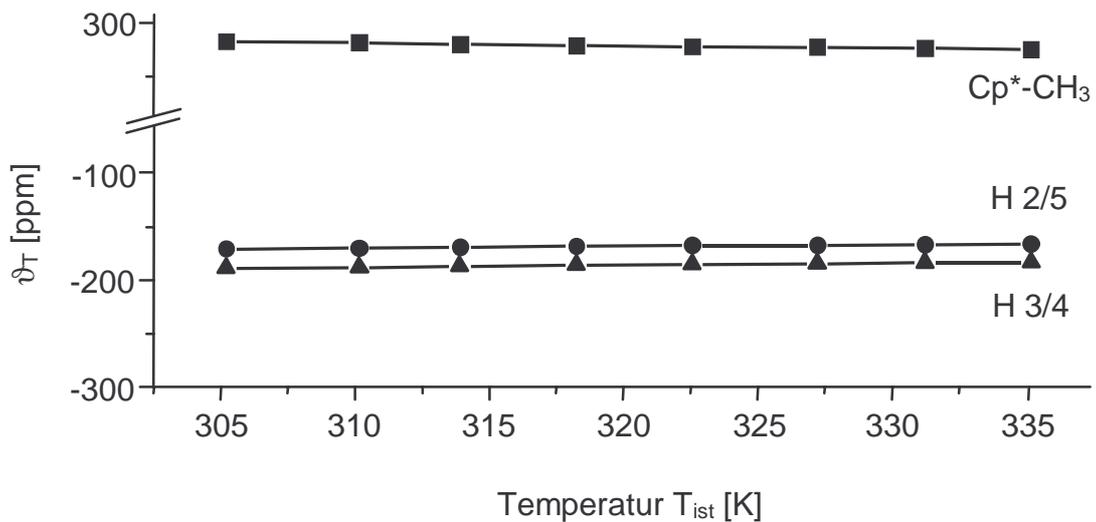


Abb. 3.54: Auftragung der reduzierten ^1H -NMR-Verschiebungen ϑ_T gegen T_{ist} von **16** in Toluol- d_8

3.3.3.2.2 ^{13}C -NMR-Spektrum von **16**

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt auf der Hochfeldseite das Signal für die 15 Methylprotonen bei $-800,3$ ppm und für das Cyano-C-Atom bei $-904,2$ ppm. Sämtliche Signale der Ring-C-Atome, sowohl des Cp*- als auch des CpCN-Liganden, erwartet man aufgrund der positiven Spindichte weit tieffeldverschoben, wobei C 1 wiederum die größte paramagnetische Verschiebung aufweisen sollte. In Abb. 3.55 findet man drei breite Signale bei $1245,9$ ppm, $1317,8$ ppm und $1540,1$ ppm, welche analog zum dicyanosubstituierten Nickelocen (**13**) C 2/5, C 3/4 und C 1 zugeordnet werden können. Das bei ca. 1600 ppm erwartete Signal für die Ring-C-Atome des Cp*-Liganden kann jedoch nicht gefunden werden. Der Grund hierfür liegt in der geringen Konzentration der NMR-Probe.

Bei einer Verschiebung von $-649,8$ ppm erscheint das Signal für die Methylgruppen der NiCp*₂-Verunreinigung.

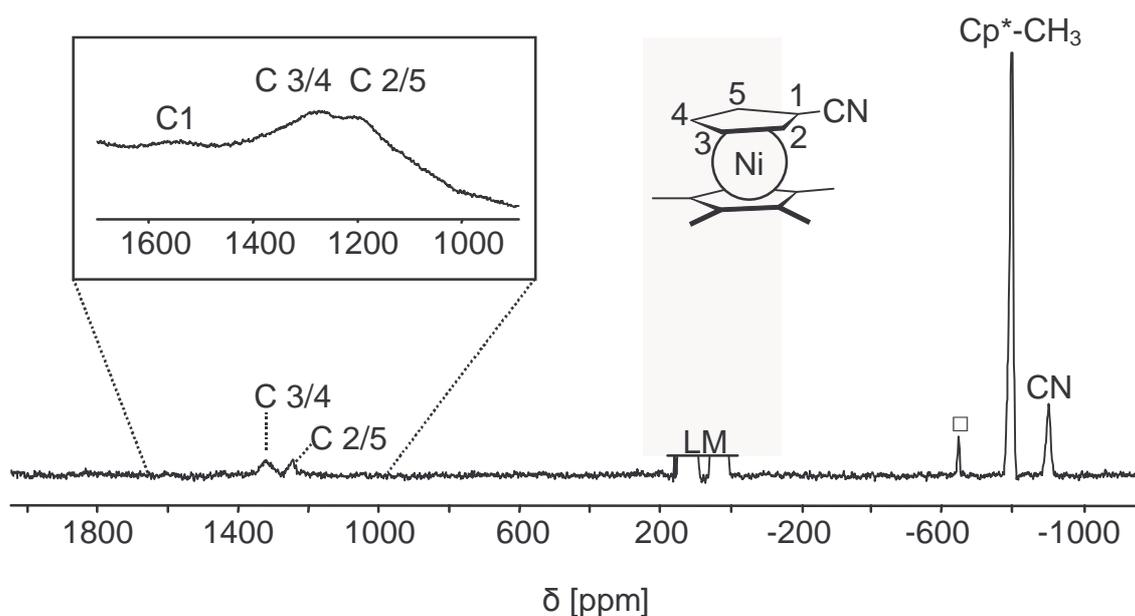


Abb. 3.55: ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** in Toluol- h_8 (75,47 MHz, 293,8 K); □ = Verunreinigung an NiCp*₂; Daten siehe Anhang, Tabelle S

Tabelle 3.9 fasst alle ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **16** zusammen.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **16**

| | δ^{exp} [ppm] | $\delta_{298}^{\text{para}}$ [ppm] ¹ | $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] |
|---------------------------------|-----------------------------|---|------------------------|
| Cp*-CH ₃ | 250,3 | 276,4 | 640 |
| H 2/5 | -146,0 | -166,2 | 570 |
| H 3/4 | -161,7 | -183,4 | 590 |
| Cp*-Ring-C | -- | -- | -- |
| Cp*-C _{CH₃} | -800,3 | -798,7 | 370 |
| C 1 | 1540,1 | 1463,7 | -- ² |
| C 2/5 | 1245,9 | 1174,8 | -- ² |
| C 3/4 | 1317,8 | 1226,2 | -- ² |
| CN | -904,2 | -1008,8 | 430 |

¹ Diamagnetischer Standard: siehe NMR-Daten von **16** (Kap. 4.4.8); Fe(CpCN)(Cp*) (**14**)
 $\delta(^1\text{H}) = 1,62$ (Cp*-CH₃); 3,54 (H 2-5) ppm

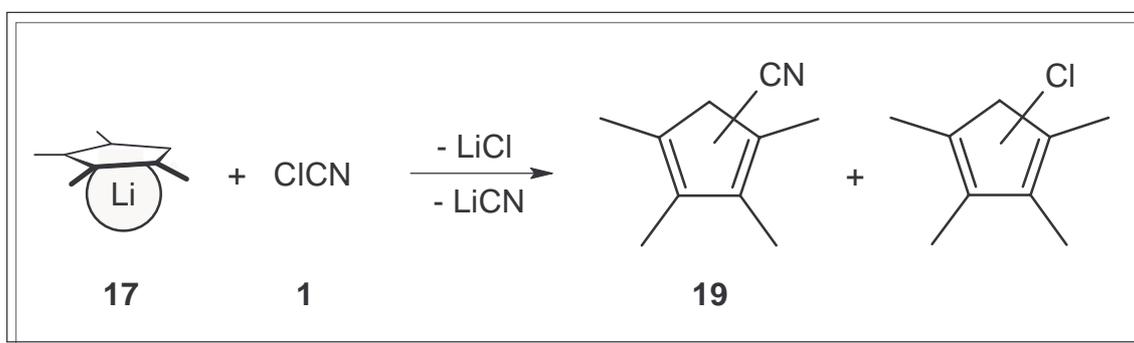
² Halbwertsbreite aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht bestimmt

3.4 Synthese und Eigenschaften von Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid (20)

Der Entschluss, den vierfach methylierten 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden zu synthetisieren, basierte auf den folgenden Erwartungen. Einerseits sollte durch die vier Methylgruppen eine deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gewährleistet sein und andererseits der stark elektronenziehende Effekt der Cyanogruppe durch den +I-Effekt der Methylgruppen größtenteils kompensiert werden. Als Folge sollte sich das redoxchemische Verhalten der Komplexe im Vergleich zu den unmethylierten Metallocenen deutlich ändern. Die entsprechenden elektrochemischen Eigenschaften werden in Kapitel 3.6 eingehend erläutert.

3.4.1 Synthesewege zu 20

Analog zur Synthese des unmethylierten Cyanocyclopentadiens (4) sollte die Umsetzung eines Tetramethylcyclopentadienyl-Alkalimetall-Salzes mit Chlorcyan (1) das gewünschte Cyclopentadien-Derivat liefern, welches abschließend durch *n*-BuLi oder *n*-Bu₂Mg zum Ligandsalz deprotoniert werden sollte. Während im Arbeitskreis von A. Togni eine Reaktion von Lithiumtetramethylcyclopentadienid (17) mit CO₂ zur 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl-1-carbonsäure in einer Ausbeute von 67% durchgeführt werden konnte,^[27] führte in dieser Arbeit die Umsetzung von (17) mit ClCN (1) bei -78 °C zu einer Mischung aus sechs verschiedenen Isomeren, wobei mittels GC/MS vier Produkte als chlorierte (Gesamtanteil 59%) und zwei als cyanosubstituierte Spezies (19) (Gesamtanteil 41%) identifiziert wurden (Schema 3.10). Tabelle 3.10 zeigt das Ergebnis der GC/MS-Analyse.

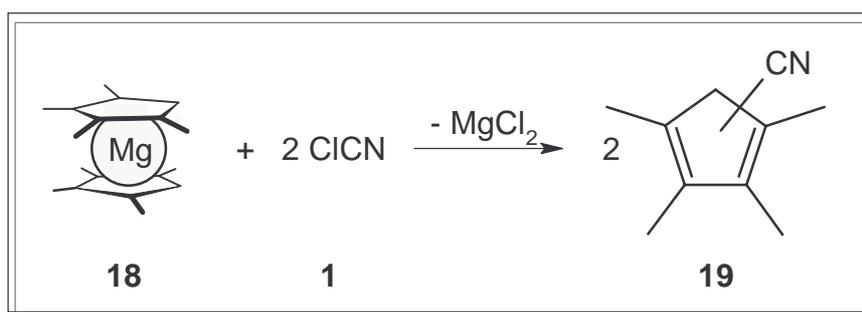


Schema 3.10: Umsetzung von Lithiumtetramethylcyclopentadienid (17) mit ClCN (1)

Tabelle 3.10: GC/MS des Produktgemischs aus Chloro- und Cyanotetramethylcyclopentadien-Derivaten (**19**)

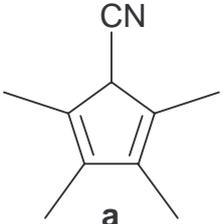
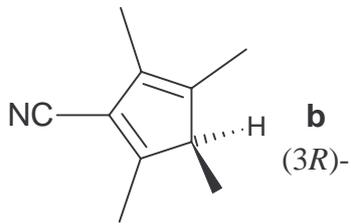
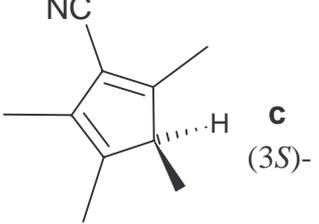
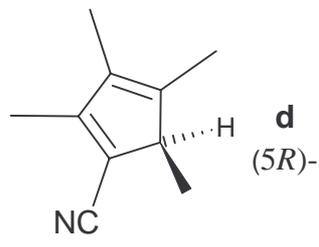
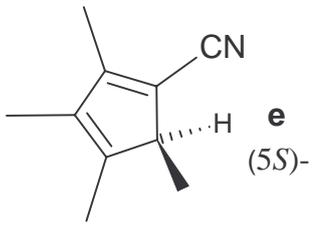
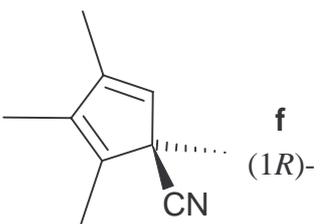
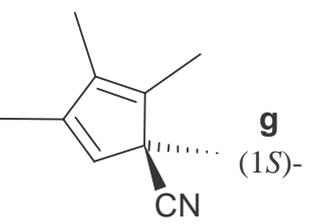
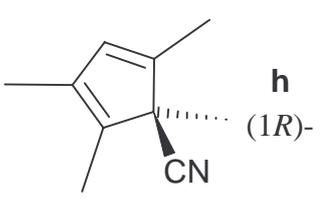
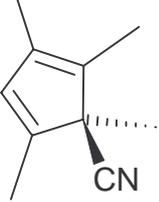
| Retentionszeit [min] | Anteil [%] | m/z | Substituent |
|----------------------|------------|-----|-------------|
| 12,579 | 9,0 | 156 | Cl |
| 12,760 | 6,0 | 156 | Cl |
| 12,973 | 31,3 | 156 | Cl |
| 13,130 | 18,8 | 147 | CN |
| 13,345 | 12,4 | 156 | Cl |
| 13,494 | 22,4 | 147 | CN |

Von einer zusätzlichen Analyse der Isomerstrukturen wurde abgesehen. Hingegen führt die analoge Reaktion der alternativen Ausgangsverbindung Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-magnesium (**18**) mit ClCN (**1**) ausschließlich zum Cyanocyclopentadien-Derivat, welches wiederum als Isomerengemisch vorliegt (Schema 3.11).

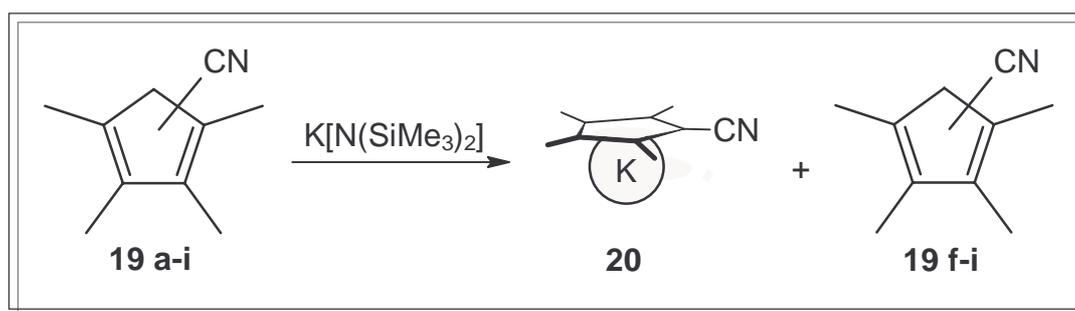
**Schema 3.11:** Alternativer Syntheseweg zum Isomerengemisch **19**

Dabei setzt sich die Hauptfraktion der Destillation aus einem Hauptanteil mit ca. 80-85%, zwei weiteren Nebenprodukten mit 11-15% und 2-5% und zusätzlichen Isomeren mit < 1% zusammen. In Tabelle 3.11 sind die möglichen Isomere des Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiens (**19**) aufgeführt, wobei man grundsätzlich zwei verschiedene Kategorien unterscheiden kann. Eine Gruppe besteht dabei aus der Isomerengruppe (**19a-e**), bei welcher die Cyanogruppe am einzigen unmethylierten Ringkohlenstoff sitzt und somit eine Deprotonierung zum gewünschten 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid (**20**) möglich ist. Bei der zweiten Gruppe (**19f-i**) ist eine Deprotonierung zum aromatischen Cyclopentadienyl-Derivat nicht möglich, da bei der Umsetzung mit ClCN (**1**) ein quartärer sp^3 -Kohlenstoff entsteht. In diesem Fall wäre eine 1,2- oder 1,3-Umlagerung nötig, um zum gewünschten Produkt zu gelangen.

Tabelle 3.11: Isomere des Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiens (**19**),
(a-e): zum 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid deprotonierbar;
(f-i): nicht deprotonierbar

| | |
|---|---|
|  <p>a</p> <p>1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien</p> | |
|  <p>b (3<i>R</i>)-</p> |  <p>c (3<i>S</i>)-</p> |
| <p>1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-1,4-dien</p> | |
|  <p>d (5<i>R</i>)-</p> |  <p>e (5<i>S</i>)-</p> |
| <p>1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-1,3-dien</p> | |
|  <p>f (1<i>R</i>)-</p> |  <p>g (1<i>S</i>)-</p> |
| <p>1-Cyano-1,2,3,4-tetramethylcyclopenta-2,4-dien</p> | |
|  <p>h (1<i>R</i>)-</p> |  <p>i</p> |
| <p>1-Cyano-1,2,3,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien</p> | |

Aufgrund der vier Methylgruppen erwartet man eine geringere C-H-Acidität der Cyclopentadiene **19a-e**, verglichen mit der unmethylierten Spezies. Folglich wird für die Deprotonierung eine starke Base wie Bis(trimethylsilyl)kaliumamid ausgewählt. Die Reaktion wird in einem Temperaturbereich von $-78 - 0$ °C in Ether durchgeführt, wobei bei -40 °C **20** als feiner rosafarbener Niederschlag in einer Ausbeute von unter 5% (bez. auf das gesamte Isomerengemisch **19a-i**) entsteht (Schema 3.12). Das Produkt wird bei -40 °C von der Lösung abgetrennt und mit Diethylether gewaschen. Die übrige Lösung wird oberhalb von -20 °C langsam dunkelbraun, und es entsteht ein brauner Niederschlag, der verworfen wird. Das Produkt entzündet sich an Luft und kann daher nur unter Schutzgas gehandhabt werden. Angesichts der geringen Ausbeute und der hohen Empfindlichkeit wurde **20** mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (DMSO- d_6) identifiziert (NMR-Daten siehe Kap. 4.4.12) und direkt weiter zum Ferrocen-Derivat **21** (siehe Kap. 3.5) umgesetzt.



Schema 3.12: Deprotonierung des Isomerengemischs **19** zu **20**

3.4.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen des Isomerengemischs **19**

Von wesentlicher Bedeutung für die Synthese war die Identifizierung des Konstitutionsisomers, welches gemäß GC/MS mit über 80% den Hauptanteil der Gesamtausbeute darstellt. Die geringe Ausbeute von 4,7% an **20** lässt bereits vermuten, dass es sich bei dem Hauptprodukt um ein olefinisches Isomer (**19f-i**) handelt, welches nicht zum gewünschten Produkt deprotoniert wird.

Einen wichtigen Anhaltspunkt liefern die olefinischen Ringprotonen, welche im ^1H -NMR-Spektrum im charakteristischen Bereich um 6,0 ppm erwartet werden. Abbildung 3.56 zeigt ein ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum der cyanosubstituierten Produkte (**19**), gemäß Schema

3.11), welches Aufschluss darüber gibt, ob das Hauptprodukt zur olefinischen oder zur deprotonierbaren Kategorie gehört.

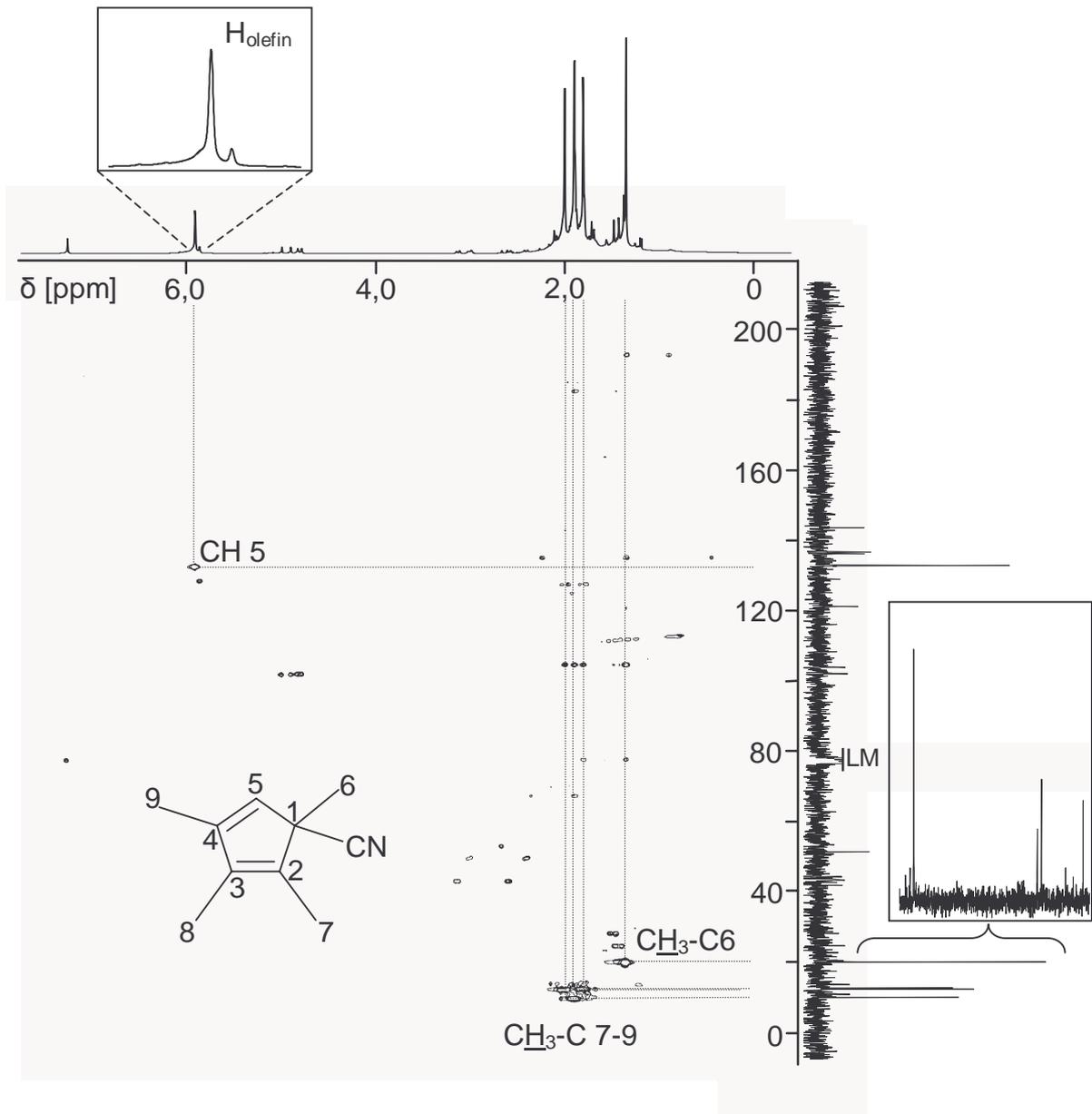


Abb. 3.56: ^1H - ^{13}C -HMOC-NMR-Spektrum des Isomerengemischs **19** in CDCl_3

In Abbildung 3.56 ist stellvertretend das 1-Cyano-1,2,3,4-tetramethylcyclopenta-2,4-dien zum Zweck der Signalzuordnung dargestellt. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen jeweils einen sehr dominanten Satz korrelierender ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale, was das Ergebnis der GC/MS-Analyse mit einem Hauptprodukt von über 80% bestätigt. Das Interesse gilt zunächst den Isomeren **19 a-e**, welche im ^1H -NMR-Spektrum Signale allylischer Protonen bei 2,4 – 2,8 ppm zeigen sollten. Man findet jedoch in diesem Bereich nur sehr kleine Signale. Hingegen erkennt bei 5,84 ppm und 5,89 ppm zwei Signale im

Intensitätsverhältnis von ca. 1:10, welche eindeutig olefinischen Ring-Protonen zugeordnet werden können. Die Korrelation des großen Signals bei 5,89 ppm mit dem Ring-C-Signal bei 132,8 ppm und die Kopplungen der Methylprotonen mit den jeweiligen Methyl-C-Atomen beweisen, dass es sich bei dem Hauptprodukt entweder um die Isomere **19 f/g** oder **19 h/i** handelt, wobei anhand dieses Korrelationspektrums nicht bewiesen werden kann, welches der beiden Isomere den Hauptanteil ausmacht. Des Weiteren erscheint eine für quartäre C-Atome in Cyclopentadien-Derivaten typische ^{13}C -Resonanz bei 51,1 ppm. Auf eine weitere Analyse des HMQC-NMR-Spektrums wird verzichtet, da bewiesen ist, dass eines der unerwünschten Derivate **19 f-g** den Hauptanteil des Isomerengemischs bildet.

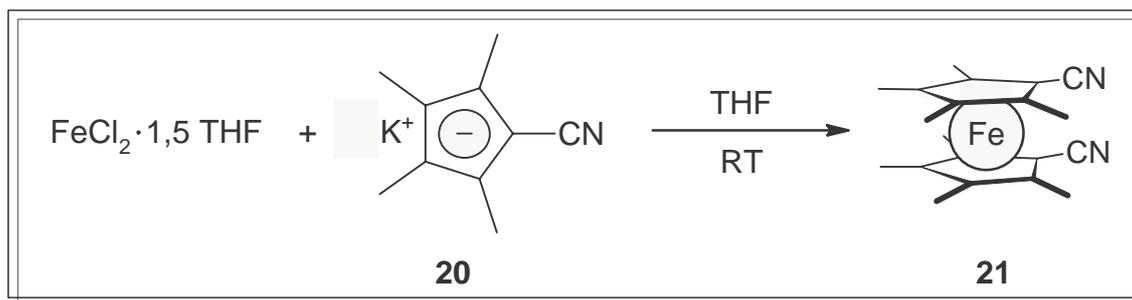
3.5 Synthese und Eigenschaften von

1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen (**21**)

Das octamethylierte 1,1'-Dicyanoferrocen (**21**) ist der einzige Vertreter der dritten Gruppe von cyanosubstituierten Metallocenen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Während die Komplexe der ersten Gruppe keine Methylsubstituenten tragen (Kap. 3.2) und die Verbindungen der zweiten Gruppe einen unmethylierten, cyanosubstituierten und einen permethylierten Liganden (Kap. 3.3) aufweisen, befinden sich beim Ferrocen-Derivat **21** an jedem Cp-Liganden neben der Cyanogruppe vier Methylsubstituenten.

3.5.1 Synthese von **21**

Die Synthese des octamethylierten Ferrocens **21** verläuft analog zur Darstellung des unmethylierten Analogons (**11**, siehe Kap. 3.2.2.1). Dabei werden zwei Äquivalente des Ligandsalzes **20** mit 1,6 Äquivalenten Eisenchlorid-THF-Addukt in THF umgesetzt (Schema 3.13).



Schema 3.13: Synthese von **21** aus dem Eisen(II)chlorid-THF-Addukt und **20**

Die Schwierigkeit besteht darin, dass das tetramethylierte Ligandsalz (**20**) wesentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlicher ist als das unmethylierte Analogon (**5**). Hier liegt einer der Hauptgründe, warum die Ausbeute nur 21,5% beträgt. Trotz der geringen Ausbeute konnten, bis auf eine korrekte Elementaranalyse, die wichtigsten analytischen Methoden erfolgreich durchgeführt werden. Durch Sublimation konnten die Reinheit des Produkts und die Elementaranalyse verbessert werden (siehe Kap. 4.4.14).

Die Löslichkeit des Produkts in unpolaren Lösungsmitteln ist verglichen mit dem unmethylierten Derivat (**11**) erwartungsgemäß sehr gut.

3.5.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von **21**

Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **21** zeigen die erwarteten Signalsätze (Abb. 3.57). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen für die zwei magnetisch verschiedenen Gruppen der Methylprotonen H 7/8 und H 6/9 zwei Singulettts bei 1,41 und 1,58 ppm, wobei die Zuordnung nicht eindeutig ist. Entsprechend sind sowohl die Ring-C- als auch die Methyl-C-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum separiert. Die beiden Methyl-C-Signale C 6/9 und C 7/8 findet man bei 8,3 ppm bzw. 9,3 ppm. Die Ring-C-Signale C 2/5 und C 3/4 liegen mit 83,8 und 84,2 ppm aufgrund der Methylsubstitution um ca. 10 ppm höher verschoben als im Fall des unmethylierten Analogons (**11**). Die Signalpaare C 6/9 - C 7/8 bzw. C 2/5 - C 3/4 sind ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet. Die C 1-Resonanz beträgt 55,8 ppm, während das Signal der Cyanogruppe im erwarteten Bereich bei 118,3 ppm erscheint.

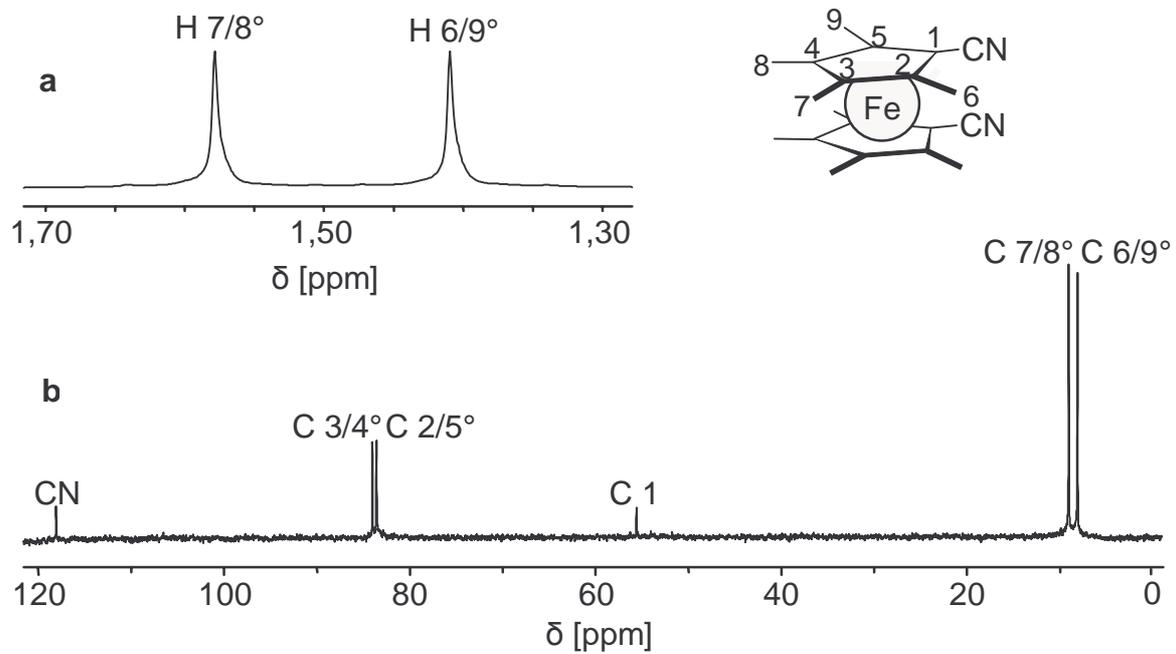


Abb. 3.57: (a) Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **21** (270,04 MHz, C_6D_6), (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21** (67,80 MHz, C_6D_6); $^\circ$ Zuordnung der Signalpaare H 7/8 - H 6/9, C 3/4 - C 2/5 und C 7/8 - C 6/9 nicht gesichert

3.6 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Analysen geben in verschiedener Hinsicht Auskunft über das elektrochemische Verhalten der synthetisierten Metallocene. Dabei ist von großem Interesse, den elektronischen Einfluss der Cyanosubstituenten quantitativ zu erfassen. Cyanocyclopentadienyl-Liganden können als π - und σ -Akzeptoren/Donoren fungieren und somit eine η -Koordination (Abb. 3.58 a) oder eine σ -Bindung über das freie Elektronenpaar der Cyanogruppe (Abb. 3.58 b) an ein Metallzentrum eingehen.

Erkenntnisse über solche σ -Donoreigenschaften sind besonders hinsichtlich der Spinübertragung auf andere Metallzentren von Bedeutung. Der starke $-I$ -Effekt der Cyanogruppe kann dazu führen, dass durch die Cyanosubstitution Elektronenübergänge chemisch und elektrochemisch (siehe Kap. 2.5) irreversibel werden, welche sich im Fall der unsubstituierten oder decamethylsubstituierten Metallocene als reversibel erweisen. Die Aufklärung dieses Verhaltens ist auch in präparativer Hinsicht von großer Bedeutung, beispielsweise bei der Synthese von Charge-Transfer-Salzen nach dem Vorbild $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+[\text{TCNE}]^-$ (siehe Einleitung), da der intermolekulare Elektronenübergang und die resultierende magnetische Wechselwirkung entscheidend vom Oxidationspotential des Metallocen-Derivats abhängen.

Bei allen Messwerten sollte eine Ungenauigkeit von ± 5 mV einbezogen werden.

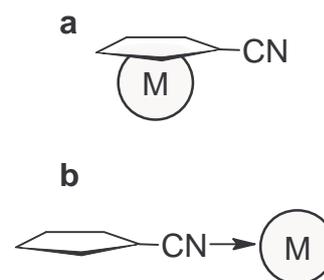


Abb. 3.58: Der Cyanocyclopentadienyl-Ligand **a**: als π - und **b**: als σ -Ligand

3.6.1 Redoxübergänge der Ferrocenderivate **11**, **14** und **21**

3.6.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung von **11**

Die Auswirkung von Substituenten auf das Redoxpotential von Ferrocen ist gut bekannt und dokumentiert.^[141-143] Abbildung 3.59 zeigt einerseits zwei reversible Fe(II/III)- Elektronenübergänge des Decamethyl- und des unsubstituierten Ferrocens, andererseits die stark zu hohem Potential verschobene, irreversible Oxidation von **11**, gemessen in Propionitril bei Raumtemperatur. Die zehn Methylgruppen des Decamethylferrocens bewirken eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um -510 mV relativ zu Ferrocen, wodurch der empirische Wert einer Potentialverschiebung von 50 mV pro Methylgruppe hin zu leichter Oxidierbarkeit bestätigt wird.^[144] Die beiden Cyanogruppen führen zu einer irreversiblen Oxidation mit einem anodischen Spitzenpotential von 795 mV relativ zu Ferrocen. Folglich bewirkt eine

Cyanogruppe eine Potentialverschiebung von annähernd 390 mV relativ zum unsubstituierten Ferrocen. Im Vergleich dazu führen eine Carbonsäure-^[145] oder Acetylgruppe^[146] lediglich zu Potentialerhöhungen um 255 mV bzw. 245 mV. In beiden Fällen verläuft die Oxidation zu den monosubstituierten Ferrocenium-Derivaten völlig reversibel. Über eine Reduktion zur Fe(I)-Spezies der genannten Beispiele wurde nicht berichtet.

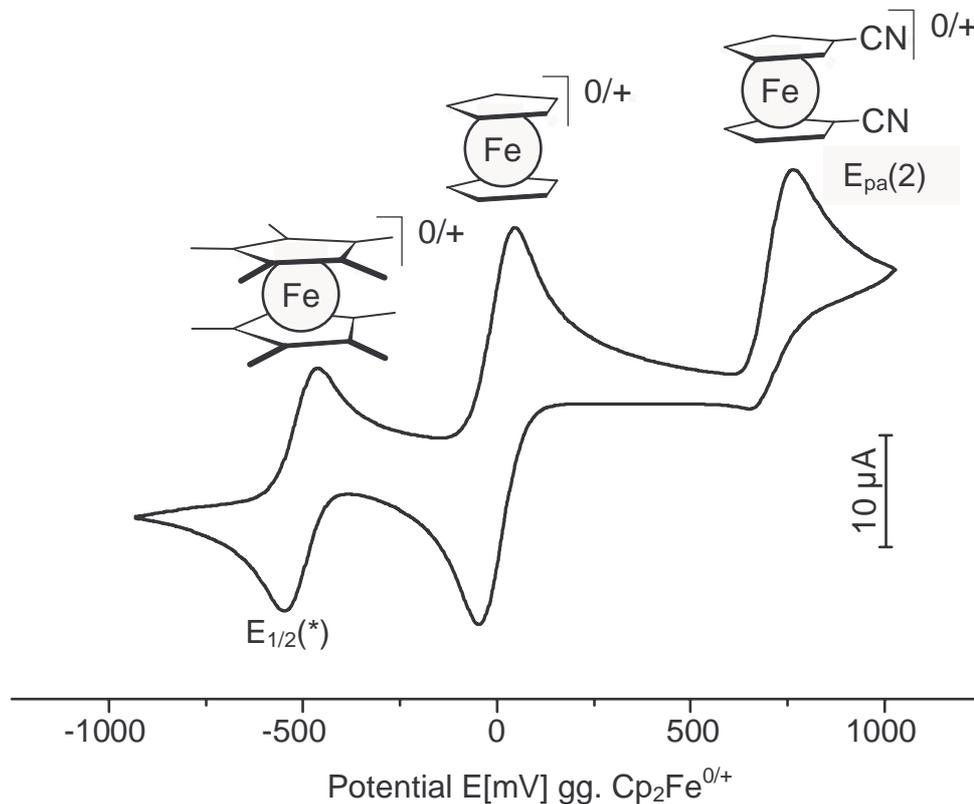


Abb. 3.59: Cyclovoltammogramm von Decamethylferrocen, Ferrocen und **11** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) an einer Platinscheibenelektrode in EtCN mit (TBA)PF₆ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s

Betrachtet man den Redoxübergang von der Oxidationsstufe Fe(II) zu Fe(I) (Abb. 3.60), so erscheint bei einem kathodischen Spitzenpotential von -2584 mV eine irreversible Reduktionswelle. Dies lässt auf eine reduktive Zerstörung des Komplexes schließen. Die Elektronenübergänge unterhalb von -3000 mV resultieren aus der Reduktion des Lösungsmittels. Reduktionswellen des unsubstituierten und des permethylierten Ferrocens waren innerhalb der Potentialgrenzen des Lösungsmittels nicht zu beobachten.

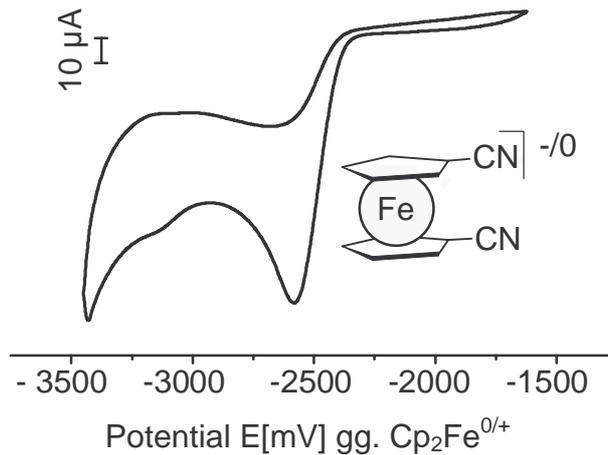


Abb. 3.60: Cyclovoltammogramm von Fe(I) / Fe(II) in **11** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s

Die beiden Redoxübergänge von **11** sind in Abbildung 3.61 zusammengefasst.

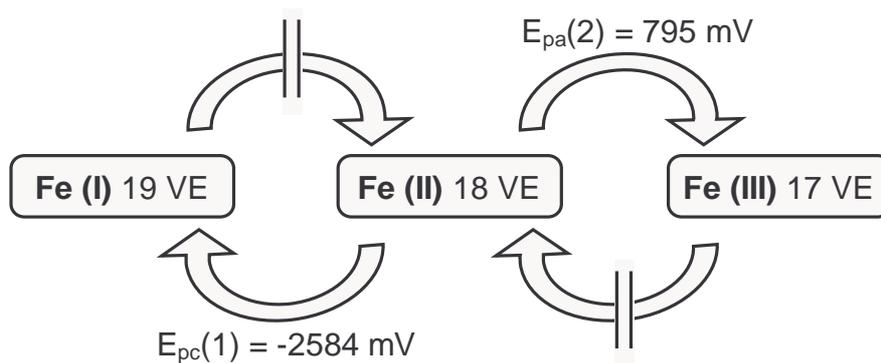


Abb. 3.61: Redoxübergänge des Eisens in **11** gg. $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ in Propionitril bei Raumtemperatur

3.6.1.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von **14**

Trägt das Ferrocen nur eine Cyanogruppe und fünf Methylsubstituenten, so findet der Ladungsübergang von Fe(II) zu Fe(III) reversibel statt (siehe Abb. 3.62), wobei das Halbstufenpotential $E_{1/2}(2)$ bei 79 mV relativ zu $[\text{FeCp}_2]^{0/+}$ liegt und somit der elektronenziehende Effekt einer einzelnen Cyanogruppe durch den Elektronenschub der fünf Methylgruppen annähernd kompensiert wird. Mit $\Delta E_p = 69 \text{ mV}$ und einem Verhältnis $I_{pc}/I_{pa} = 1,05$ ^[76] sind sowohl chemische als auch elektrochemische Reversibilität bewiesen.

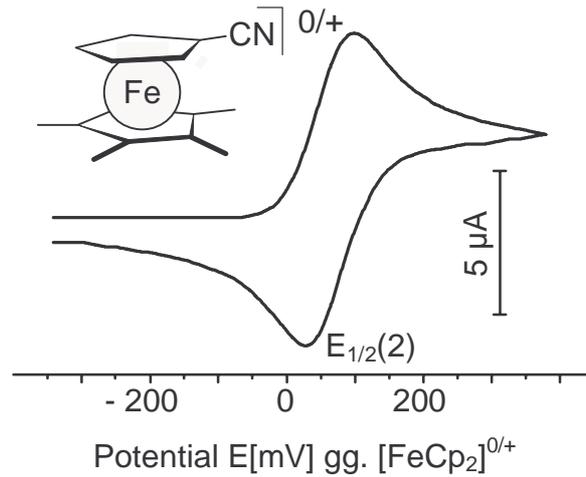


Abb. 3.62: Cyclovoltammogramm von Fe(II)/Fe(III) in **14** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) in EtCN mit (TBA)PF₆ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV/s

In Abb. 3.63 sind die jeweiligen Übergänge von Fe(II) zu Fe(III) dreier verschiedener Ferrocene mit allen möglichen Ligand-Kombinationen erkennbar.

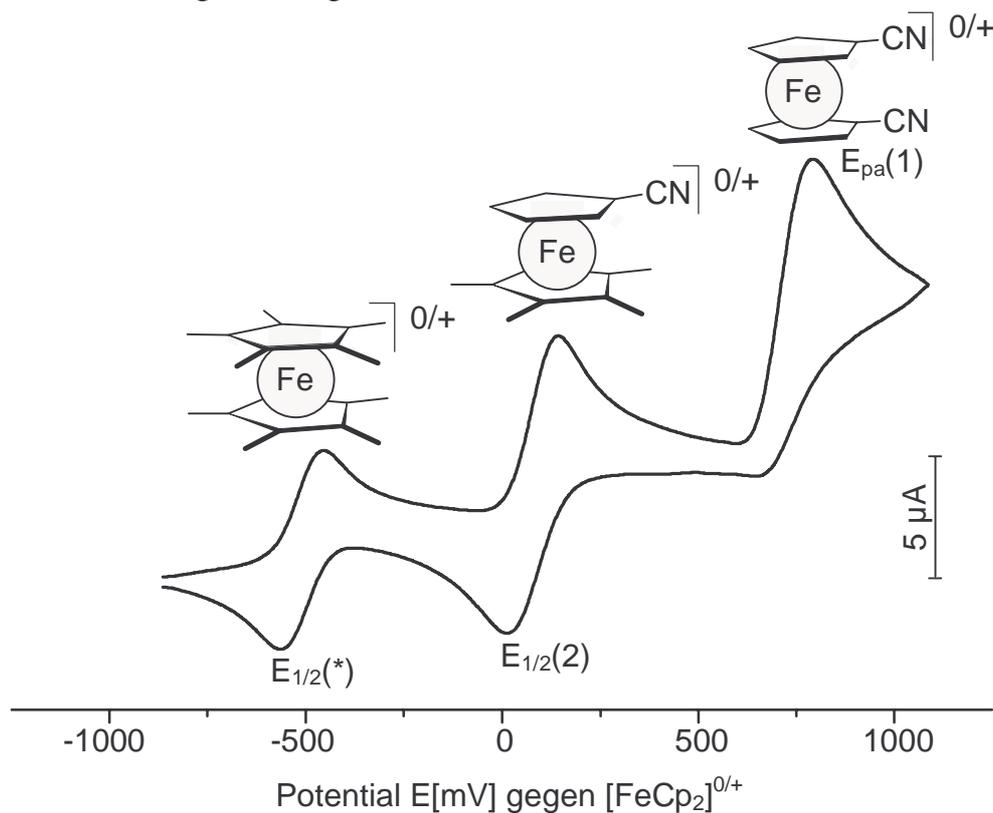


Abb. 3.63: Cyclovoltammogramm von Decamethylferrocen, **14** und **11** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) an einer Platinscheibenelektrode in EtCN mit (TBA)PF₆ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s

Wie im vorherigen Kapitel findet man bei -510 mV einen reversiblen Übergang des Decamethylferrocens, gefolgt vom ebenfalls reversiblen Redoxprozess des Monocyano-pentamethylferrocens (**14**). Das 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) erscheint wiederum mit einer irreversiblen Oxidationswelle bei einem anodischen Potential von 795 mV. Ein reduktiver Übergang zu Fe(I) konnte im Fall des monocyano-substituierten Ferrocens (**14**) innerhalb des lösungsmittelabhängigen Potentialfensters nicht gefunden werden. Abbildung 3.64 zeigt den reversiblen Übergang von Fe(II) zu Fe(III).

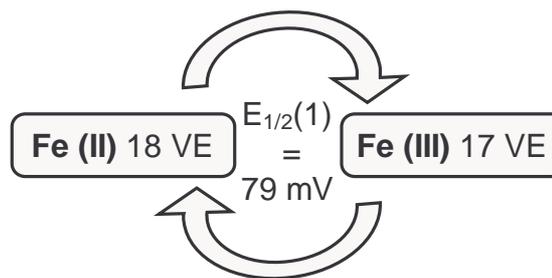


Abb. 3.64: Reversibler Redoxprozess von Fe(II) zu Fe(III) in **14** gg. $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ in EtCN bei Raumtemperatur

3.6.1.3 Cyclovoltametrische Untersuchung von **21**

Wie erwartet, zeigt auch das octamethylierte Dicyanoferrocen (**21**) einen reversiblen Redoxübergang von Fe(II) zu Fe(III) (Abb. 3.65 b).

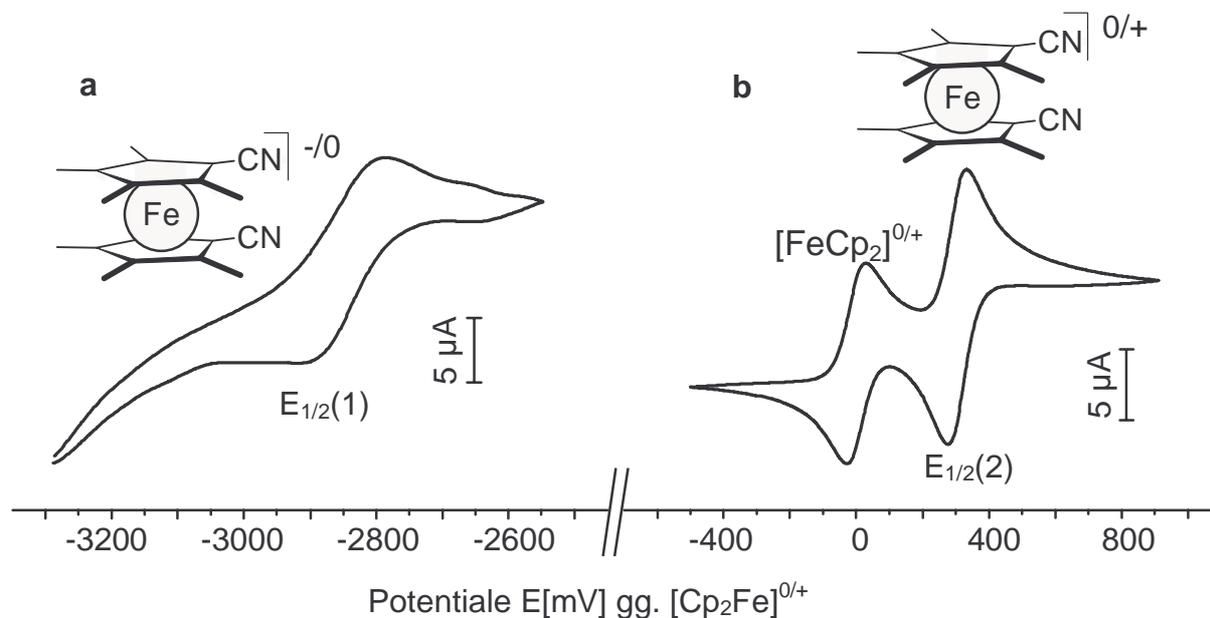


Abb. 3.65: Cyclovoltammogramm von **21** ($c = 1,3$ mmol/L) in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1$ mol/L) als Leitsalz, $T = 295$ K, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s (a) quasireversibler Übergang von Fe(II) zu Fe(I); (b) reversibler Übergang von Fe(II) zu Fe(III) ($c = 1,3$ mmol/L) in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1$ mol/L) als Leitsalz, $T = 295$ K, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s, interne Referenz: $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{0/+}$

Das Halbstufenpotential liegt bei 304 mV relativ zum unsubstituierten Ferrocen. Summiert man die Verschiebung, welche durch die beiden Cyanogruppen hervorgerufen wird, von zusammen ca. 790 mV (siehe Kap. 3.6.1.1) und die der acht Methylgruppen von insgesamt ca. 400 mV, so deckt sich der abgeschätzte Wert (im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen) recht gut mit den experimentell gefundenen. Der Potentialabstand ΔE_p liegt bei 56 mV und I_{pc}/I_{pa} bei 0,96.^[76] Somit sind sowohl chemische als auch elektrochemische Reversibilität gegeben. Einen weiteren Elektronenübergang von Fe(II) zu Fe(I) findet man bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2}(1)$ von -2788 mV. Dieser Prozess muss mit $\Delta E_p = 120$ mV als quasireversibel eingestuft werden. In Abbildung 3.65 a kann man erkennen, dass bereits bei einem Potential unterhalb von -3000 mV die Reduktion des Lösungsmittels einsetzt. Der zur Potentialachse parallele, unrealistische Kurvenverlauf resultiert wohl aus messtechnischen Problemen. Abbildung 3.66 fasst die beiden beobachteten Redoxübergänge graphisch zusammen.

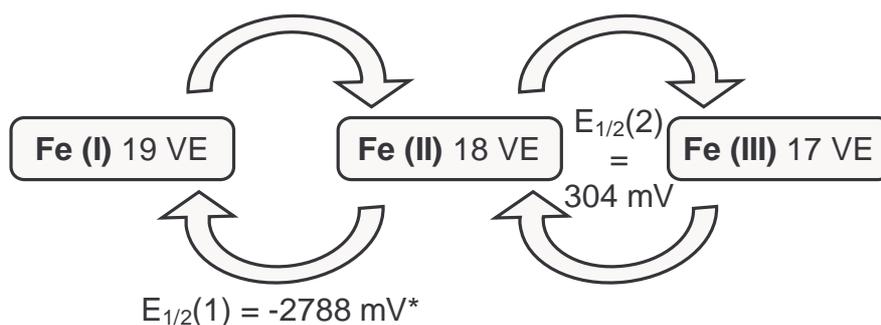


Abb. 3.66: Redoxübergänge des Eisens in $\mathbf{21}$ gg. $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ in Propionitril bei Raumtemperatur; * = quasireversibler Übergang

3.6.2 Redoxübergänge der Cobaltocenderivate **12** und **15**

3.6.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung von **12**

Zwei Aspekte bestimmen die elektrochemischen Potentiale des 1,1'-Dicyanocobaltocens (**12**). Zum einen führt die Oxidation zu Co(III) zum stabilen diamagnetischen Dicyanocobaltocenium. Das ungepaarte Elektron, welches sich im energetisch hochliegenden e^*_{1g} -Orbital (π_s) befindet, wird vergleichsweise leicht abstrahiert, um die stabile 18 Valenzelektronen-Konfiguration zu erlangen. Das elektrochemische Potential dieses Redoxübergangs wird somit weit im negativen Bereich im Vergleich zum analogen Ferrocen-Derivat (**11**) erwartet. Andererseits sollte die stark elektronenziehende Wirkung der beiden Cyanosubstituenten die Oxidation relativ zum Cobaltocenium-Standard erschweren.

Im Gegensatz zum Übergang von Fe (II) zu Fe(III) im 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) findet man einen reversiblen Elektronenübergang von Co(II) zu Co(III) (Abb. 3.67), gemessen gegen $[\text{Co}(\text{Cp})_2]\text{PF}_6$. Die Verschiebung des Potentials $E_{1/2(2)}$ auf 769 mV relativ zu $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/+}$ bestätigt die Erwartungen. Jede einzelne Cyanogruppe bewirkt somit eine Verschiebung um ca. 385 mV hin zu positiverem Potential, was sich mit den Untersuchungen am analogen Ferrocen-Derivat deckt. Vergleichsweise verursachen die zehn Methylgruppen eines Decamethylcobaltocens eine Verschiebung um 660 mV hin zu negativerem Potential.^[144] Die Differenz der beiden Halbwellenpotentiale von 68 mV kommt dem theoretischen Idealwert von 59 mV sehr nahe und verdeutlicht die elektrochemische Reversibilität dieses Elektronenübergangs. Die chemische Reversibilität wird durch den Wert von 1,08 für das Verhältnis I_{pc}/I_{pa} ^[76] belegt.

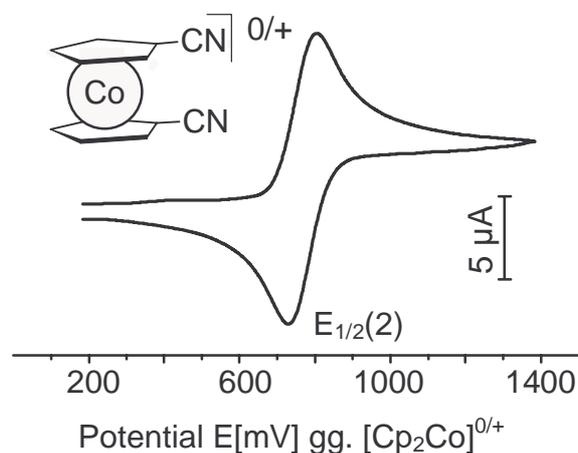


Abb. 3.67: Cyclovoltammogramm des Co(II/III)-Übergangs in **12** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$), gemessen in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV/s

In Abbildung 3.68 ist neben dem reversiblen Redoxprozessen von $[\text{Co}(\text{CpCN})_2]^{0/+}$ und des internen Standards $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/+}$ die irreversible Reduktionshalbwellen von Co(II) zu Co(I) im 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**) bei -265 mV aufgetragen. Das bei der Zersetzung des Co(I)-Komplexes entstandene Zerfallsprodukt wird bei einem Potential von ca. 660 mV (mit * gekennzeichnet) irreversibel oxidiert.

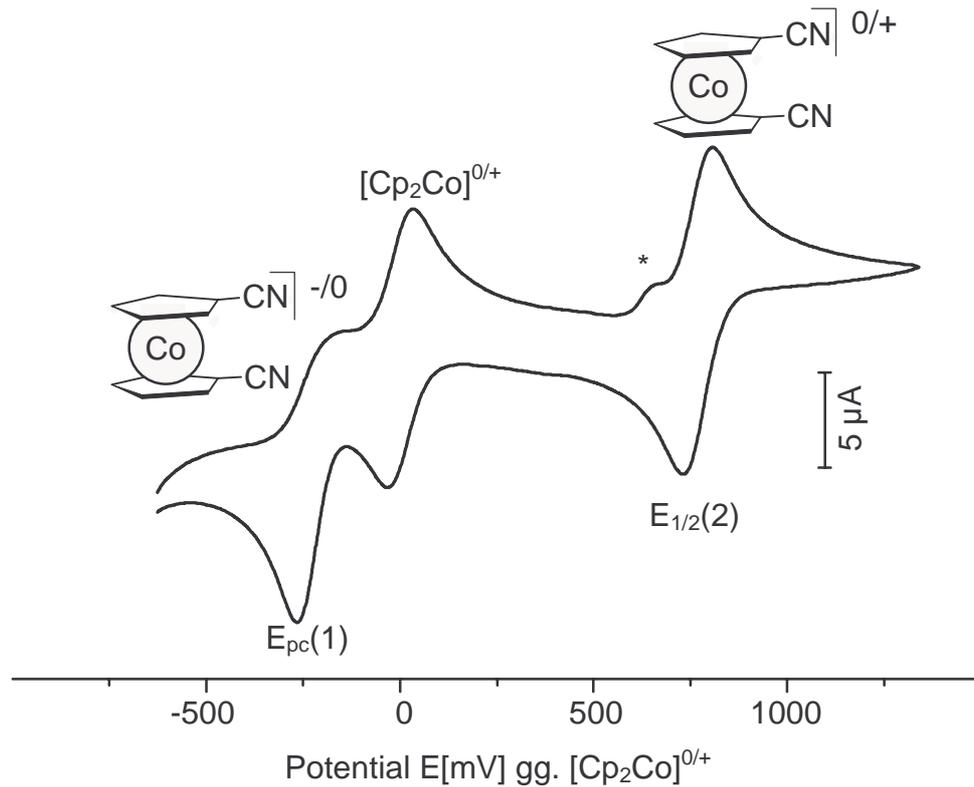


Abb. 3.68: Cyclovoltammogramm von **12** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) und $\text{Cp}_2\text{Co}^{0/+}$ in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV/s , * = Zerfallsprodukt der irreversiblen Reduktion bei ca. -265 mV

Diese zusätzliche Welle erscheint nicht, wenn die Messung nur in einem Potentialbereich oberhalb der irreversiblen Reduktion zu Co(I) ($E > E_{\text{pc}}(1)$) erfolgt (vgl. Abb. 3.67 u. 3.68). Strelets et al. beschrieben 1993 das Redoxverhalten des unsubstituierten Cobaltocens.^[147, 148] Vergleicht man den Redoxprozess von Co(II) zu Co(I) im Dicyanocobaltocen (**12**) mit der Reduktion des unsubstituierten Derivats bei Raumtemperatur, so wird deutlich, dass der Komplex ohne Akzeptorsubstituenten eine reversible Reduktion bei -1140 mV eingeht, während wiederum der Einfluss der Cyanogruppen in **12** zu einer Zersetzung des Komplexes führt. Der Peakstrom $I_{\text{pc}}(1)$ der irreversiblen Reduktionswelle von $11,9 \mu\text{A}$ liegt in der Größenordnung des Reduktionsstroms $I_{\text{pc}}(2)$ des reversiblen Übergangs von Co(III) zu Co(II) und lässt somit auf einen Ein-Elektronenübergang schließen.

Abbildung 3.69 zeigt die Zusammenfassung der beobachteten Redoxprozesse von **12**.

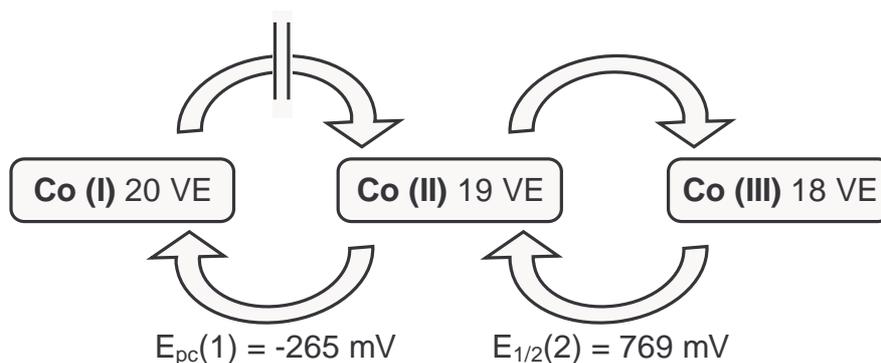


Abb. 3.69: Redoxübergänge des Cobalts in **12** gg. $\text{Cp}_2\text{Co}^{0/+}$ in EtCN bei Raumtemperatur

3.6.2.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von **15**

Der gemischte Cobalt-Sandwichkomplex (**15**) wurde gegen Ferrocen als Referenz cyclovoltammetrisch vermessen, da die Halbwelle des Redoxpaares Co(II)/Co(III) nahezu dieselbe Lage wie die des unsubstituierten Cobaltocens einnimmt. Referenziert man auf Cobaltocenium, so tritt annähernd derselbe Substituenteneffekt wie bei der analogen Ferrocen-Verbindung (**14**) zutage: $E_{1/2}(2)$ liegt bei 68 mV relativ zu $[\text{CoCp}_2]^{0/+}$, woraus gefolgert werden kann, dass sich ebenfalls der gegensätzliche elektronische Einfluss der Cyanogruppe einerseits und der fünf Methylgruppen andererseits beinahe egalieren. Abbildung 3.70 zeigt die beiden Halbwellen des Elektronenübergangs von Co(II) zu Co(III) relativ zu Ferrocen. Mit Werten für $I_{pc}/I_{pa}^{[76]}$ von 1,02 und ΔE_p von 75 mV sind sowohl chemische als auch elektrochemische Reversibilität zu verzeichnen.

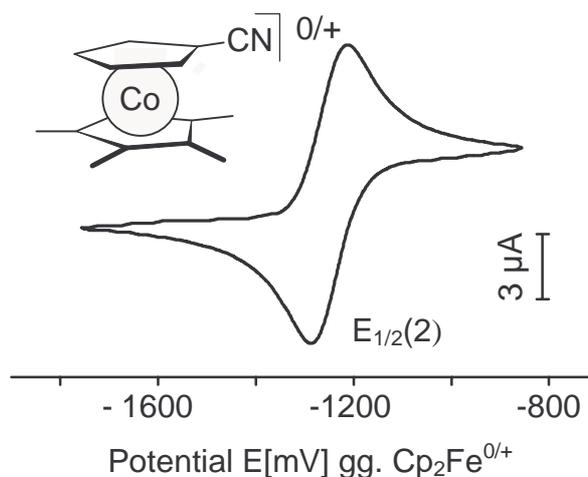


Abb. 3.70: Cyclovoltammogramm von Co(II)/Co(III) in **15** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) in EtCN mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s

In Abbildung 3.71 sind in einem Potentialbereich von -2800 bis 1100 mV sowohl der reversible Ladungsübergang von Co(II) zu Co(III), als auch die irreversible Reduktion bei $E_{pc}(1) = -2361$ mV von Co(II) zu Co(I) zu sehen. Bei ca. -1730 mV sind zwei kleine Halbwellen eines redoxaktiven Zerfallsprodukts zu erkennen.

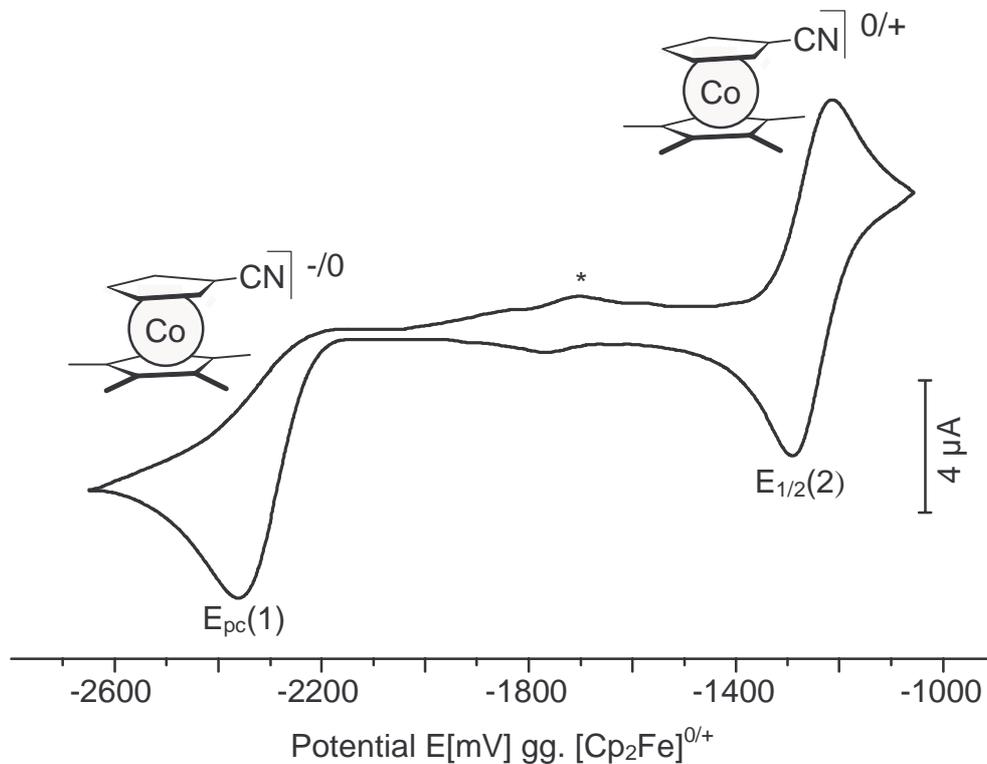


Abb. 3.71: Cyclovoltammogramm von **15** ($c = 1,3$ mmol/L) an einer Platinscheibenelektrode in EtCN mit (TBA)PF₆ ($c = 0,1$ mol/L) als Leitsalz, $T = 295$ K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, * = Redoxreaktion eines Zerfallsprodukts aus dem Übergang von Co(II) zu Co(III)

Für die jeweiligen Elektrodenprozesse ergeben sich folgende Werte:

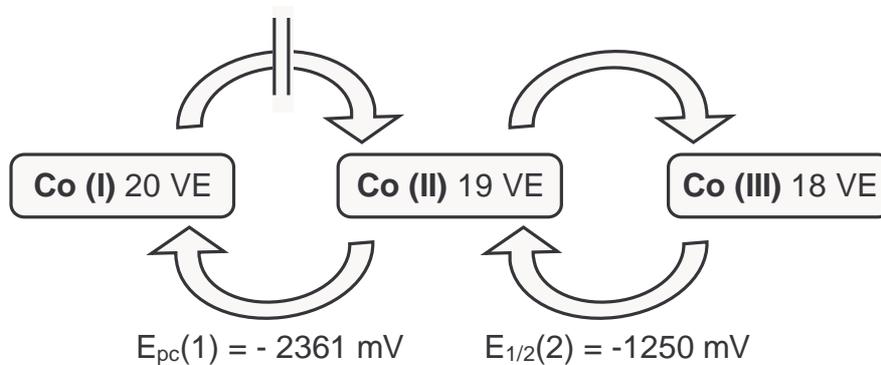


Abb. 3.72: Redoxübergänge des Cobalts in **15** gg. $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{0/+}$ in EtCN bei Raumtemperatur

3.6.3 Redoxübergänge der Nickelocenderivate 13 und 16

3.6.3.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung von 13

Das Nickelocen-Derivat **13** stellt sich in Propionitril bei Raumtemperatur als völlig redoxinstabil heraus. Sowohl die Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) als auch die Reduktion zu Ni(I) erweisen sich als irreversibel (Abb. 3.73). Als sichtbares Indiz nahm die anfangs grüne Lösung bereits nach wenigen Messzyklen eine braune Färbung an.

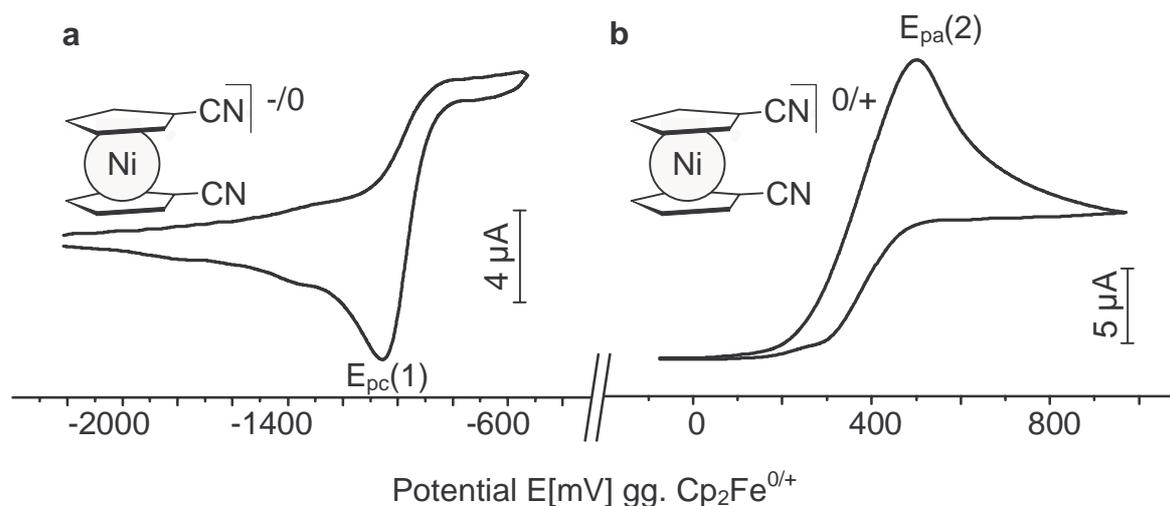


Abb. 3.73: Cyclovoltammogramme von **13** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) an einer Platinscheibenelektrode in EtCN mit (TBA)PF₆ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , (a) irreversible Reduktionswelle von Ni(II) zu Ni(I), (b) irreversible Oxidationswelle von Ni(II) zu Ni(III)

Die Potentialverschiebung, hervorgerufen durch die beiden Cyanogruppen, beträgt relativ zum unsubstituierten Nickelocen^[32] 839 mV und ist somit um 70 mV höher als im analogen Cobaltocen- (**15**) und um 43 mV höher als im Ferrocen-Derivat (**14**). Die Reduktion zur Ni(I)-Spezies erweist sich ebenfalls als irreversibel.

Das bisher zur cyclovoltammetrischen Analyse verwendete Propionitril stellt mit seiner Nitrilgruppe ein klassisches koordinierendes Lösungsmittel dar. Die Vermutung, dass in einem Lösungsmittel, welches keine Donor-Eigenschaften aufweist, eine Reversibilität des Elektronenübergangs von Ni(II) nach Ni(III) beobachtet würde, hat sich jedoch nicht bestätigt. Die Resultate in *ortho*-Difluorbenzol waren nahezu identisch. Abbildung 3.74 fasst die beiden Redoxvorgänge zusammen.

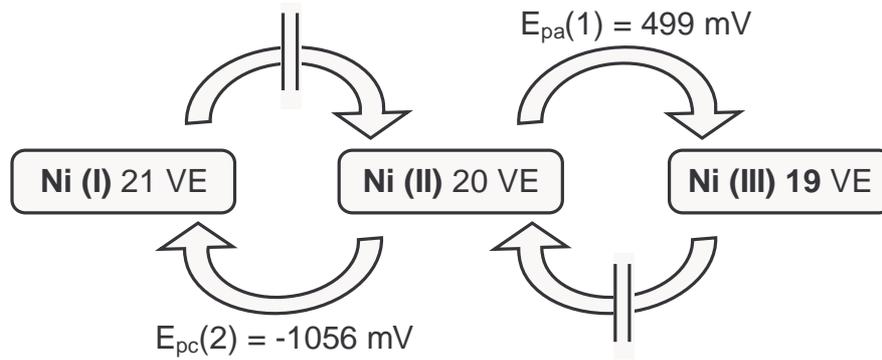


Abb. 3.74: Redoxübergänge des Nickels in **13** gg. $\text{Cp}_2\text{Fe}^{0/+}$ in EtCN bei Raumtemperatur

3.6.3.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von **16**

Die cyclovoltammetrische Analyse des gemischten Nickelkomplexes (**16**) wurde mit Cobaltoceniumhexafluorophosphat als internem Standard durchgeführt. Bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme stellt sich im Gegensatz zur dicyanosubstituierten Spezies (**13**) heraus, dass die Wahl des Lösungsmittels für die Redoxstabilität dieser Verbindung von großer Bedeutung ist. Während sich im koordinierenden Lösungsmittel Propionitril der Redoxübergang von Ni(II) zu Ni(III) als irreversibel erweist (Abb. 3.75), geht dieser Oxidationsstufenwechsel im kaum koordinierenden, dipolar-aprotischen Lösungsmittel *ortho*-Difluorbenzol völlig reversibel vonstatten (Abb. 3.76). Offenbar ist das elektronisch vergleichsweise instabile Nickelocenium-Derivat ($\mathbf{16}^+$) mit 19 Valenzelektronen (d^7) für den Angriff eines Donors anfällig.

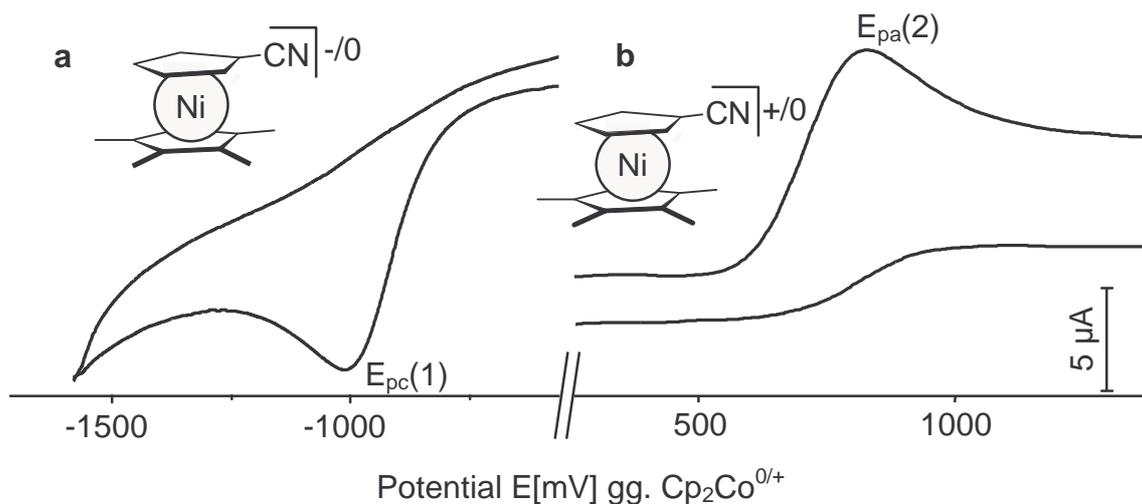


Abb. 3.75: Cyclovoltammogramm von **16** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) in Propionitril mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s ; (a) irreversible Reduktionswelle von Ni(II) zu Ni(I), (b) irreversible Oxidationshalbwelle von Ni(II) zu Ni(III)

Würde sich nur einer der beiden Cyanocyclopentadienylliganden von einer η^5 - in eine η^3 - bzw. allylähnliche Koordination verändern, so wäre statt der 19 VE- die energetisch ebenfalls ungünstige 17 VE-Konfiguration erreicht. Dies würde bedeuten, dass der Ligand zusätzlich schwächer gebunden wäre und aufgrund des „Aufklappens“ des Allylliganden ein Angriff einer Lewis-Base sterisch begünstigt wäre.

Abbildung 3.76 zeigt die reversible Redoxreaktion von Ni(II) zu Ni(III) und die irreversible Oxidation zum zweifach positiv geladenen Nickelocenium $[\mathbf{16}]^{2+}$. Die Zuordnung erfolgt anhand der Daten des unsubstituierten Nickelocens, welches von Bard et al. vermessen wurde.^[147] Wie erwartet, gleicht, analog zu den entsprechenden Ferrocen- und Cobaltocen-Komplexen, der Elektronenzug der Cyanogruppe den +I-Effekt der Methylgruppen annähernd aus, so dass die reversible Oxidation bei 879 mV eindeutig dem Übergang von Ni(II) zu Ni(III) zugeordnet werden kann. Die geringen Werte von 1,07 für I_{pc}/I_{pa} ^[76] und von 78 mV für ΔE_p verdeutlichen sowohl chemische als auch elektrochemische Reversibilität. Beim unsubstituierten Nickelocen findet bei 1710 mV ein reversibler Übergang zur Ni(IV)-Spezies statt, im Fall des Derivats **16** ist diese Oxidation bei 1828 mV erkennbar, jedoch irreversibel. Wie bereits in Kapitel 3.3.3.2 gezeigt, beweist das ¹H-NMR-Spektrum von **16** eine ca. 3 %ige Verunreinigung an Decamethylnickelocen.

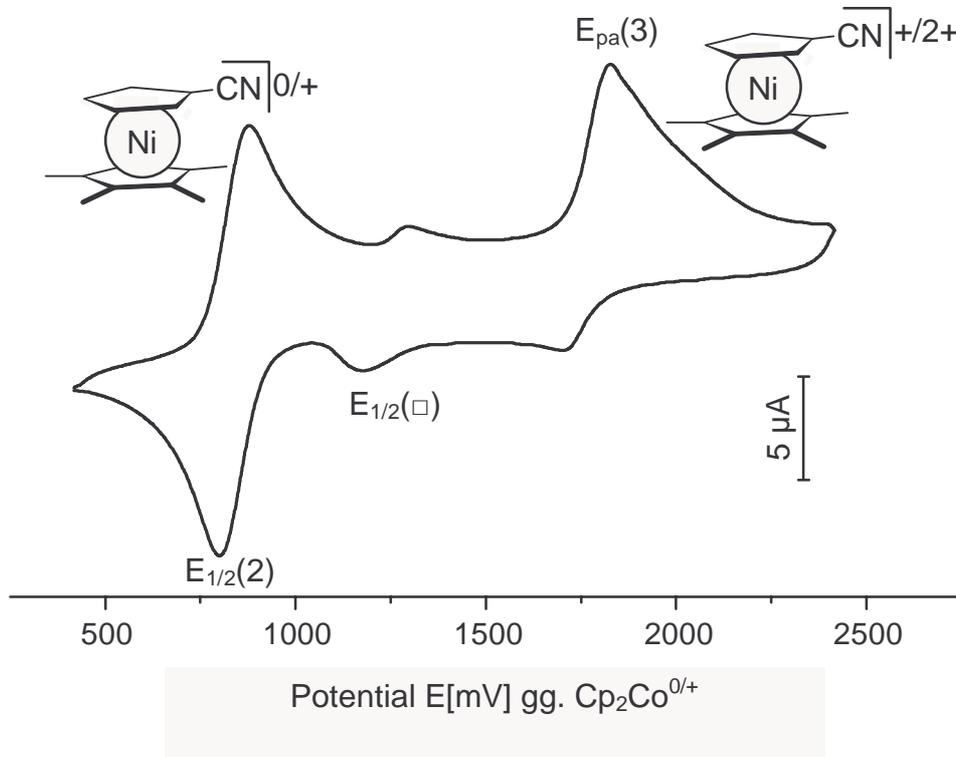


Abb. 3.76: Cyclovoltammogramm der Übergänge Ni(II)/Ni(III) und Ni(III)/Ni(IV) in **16** ($c = 1,3 \text{ mmol/L}$) an einer Platinscheibenelektrode in *ortho*-Difluorbenzol mit $(\text{TBA})\text{PF}_6$ ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) als Leitsalz, $T = 295 \text{ K}$, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s , $E_{1/2}(\square) = \text{Redoxprozess von } [\text{NiCp}^*_2]^{0/+}$

Die beiden kleinen Halbwellen bei 1234 mV entsprechen gemäß dem Literaturwert von 1220 mV dem Übergang von Ni(III) zu Ni(IV) im NiCp^*_2 .^[144] Sowohl in Propionitril als auch in *ortho*-Difluorbenzol läuft bei einem kathodischen Potential von -1021 mV eine irreversible Reduktion ab, welche dem Übergang zum Ni(I)-Komplexanion **[16]** zugeordnet werden kann (siehe Abb. 3.75 a).

Abbildung 3.77 zeigt die beobachteten Elektronenübergänge im Überblick:

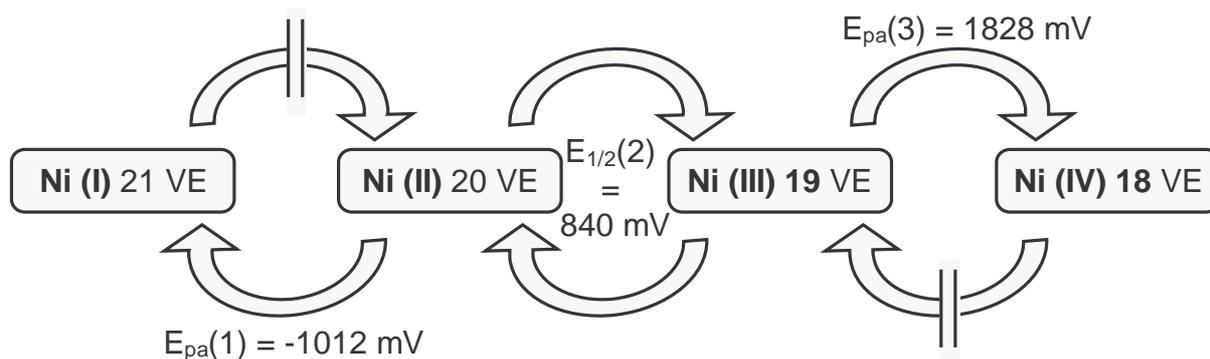


Abb. 3.77: Redoxübergänge des Nickels in $[\text{Ni}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]$ (**16**) gg. $\text{Cp}_2\text{Co}^{0/+}$ in EtCN bei Raumtemperatur

3.6.4 Vergleich cyclovoltammetrischen Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Potentiale der verschiedenen Elektronenübergänge der methyl- und cyanosubstituierten Metallocene dieser Arbeit zusammen dargestellt (Abb. 3.78) und diskutiert werden.

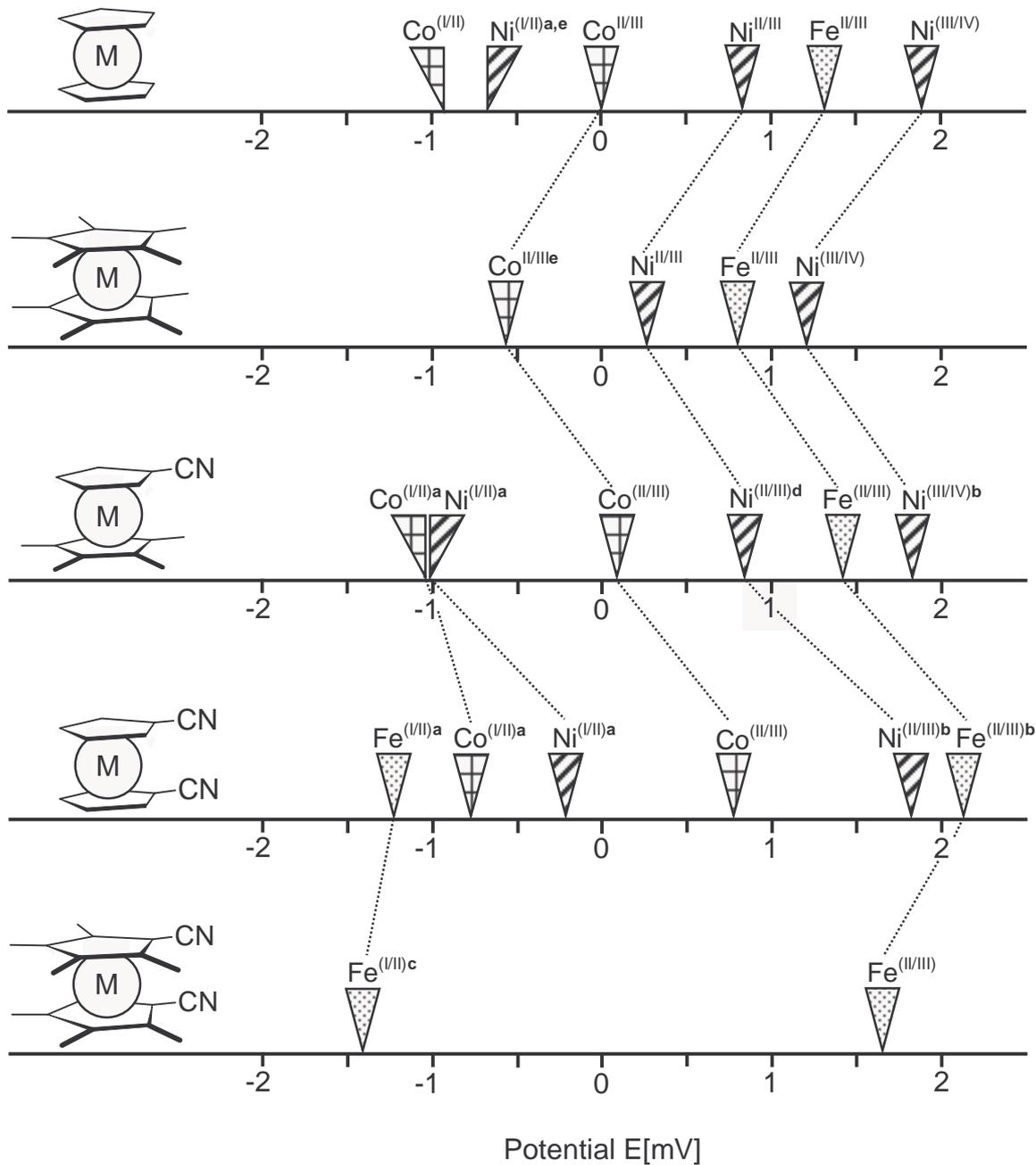


Abb. 3.78: Gegenüberstellung der Redoxpotentiale der Decamethyl-, 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl- und 1,1'-Dicyanometallocene ($M = Fe, Co, Ni$) und des 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocens (**21**); alle Potentiale sind gegen $Cp_2Co^{0/+}$ angegeben; ^a E_{pc} der irreversiblen $M^{(I/II)}$ -Übergänge, ^b E_{pa} der irreversiblen $M^{(II/III)}$ -Übergänge, ^c $E_{1/2}$ des quasireversiblen $Fe^{(I/II)}$ -Übergangs, ^d gemessen in DFB, ^e gemessen in THF[149]

Die Daten für die Decamethylmetallocene sind der Arbeit von P. Hudeczek^[139] und Robins^[144] entnommen. Falls nicht anders gekennzeichnet, wurden alle Cyclovoltammogramme in Propionitril bei Raumtemperatur aufgenommen.

Wie erwartet, erfahren die decamethylierten Metallocene durch den +I-Effekt der Substituenten eine Verringerung der Redoxpotentiale. Die Oxidation zum einfach geladenen Kation (M(III)) wird dadurch stark erleichtert, wobei beim Wechsel von der unsubstituierten zur decamethylierten Spezies für die Ferrocene Potentialverschiebungen von 50 mV,^[150] für die Cobaltocene von 56 mV und für die Nickelocene von 65 mV^[39] pro Methylgruppe zu verzeichnen sind.

Im Fall des $[M(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]^{0/+}$ -Übergangs findet durch die entgegengesetzt wirkenden Einflüsse der beiden Substituentenarten nahezu eine Kompensation der fünf Methylgruppen durch die Cyanogruppe statt. Die Differenz zu den Potentialen der unsubstituierten Metallocene liegt für das Ferrocen bei 79 mV, für das Cobaltocen bei 90 mV und für das Nickelocen bei -65 mV. Dadurch kann man durch gezielte Substitution nahezu identische elektronische Eigenschaften wie in den unsubstituierten Metallocenen einstellen, während gleichzeitig den Möglichkeit zur Koordination über die Cyanogruppen gegeben ist.

Betrachtet man die Potentiale der dicyanosubstituierten Metallocene, so wird deutlich, welche stark elektronenziehende Wirkung jede Cyanogruppe aufweist. Für die Oxidation zur M(III)-Spezies ist $E_{1/2}$ für das Cobaltocenderivat um 769 mV verschoben. Für das analoge Ferrocen beträgt die Differenz 795 mV. Während das Ferrocen irreversibel oxidiert wird, läuft die Oxidation des Cobaltocen-Derivats völlig reversibel ab. Für das entsprechende Nickelocen ist eine noch größere Verschiebung um 934 mV - ebenfalls mit einer irreversiblen Oxidationswelle - zu verzeichnen.

Werden jedem der beiden Liganden jeweils vier Methylgruppen hinzugefügt, wie im Fall des Ferrocens **21**, dann wird der Übergang wieder reversibel, wobei die acht Methylgruppen zusammen wieder eine positive Potentialänderung von ca. 400 mV bewirken, relativ zum 1,1'-Dicyanoferrocen.

Die Oxidation zum zweifach positiv geladenen Metallocenium-Ion wird nur für NiCp_2 , $\text{Ni}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ und NiCp^*_2 beobachtet. Der Effekt der Methylgruppen auf das Potential ist hierbei annähernd gleich groß wie bei der Oxidation zu den einfach geladenen Metallocenium-Ionen.

Vergleicht man die reduktiven Übergänge von M(II) zu M(I), so findet man für das monocyanosubstituierte Nickelocen- und Cobaltocen-Derivat eine irreversible Reduktion bei annähernd identischen Potentialen E_{pc} . Es wird dabei jeweils ein Elektron in die antibindenden

e^*_{1g} -Orbitale aufgenommen, wobei es im Fall des Nickelocens zu einer Spinabpaarung von einem der beiden Spins kommt, während beim Cobaltocen das höher liegende π_a -Orbital populiert wird und somit beide e^*_{1g} -Orbitale einfach besetzt sind. Daher erfordert die Reduktion des Nickelocens mehr Energie, wodurch das Potential stark negativ wird und somit in die Nähe des E_{pc} des Cobaltocens-Derivat verschoben wird. Dieselbe Tendenz, wenn auch schwächer ausgeprägt, ist bei den unsubstituierten und dicyanosubstituierten Nickelocenen und Cobaltocenen ersichtlich. Erweist sich das 1,1'-Dicyanoferrocen am schwersten oxidierbar im Vergleich zu den analogen Cobalt- und Nickel-Derivaten, so findet man für die irreversible Reduktion ebenfalls das negativste Potential. Die einfache Besetzung des antibindenden π_s -Orbitals ist im Fall des äußerst stabilen Ferrocen-Derivats energetisch extrem ungünstig und führt somit zu einer Reduktion erst bei sehr niedrigem Potential. Die Reduktion des analogen octamethylierten 1,1'-Dicyanoferrocens liegt lediglich 204 mV tiefer, erweist sich jedoch als quasireversibler Prozess. Die Reduktionen zu den M(I)-Spezies sind bis auf das Ferrocen-Derivat **21** irreversibel oder konnten nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend wird deutlich, dass die stark elektronenziehenden Cyanosubstituenten in allen Metallocenen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, auf die elektrochemischen Potentiale und somit teilweise auf die Reversibilität der beobachteten Elektronenübergänge großen Einfluss nehmen. Im Fall des Cobaltocens und Nickelocens führt eine 1,1'-Dicyanosubstitution dazu, dass die Oxidation zu den Metalloccenium-Kationen irreversibel wird. Methylsubstituenten können allerdings durch den +I-Effekt dieser Potentialerhöhung durch die Cyanogruppen entgegenwirken. Durch Einfügen einer bestimmten Menge von Methylgruppen, sei es in den CpCN-Liganden selbst oder als Cp*-Ligand, können somit die Redox Eigenschaften der Komplexe präzise eingestellt werden. Es besteht also die Möglichkeit des „elektronisches Tunings“. Die Oxidationen der gemischten Metallocene $M(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ und des dicyanooctamethylierten Ferrocens erwiesen sich allesamt als reversibel.

Zur Darstellung von Charge-Transfer-Salzen, wie beispielsweise das Decamethylferroceniumtetracyanoethenid^[17] (siehe Einleitung), würden sich weder das pentamethylierte Monocyanoferrocen (**14**) noch das octamethylierten 1,1'-Dicyanoferrocen (**21**) eignen. Die Oxidationspotentiale beider Verbindungen liegen aufgrund der Cyanosubstituenten höher als im Fall des unsubstituierten Ferrocens. Betrachtet man die Standardpotentiale des unsubstituierten Ferrocens ($E^\circ = 0,41 \text{ V vs. SCE}$)^[151] und des Redoxpartners TCNE ($E^\circ = 0,15 \text{ V vs. SCE}$)^[152] dann wird deutlich, dass Ferrocen gegenüber TCNE nicht als

Reduktionsmittel fungieren kann, weshalb die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{TCNE}]$ nicht ionisch und somit diamagnetisch ist. Das Potential des Decamethylferrocens ($E^\circ = -0,12 \text{ V}$) erlaubt hingegen die Oxidation durch TCNE und somit die Bildung des Charge-Transfer-Salzes. Weitere methylsubstituierte Ferrocen-Derivate wie $(\text{CpCp}^*)\text{Fe}^{[151]}$ oder $(\text{CpHMe}_4)_2\text{Fe}^{[153]}$ führen mit TCNE ebenfalls zum erwünschten Elektronenübergang. Um mit den Ferrocen-Derivaten **14** und **21** analoge Systeme zu synthetisieren, bedarf es stärkerer Oxidationsmittel, wie möglicherweise Perfluorotetracyanoquinodimethan.^[154]

3.7 Koordination von 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (**14**) an Cu(I)

Kupfer(I) ist ein Metallion mit vollständig gefüllten 3d-Orbitalen und trägt somit, wie das isoelektronische Ni(0), keine ungepaarten Elektronen. Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, cyanosubstituierte Metallocene als Donorliganden einzusetzen und an Cu(I) zu koordinieren. Dabei sollte ein bimetallischer Komplex synthetisiert werden, der eine Modellverbindung für Koordinationspolymere darstellt. Wäre beispielsweise eine vierfache Koordination eines cyanosubstituierten Nickelocens an ein Cu(I)-Zentrum realisierbar, dann würde das Produkt acht ungepaarte Elektronen besitzen und wäre eine Modellverbindung für ein Koordinationspolymere, welche magnetische Eigenschaften aufweisen sollten.

Zwei Fragen waren dabei von entscheidender Bedeutung: Welches Cu(I)-Edukt ist für die Koordination eines Monocyanometallocen-Derivats geeignet, und welche Koordinationszahl wird das Produkt im Falle einer Reaktion aufweisen? Die Reinigung der Produkte und die Bestimmung bzw. Optimierung der Ausbeuten sollte zunächst der qualitativen Analyse untergeordnet sein.

3.7.1 Syntheseweg zum Bis(1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocenyl)-kupfer(I)trifluormethansulfonat (**22**)

Cu(I) bildet in den meisten Fällen vierfach koordinierte tetraedrische Komplexe. Als Donorligand wurde das monocyanosubstituierte Ferrocen-Derivat $\text{Fe}(\text{CpCN})\text{Cp}^*$ (**14**) ausgewählt, um im Fall einer Koordination einen bimetallischen Komplex zu synthetisieren, welcher als diamagnetischer Standard für analoge paramagnetische Produkte dienen sollte.

Die daraus gewonnenen präparativen und analytischen Erkenntnisse könnten dann bei der Umsetzung mit den analogen Cobalt- (**15**) und Nickel-Derivaten (**16**) angewendet werden. Als Vorbild zur Synthese diene zunächst eine Vorschrift von Lopez et al., welche $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ in Acetonitril mit 4,7-Phenanthrolin im vierfachen Überschuss umsetzten.^[155] Nach analoger Reaktionsdurchführung konnten jedoch lediglich die Edukte zurückgewonnen werden. Beim Wechsel zu Nitromethan als Lösungsmittel, um einen Überschuss an Acetonitril zu vermeiden, erfolgte ebenfalls keine Umsetzung.

Als alternatives Cu(I)-Edukt wurde der Kupfer(I)triflat-Toluolkomplex $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{Tol}$ mit vier Äquivalenten Cyanopentamethylferrocen (**14**) umgesetzt. Die Toluollösungen des Kupfertriflats und des Ferrocenyl-Liganden wurden dabei bei Raumtemperatur vereinigt und anschließend bei 70 °C eine halbe Stunde gerührt. Dabei waren zweierlei Veränderungen zu

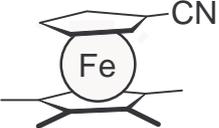
beobachten. Einerseits wechselte die Farbe der Lösung von braun zu einem intensiven Orange-gelb, andererseits setzte sich an der Gefäßwand ein dunkelgrüner zäher Niederschlag ab. Lösung und Niederschlag werden voneinander getrennt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wonach ein orangebraunes (Produkt **22A**) und ein grünes Pulver (Produkt **22B**) vorlagen. Beide Produkte werden verschiedenen Charakterisierungsmethoden unterzogen, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.7.2 Charakterisierung von 22

3.7.2.1 Infrarot-Spektroskopie von 22

Da die Cyanogruppen im Infrarotspektrum starke ν_{CN} -Schwingungen in einem charakteristischen Bereich verursachen, kann man anhand dieser Methode eine präzise Aussage darüber treffen, ob der Cyanoferrocenyl-Ligand an das Kupfer-Atom koordinativ gebunden ist. Tabelle 3.12 zeigt die CN-Schwingungen des Edukts und der beiden Produkte.

Tabelle 3.12: IR-Banden der ν_{CN} -Schwingungen des Cyanoferrocenylliganden und der Produkte **22A** und **22B**

| |  | 22 A | 22 B |
|--|---|-----------------------|-------------|
| ν_{CN} (KBr, cm^{-1}) | 2210 (s) | 2360 (s); 2343 (m) | 2237 (m) |

Vergleicht man die ν_{CN} -Banden des unkoordinierten Ferrocenylliganden und der Produkte **22A** und **22B**, so kann man für beide Produkte angesichts der Zunahme der Werte von ν_{CN} auf eine koordinative Bindung der Cyanoferrocenyl-Liganden an das Cu(I)-Kation schließen. Dies lässt sich durch die Ausbildung von R-C=N-Cu-Brücken erklären.^[156] Bei der Koordination eines terminalen CN-Liganden über das Lonepair des Stickstoffs wird Elektronendichte aus dem schwach antibindenden 5σ -Orbital des Cyano-C-Atoms auf das Metallzentrum übertragen.^[157] Daraus resultieren eine stärkere C-N-Dreifachbindung und eine höhere IR-Schwingungsfrequenz.

Die doppelte Anzahl an CN-Banden (wie im Fall des Produkts **22A**), findet man beispielsweise auch für das Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat.^[158] Die beiden CN-Banden erscheinen in diesem Fall bei 2294 und 2266 cm^{-1} (KBr). Die einzelne,

geringfügig verschobene ν_{CN} -Bande für **22B** deutet auf eine andere Symmetrie und somit eine andere Koordinationszahl als in **22A** hin. Um die Anzahl der gebundenen Liganden bestimmen zu können, sollen zwei unterschiedliche Varianten der Massenspektrometrie Anwendung finden.

3.7.2.2 Massenspektrometrie von **22**

Die FAB-massenspektrometrische Analyse der beiden Produktfraktionen liefert nicht nur einen weiteren Beweis einer koordinativen Bindung des Cyanoferrocen-Derivats **14** an Cu(I), sondern auch die ersten Hinweise auf die Koordinationszahl. Sowohl für Produkt **22A** (Abb. 3.79) als auch für **22B** erscheint als Peak mit der höchsten Massenzahl $m/z = 624,9$ (46% für **22A** und 10% für **22B**), welcher exakt einem zweifach koordinierten Cyanoferrocenyl-Kupfer-Kation entspricht. Der Peak bei $m/z = 343$ entspricht einer einfachen Koordination.

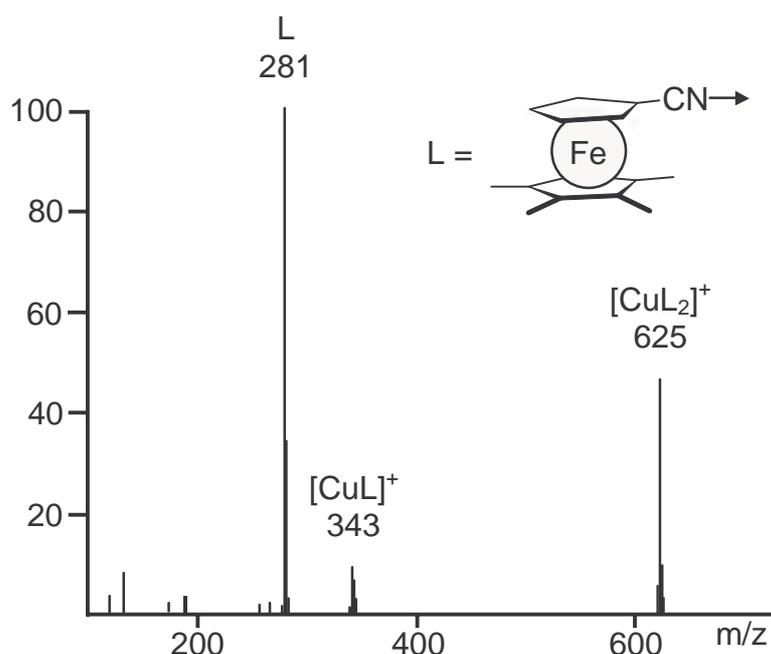


Abb. 3.79: Massenspektrum (FAB) von **22A**

Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein unter Messbedingungen entstandenes Zerfallsprodukt eines höher koordinierten Komplexes. Da man in der herkömmlichen FAB-Massenspektrometrie aufgrund der Molekülfragmentierungen nicht sicher feststellen kann, ob im Substanzgemisch höher koordinierte Spezies vorhanden sind, soll ein MALDI/TOF-Massenspektrum aufgenommen werden.

3.7.2.3 MALDI/TOF-Massenspektrometrie von **22**

Für die Produkte **22A** und **22B** wurden MALDI/TOF-Spektren in einer Dithranol-Matrix aufgenommen. Neben einigen nicht zuzuordnenden Peaks, welche offenbar aus messtechnischen Schwierigkeiten resultieren, wird in den beiden nahezu identischen Massenspektren das einzig interpretierbare Isotopenmuster für die Summenformel $C_{32}CuFe_2H_{38}N_2$ bei $m/z = 625$ gefunden (Abb. 3.80). Diese Massenzahl und das dazugehörige Isotopenmuster können eindeutig der zweifach koordinierten $[CuL_2]^+$ -Verbindung zugeordnet werden und bestätigen somit das Ergebnis der FAB-Massenspektrometrie.

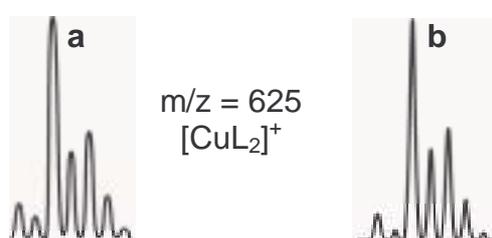


Abb. 3.80: Ausschnitt aus den MALDI/TOF-Spektren beider Produkte **22A/B**; (a) expandiertes experimentelles Isotopenmuster, (b) Simulation

Hinweise auf eine dreifache Koordination können im MALDI/TOF-Spektrum nicht gefunden werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine einfach koordinierte $[CuL]^+$ -Verbindung im Produktgemisch enthalten ist, da bei dieser massenspektrometrischen Methode lediglich Massenzahlen oberhalb $m/z = 400$ detektiert werden.

Das identische Isotopenmuster für ein zweifach koordiniertes Kation wird auch für **22B** erhalten.

3.7.2.4 CP/MAS- ^{13}C -NMR von **22**

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Produkte zeigt aufgrund der Verschiebung der ν_{CN} -Banden eine Koordination der Cyanogruppen an das Cu(I)-Kation. Eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Messung sollte somit ebenfalls eine Verschiebungsdifferenz für die Cyano-C-Atome aufweisen. Abb. 3.78 zeigt ein CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von **22A**, das in einem 2,5 mm-Rotor bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz gemessen wurde. Ein Spektrum von **22B** konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht aufgenommen werden.

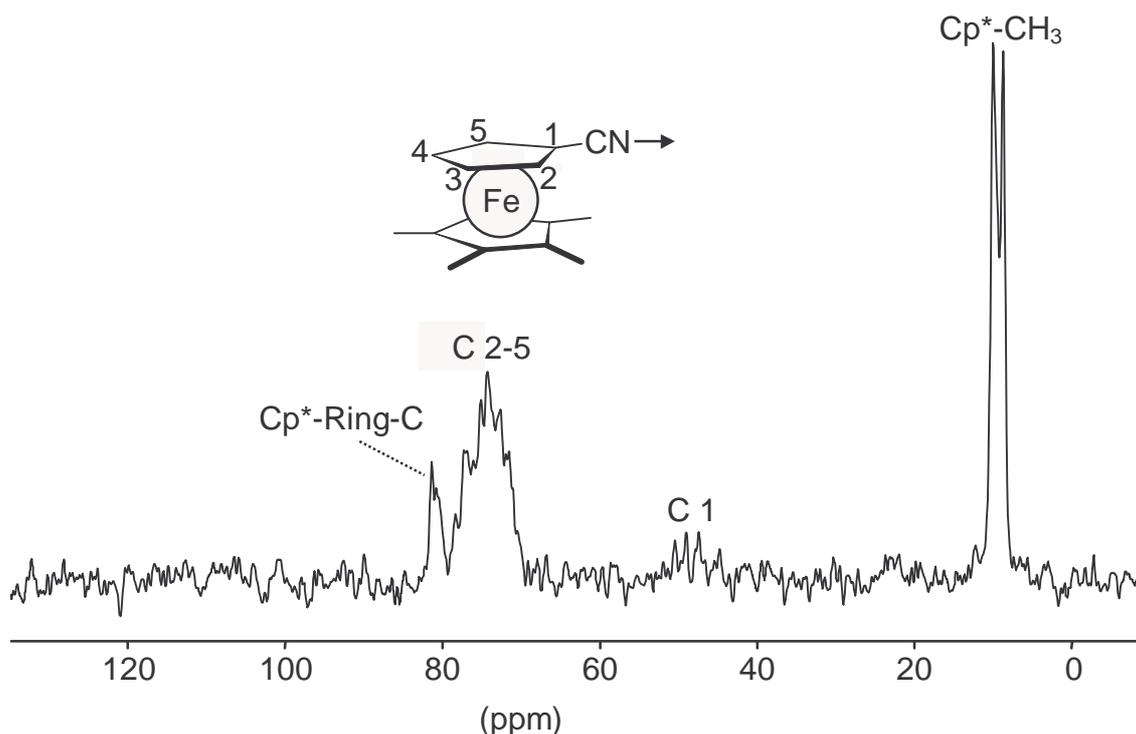


Abb. 3.81: CP/MAS- ^{13}C -NMR von **22A** (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz)

Es wird deutlich, dass das Signal/Rausch-Verhältnis zu niedrig ist, um das Linienmuster für die Cyanogruppen zu erkennen. Die Verschiebung für das quartäre C 1-Atom ist ebenfalls nur zu vermuten. Die beiden Signale für C 2/5 und C 3/4 sind nicht einzeln aufgelöst. Ein signifikanter Unterschied wird beim Blick auf das Signal der Methylgruppen erkennbar. Während im unkoordinierten Fall das erwartete Singulett (siehe Abb. 3.42) bei 10,2 ppm erscheint, zeigt die ^{13}C -Resonanz der Methylgruppen von **22A** eine Aufspaltung in zwei Singulett bei 7,9 und 9,2 ppm. Es sind folglich zwei magnetisch verschiedene Methyl-C-Atome vorhanden. Da die Intensitäten nahezu identisch sind, ist es eher unwahrscheinlich, dass ein Signal dem mono- und das andere dem disubstituierten Cu-Komplex zugeordnet werden kann. Vielmehr scheint es realistisch, dass im $[\text{CuL}_2]^+$ -Komplex die beiden Ferrocenylliganden im Festkörper aufgrund einer unterschiedlichen Umgebung magnetisch inäquivalent werden und somit im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Methylgruppen zwei Signale zu verzeichnen sind.

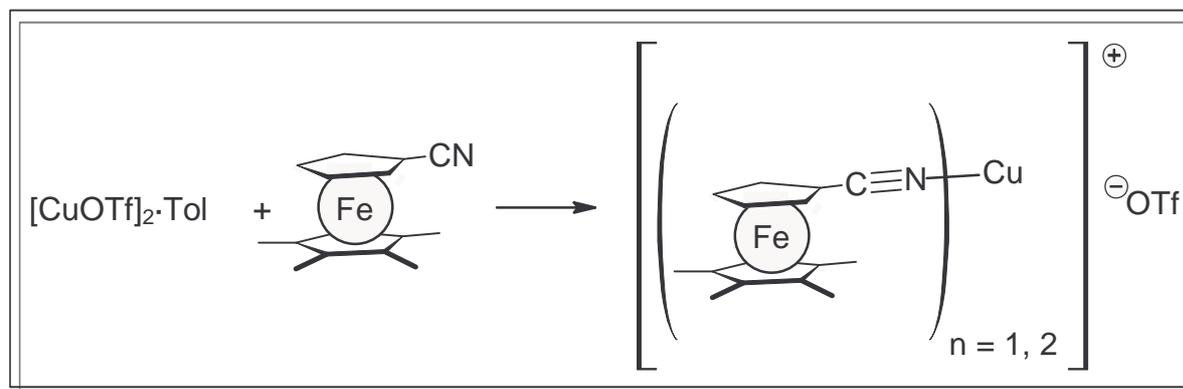
3.7.2.5 Elementaranalysen von **22**

Die Elementaranalysen der beiden Produktfraktionen **22A** und **B** ergaben große Unterschiede. Für die orangefarbene Produktfraktion (**22A**) wurde ein Cu:Fe-Verhältnis von ca. 1:3 ermittelt. Dies widerspräche jedoch dem Resultat des MALDI/TOF-Spektrums, welches

keinen Hinweis auf eine dreifache Koordination liefert. Der zu hohe Eisenanteil wäre dadurch zu erklären, dass es sich bei **22A** vermutlich nicht um ein gereinigtes Produkt handelt, sondern um die verbleibenden Substanzen, welches nach Abtrennung des Niederschlags (**22B**) noch in Lösung waren. In der zweiten Fraktion **22B** findet man die beiden Metalle im Verhältnis von ca. 1:1. Ein Argument für eine einfache Koordination wäre die geringere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol aufgrund der geringeren Zahl an Methylgruppen. Obwohl im MALDI/TOF-Massenspektrum von **22B** die zweifach koordinierten Spezies nach-gewiesen wurde, könnte es sich dabei auch um Spuren handeln, während ein 1:1-Komplex aufgrund der niedrigen Masse ($m/z < 400$) nicht detektiert werden konnte. Im FAB-Massenspektrum findet man jedoch einen Peak für das einfach koordinierte Kation. Somit wäre auch zu erklären, dass sich die ν_{CN} -Infrarotschwingungen von **22A** und **22B** unterscheiden.

3.7.2.6 Zusammenfassung der Analysen

Die Resultate der angewendeten Charakterisierungsmethoden belegen eindeutig, dass bei der Reaktion des Donorliganden **14** mit Cu(I) zumindest teilweise eine zweifache Koordination erfolgt (Schema 3.14). Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt besonders in **22B** das einfach koordinierte Produkt vor.



Schema 3.14: Umsetzung von $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{Tol}$ mit 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (**14**) zum einfach und zweifach koordinierten bimetallicen Komplex

Die Argumentation stützt sich primär auf die Ergebnisse der beiden massenspektrometrischen Methoden. Während die unterschiedlichen ν_{CN} -Infrarotschwingungen und die FAB-Massenspektrometrie eine koordinative Bindung über die Cyanogruppe qualitativ nachweisen, geben die MALDI/TOF-Massenspektren teilweise Aufschluss über die Koordinationszahl. In beiden

Fällen kann man eine zweifache Koordination feststellen, wobei die schlechte Löslichkeit des Produkts **22B** für eine Einfachkoordination spricht. Eine drei- oder vierfache Anlagerung ist unwahrscheinlich, da keine der beiden massenspektrometrischen Analysen Hinweise darauf geben. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass besonders in der Produktfraktion **22B** ein großer Anteil des 1:1-Komplexes vorhanden ist, was durch eine entsprechende Elementaranalyse Bestätigung findet. In beiden FAB-Massenspektren konnten die dazugehörigen Peaks gefunden werden. Die Elementaranalyse von **22A** weist auf eine 1:3-Koordination hin, welche aber aufgrund des MALDI/TOF-Massenspektrums ausgeschlossen werden kann. Das CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum gibt zwar angesichts der zu geringen Substanzmenge keine Auskunft über eine koordinative Bindung der Cyanogruppe, deren Signal eine Verschiebung erfahren müsste, jedoch findet man im Gegensatz zum Eduktspektrum von **14** Signale von zwei unterschiedlichen Methylgruppen im ungefähren Verhältnis 1:1.

Die Hypothese einer zweifachen Koordination in **22A** wird auch durch einen jüngst von Lopez et al. vorgestellten Cu(I)-Komplex gestützt, welcher neben zwei 4,7-Phenanthrolinliganden, die über den Stickstoff koordinieren, ein schwach gebundenes Triflatanion als dritten Liganden trägt (Abb. 3.82).^[155, 159] In diesem Fall verknüpft der zweizählige Ligand jeweils zwei Metallzentren miteinander, wodurch helikale Ketten gebildet werden.

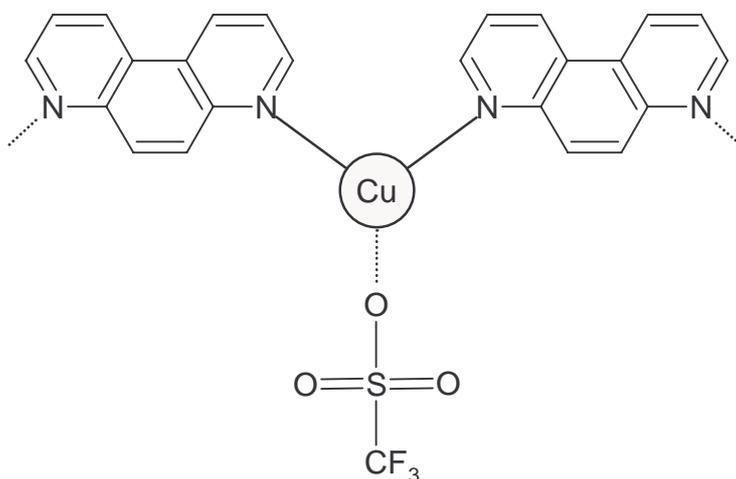


Abb. 3.82: Zweifach koordinierter Cu(I)-4,7-Phenanthrolin-Komplex^[155]

Somit handelt es sich um eine mögliche Modellverbindung für das Bis(1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethyl-ferrocenyl)-kupfer(I)triflat (**22**).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle metallorganischen Verbindungen erforderten ein Arbeiten unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Sämtliche Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden auf 140 °C erhitzt, heiß zusammengesetzt, mehrfach evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Die Reaktionen wurden unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt, wobei als Schutzgas gereinigter Stickstoff (Reinigung mittels BTS-Katalysator, Fa. BASF, Trocknung mit Molekularsieb 4 Å) verwendet wurde. Zur Abdichtung der Glasschliffe wurden das Teflonfett BARRIERTA L55/3 HV (Fa. Klüber Lubrication) sowie das Hochvakuum-Fett LITHELEN (Fa. Leibold) eingesetzt. Geschlossene Apparaturen wurden mit Quecksilberrückschlagventilen ausgestattet. Lösungen metallorganischer Verbindungen wurden mit ausgeheizten Teflonkanülen über Septen transferiert.

4.2 Verwendete Chemikalien

4.2.1 Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluss über den folgenden Trocknungsmitteln absolutiert und mit Stickstoff gesättigt:

| | |
|---|---|
| Aceton | K ₂ CO ₃ (ausgeheizt) |
| Diethylether, Tetrahydrofuran | K/Na-Legierung |
| Toluol | Na |
| Hexan | K |
| Acetonitril, Diglyme, CH ₃ NO ₂ | CaH ₂ |
| Propionitril, <i>ortho</i> -Difluorbenzol | P ₂ O ₅ |

Bei der Destillation von Ethern und Kohlenwasserstoffen wurde als H₂O/O₂-Indikator Benzophenon eingesetzt.

Für die Säulen-Flash-Chromatographie von [Ni(CpCN)(Cp*)] (**16**) wurde als stationäre Phase aktives, ausgeheiztes Al₂O₃ (Fa. ICN, Typ Super I N, Nr. 04580) verwendet. Als Eluent wurde Et₂O eingesetzt. Hierbei kam das Verfahren von Still et al. zur Anwendung.^[160]

4.2.2 Handelsübliche Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet:

| | |
|---|------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ | Aldrich |
| $[\text{Cu}(\text{OTf})_2(\text{Tol})]$ | Aldrich, 99,99 % |
| Cl_2 | Messer-Griesheim, 99 % |
| CoBr_2 | Aldrich, 99,99 % * |
| Cs_2CO_3 | Merck, 99,5 % * |
| FeCp_2 | Aldrich, 98 % |
| $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ | Aldrich, 95 % |
| K_2CO_3 | Merck, >95 % * |
| KCN | Fluka, > 96 % |
| KOH | Merck, > 85 % |
| MnCl_2 | Aldrich, 99 % * |
| NaH | Merck, 99 % |
| NiBr_2 | Aldrich, 98 % * |
| $[\text{TBA}]\text{PF}_6$ | Aldrich, 99,9 % |
| Tl_2SO_4 | Aldrich, 99,9 % |
| VCl_3 | Aldrich, 99 % * |
| Zn (Pulver) | Aldrich, 99,998 % * |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Fluka, 99,5 % |

* Chemikalien wurden vor Gebrauch 3-5 h im Ölpumpenvakuum bei 80 – 100 °C getrocknet.

4.2.3 Literaturpräparate

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert:

| | |
|-------------------------------------|------------|
| NaCp | [83, 161] |
| LiCp* | [162] |
| [CoCp ₂]PF ₆ | [144, 163] |
| Cp*Fe(TMEDA)Cl | [39] |
| Cp*Co(acac) | [39, 164] |
| Cp*Ni(acac) | [164, 165] |
| MgCp* ₂ | [166] |
| Mg(CpMe ₄) ₂ | [167] |
| Li(CpMe ₄) | [162, 167] |
| MnCl ₂ | [168] |
| NiCp ₂ | [169] |
| Tl(CpCN) | [88] |
| CrCl ₂ ·1,3 THF | [161, 170] |
| [Cr(Cp*)Cl] ₂ | [171] |
| FeCl ₂ ·1,5 THF | [172] |
| NiBr ₂ ·1,5 THF | [173] |
| VCp ₂ | [161, 174] |

4.3 Charakterisierungsmethoden

4.3.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mittels einer von H. Atzkern^[175] entwickelten Zelle mit 5 mL Elektrolytvolumen und einem rechnergesteuerten Princeton Applied Research Potentiostat 173/276 durchgeführt. Die Elektrodenanordnung bestand aus einer kombinierten Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin und einer Silberdrahtquasireferenz-Elektrode.^[176] Als Lösungsmittel wurde absolutes Propionitril bzw. *ortho*-Difluorbenzol (zur Messung der Verbindung **16**) eingesetzt, welche in der Zelle über aktiviertem Al₂O₃ (Fa. ICN, Typ Super I N, Nr. 04580) wiederholt nachgetrocknet wurden.^[72, 177] Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butyl-ammoniumhexafluorophosphat in einer Konzentration von 0,1 mol/L verwendet. Als interner Standard diente [CoCp₂]PF₆ bzw. FeCp₂. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit variiert zwischen 50 und 200 mV/s. Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte unter Einsatz eines PC-Programms von W. Amslinger (Version 1.87).^[178] Zur graphischen Darstellung wurde das Programm Origin 5.0 zum verwendet.



Abb. 4.1: CV-Messzelle

4.3.2 Elementaranalysen

Sämtliche Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der TU München durchgeführt. Die Elemente C, H, N wurden nach der Verbrennungsmethode bestimmt. Die Elemente Fe und Cu wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie detektiert.

4.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer IR-Spektrometer 1600 FTIR aufgenommen. Zur Messung wurden KBr-Presslinge aus 80-130 mg KBr angefertigt oder Lösungen in eine NaCl-Küvette gefüllt.

4.3.4 Massenspektrometrie

4.3.4.1 CI-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie neutraler Komplexe wurde an einem Varian Mat 50 - Spektrometer durch chemische Ionisation (CI-positiv, Protonierung \Rightarrow $[MH]^+$) durchgeführt.

4.3.4.2 FAB-Massenspektrometrie

Die kationischen Komplexe wurden durch FAB (Matrix: Nitrobenzylalkohol, Xe-Beschuss \Rightarrow $[M]^+$) ionisiert. Der höchste Peak des Isotopenmusters bezieht sich jeweils auf die Isotope 1H , ^{12}C , ^{56}Fe , ^{59}Co und ^{58}Ni .

4.3.4.3 MALDI/TOF-Massenspektrometrie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden im Labor für Strukturchemie des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TU München an einem BIKLEX III LDI TOF/RETOF Massenspektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Als Laser diente ein Stickstoff-Gaslaser ($\lambda = 337$ nm, Pulslänge 2 ns). Als Matrix wurde unbehandeltes Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen, Firma Aldrich) verwendet.

4.3.5 NMR-Spektroskopie

Geräte

Für die Aufnahme der NMR-Spektren kamen folgende Geräte zum Einsatz:

Jeol JNM GX 270, Messfrequenzen: 270,05 MHz (1H); 67,80 MHz (^{13}C)

Jeol JNM GX 400, Messfrequenzen: 400,04 MHz (1H); 100,61 MHz (^{13}C)

Bruker MSL 300/AV 300, Messfrequenzen: 300,13 MHz (1H); 75,47 MHz (^{13}C)

Bruker AV 500, Messfrequenz: 500,13 MHz (1H)

Bruker AC/AV 360, Messfrequenz: 90,55 MHz (^{13}C)

- An allen Geräten wurde in Hochauflösungsprobenköpfen mit rotierenden Röhrchen (\varnothing 5 mm, $v_{rot} = 15-20$ Hz) gemessen.

- Paramagnetische ^{13}C -NMR-Messungen (der Verbindungen **12**, **13**, **15**, **16**) wurden in einem High-Power-Solenoid-Probenkopf mit einem horizontal liegenden Probenröhrchen („Socke“, \varnothing 10 mm, Länge 30 mm) durchgeführt (siehe Kap. 2.3.1).^[47, 48] Für die Messung luftinstabiler Substanzen waren sowohl die 5 mm-Röhrchen als auch die Solenoid-Probengefäße mit Normschliffen versehen, unter Schutzgas befüllt und mit gefetteten Glasstopfen verschlossen.
- Für Festkörper-MAS-NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurde am *Bruker MSL 300/AV 300* ein 4 mm-MAS-Probenkopf *MAS 4 BL CP BB VTN* verwendet. Als Probengefäße dienten Rotoren (\varnothing 4 mm) aus ZrO_2 bzw. Si_3N_4 mit Kel-F-Kappen. Die maximalen Rotationsfrequenzen betragen 15 kHz bei ZrO_2 - und 16,9/ kHz bei Si_3N_4 -Rotoren.
- Die Festkörper-MAS-Spektren der Verbindung **22** wurden in einem 2,5 mm-MAS-Probenkopf *MAS 2.5 BL CP BB VTN* aufgenommen. Als Probengefäß diente ein Rotor (\varnothing 2,5 mm) aus ZrO_2 mit Kel-F-Kappen, welcher mit einer Rotationsfrequenz von 15 kHz bewegt wurde.
- Die Halbwertsbreiten der paramagnetischen und der MAS-NMR-Signale sind jeweils gerundete Werte

Die Rotoren wurden in einer Glovebox (Lab Master 130, M. Braun GmbH) mit ca. 100-150 mg (4 mm-Rotoren) bzw. 20-25 mg (2,5 mm-Rotor) Substanz dicht gepackt. Als interne Temperaturstandards bei der Aufnahme der MAS-NMR-Spektren von **12** wurden ca. 10 mg Nickelocen und für die Untersuchung von **13** ca. 10mg Vanadocen verwendet.^[119]

Referenzierung

Bei den Lösungs-NMR-Spektren wurden die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel (Fa. Deutero, Uvasol) als interner Standard relativ zu TMS verwendet.^[179]

Festkörper-NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurden extern auf den sekundären Standard Adamantan referenziert (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Chemische Verschiebungen des externen Standards Adamantan zur Referenzierung der Festkörper-MAS-NMR-Spektren

| Kern | Sekundärer Standard | Chemische Verschiebung [ppm] | Referenz |
|-----------------|---------------------|------------------------------|----------|
| ^1H | Adamantan | 2,00 | TMS |
| ^{13}C | Adamantan | 29,47 | TMS |

Bei paramagnetischen Messungen wurde die jeweilige Proben­temperatur aus der Verschiebung des Protonensignals des internen Temperaturstandards Nickelocen ermittelt, wobei für Lösungs- und Festkörper-MAS-NMR-Spektren unterschiedliche Abhängigkeiten bestehen. F. H. Köhler untersuchte die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung in Lösung (Abb. 4.2) durch direkte Temperaturmessung mittels eines Thermoelements im Probenröhrchen. Tabelle T (siehe Anhang) zeigt die experimentellen und paramagnetischen Verschiebungen.^[180]

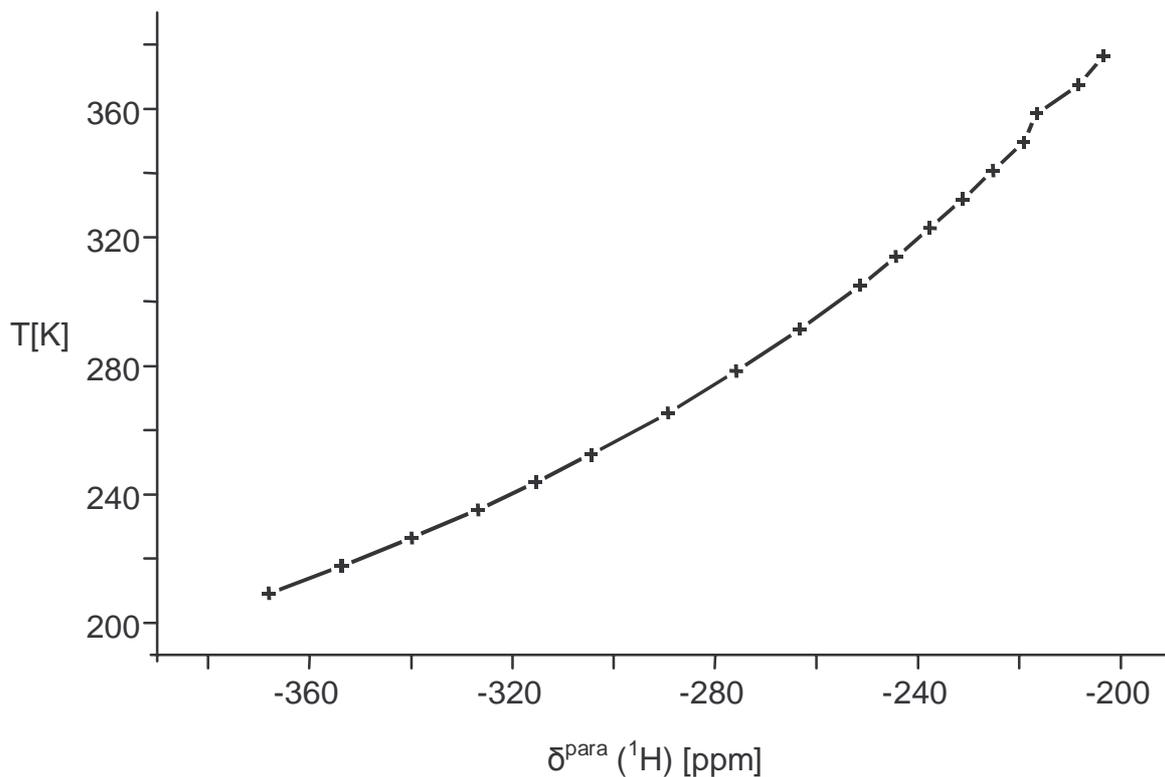


Abb. 4.2: Graphische Darstellung der Temperatur-Kalibrierkurve aus der chemischen Verschiebung des ^1H -NMR-Signals von Nickelocen in Lösung; diamagnetischer Standard: Ferrocen ($\delta (^1\text{H}) = 4,1$ ppm; Daten siehe Anhang Tabelle T

Frau Dr. X. Xie hat folgende $T/\delta(^1\text{H})$ -Beziehung (δ^{para} relativ zu Ferrocen) für Nickelocen in Festkörper-MAS-NMR-Spektren ermittelt (Gl. 4.1):^[181]

$$T = \frac{-79477}{(\delta^{\text{para}} - 8,69)}$$

Gl. 4.1

Abbildung 4.3 zeigt die graphische Darstellung.

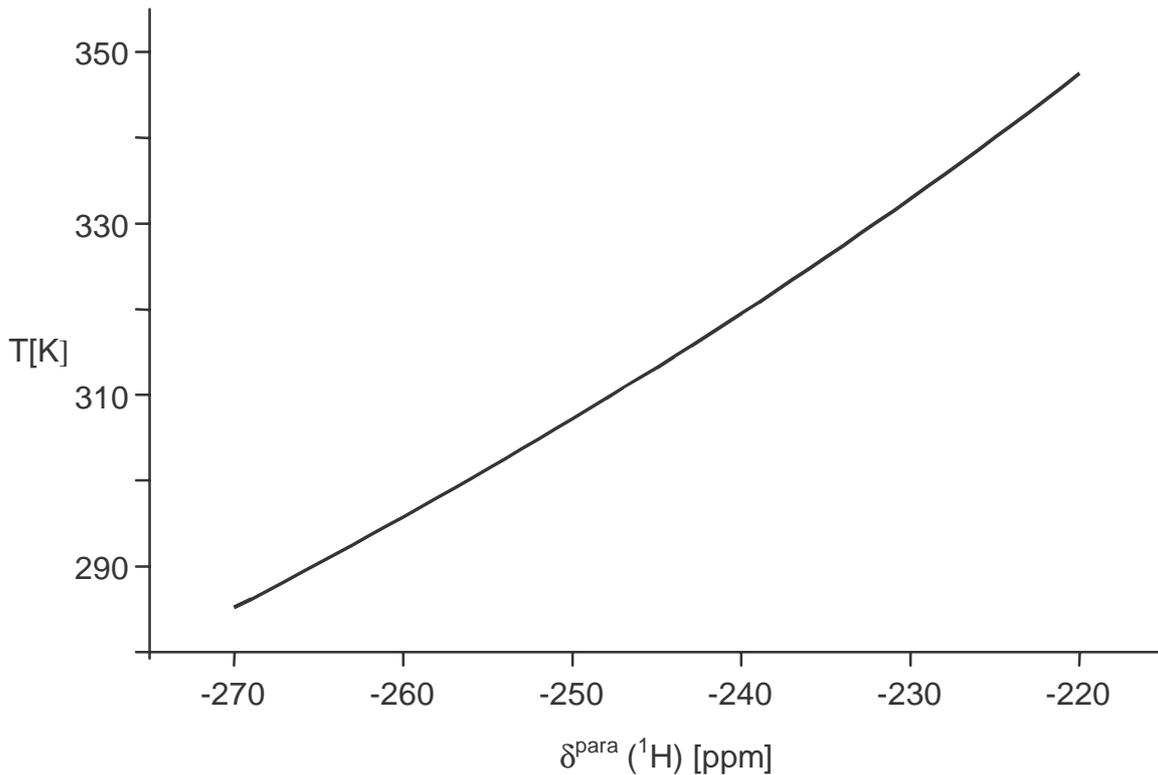


Abb. 4.3: Graphische Darstellung der Temperatur-Kalibrierkurven der chemischen Verschiebung des ^1H -NMR-Signals von Nickelocen im Festkörper

Seitenbandenanalyse und Simulation der MAS-NMR-Spektren

Die Seitenbandenanalyse und Simulation der MAS-NMR-Spektren gemäß Herzfeld und Berger^[62] wurden mit den Programmen HBA 1.3.0 und Wsolids 1.17.22 durchgeführt.^[108, 182]

4.3.6 Schmelzpunktanalyse

Die Schmelzpunkte wurden je nach Luftempfindlichkeit der Verbindungen in offenen bzw. abgeschmolzenen Glaskapillaren mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Modell 510) gemessen. Die gemessenen Werte sind nicht korrigiert.

4.3.7 Kristallstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Kappa CCD Area Diffraction System (NONIUS) durchgeführt; Drehanode; 50 kV; 60 mA; 3,0 kW; Graphit-Monochromator; $\lambda = 71,073$ pm; Mo- $\text{K}\alpha$. Die Berechnungen zur Strukturaufklärung und deren Auswertung wurden mit Hilfe des Programmsystems „STRUX-V“^[183] mit den

Computer-Programmen „PLATON-98“^[184], „SHELXL-97“^[185] und „SIR-92“^[186] durchgeführt.

4.3.8 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverspektren der Verbindungen **12-14** wurden von Dr. A. Lerf am Walther-Meissner Institut für Tieftemperaturforschung (Garching) an einem Diffraktometer *Iso-Debye-Flex 3000* aufgenommen. Als Röntgenlicht wurde Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) verwendet. Die Detektionskammer der Firma Huber besitzt einen Durchmesser von 114,8 mm.

Ständiger Druckausgleich wird über das Rückschlagventil R2 und die Waschflasche W3 gewährleistet. Chlor-Verunreinigungen werden im Ölpumpenvakuum abgezogen und in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Das gereinigte Produkt kann in Form nadelförmiger, farbloser Kristalle im geschlossenen Schlenkrohr rasch abgewogen werden und bis zur weiteren Verarbeitung bis zu drei Tage auf Trockeneis gelagert werden.

Ausbeute: (CICN, 61,47 g/mol): 35,0 g (0,569 mol, 56,9 % d.Th. bez. auf KCN)

4.4.2 3,10-Dicyanotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien und Isomere (3)

Die Synthese der dimeren Cyanocyclopentadien-Derivate (3) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von O. W. Webster durchgeführt.^[82] In einem geschlossenen Schlenkgefäß werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30,0 g (0,488 mol) Chlorcyan (1) in 150 mL THF gelöst. In die farblose Lösung werden anschließend unter Eiskühlung über einen Tropftrichter 208 mL einer Lösung von Natriumcyclopentadienid (2) in THF (2,35 M, 0,490 mol) getropft. Bei der exothermen Reaktion kann man sofort die Bildung eines feinen, farblosen Niederschlags und eine anfängliche Gelbfärbung beobachten. Die Suspension nimmt nach wenigen Minuten eine rotbraune Farbe an. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zwei weitere Stunden. Nun wird im Ölpumpenvakuum das gesamte Lösungsmittel entfernt und der entstandene braune Rückstand in 100 mL H₂O gelöst. Zur Neutralisierung der wässrigen Phase werden anschließend ca. 3 mL 0,1 n HCl zugegeben und danach viermal 100 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Als Rückstand bleibt das tiefrote, ölige Produkt, welches umgehend weiterverarbeitet wird.

Ausbeute (C₁₂H₁₀N₂; 182,2 g/mol): 60,2 g (0,330 mol, 67,6 % d. Th. bez. auf CICN)

4.4.3 Kaliumcyanocyclopentadienid (5)^[82]

20,0 g (0,110 mol) des Isomerengemisches des Cyanocyclopentadien-Dimers (3) werden im Wasserstrahlvakuum bei 170–180 °C (Ölbadtemperatur: 195–210 °C) destillativ gecrackt. Das leicht gelbliche Cyanocyclopentadien-Monomer (4), das bei einer Temperatur von 95–105 °C im Wasserstrahlvakuum übergeht, wird direkt in eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 11,1 g (0,110 mol) Kaliumcarbonat in 200 mL Propionitril geleitet. Anschließend rührt man die leicht rosafarbene Suspension zwei Stunden bei Raumtemperatur, trennt die Lösung vom Feststoff und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum

vollständig. Kristallisation aus einer mit *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung bei Raumtemperatur ergibt röntgenfähige, farblose Kristalle.

Ausbeute: (C₆H₄KN; 129,22 g/mol): 1,71 g (13,23 mol, 6,0 % d. Th. bez. auf **3**)

4.4.4 Cäsiumcyanocyclopentadienid (**7**)

9,11 g (0,050 mol) des Isomerengemisches des Cyanocyclopentadien-Dimers (**3**) werden im Wasserstrahlvakuum bei 170–180 °C (Ölbadtemperatur: 195–210 °C) destillativ gecrackt. Das leicht gelbliche Cyanocyclopentadien-Monomer (**4**), das bei einer Temperatur von 95–105 °C im Wasserstrahlvakuum übergeht, wird direkt in eine auf 0 °C gekühlte Suspension von 16,3 g (0,050 mol) Cäsiumcarbonat in 100 mL Propionitril geleitet. Anschließend rührt man die leicht braune Suspension zwei Stunden bei Raumtemperatur, trennt die Lösung vom Feststoff und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig. Kristallisation aus einer Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur ergibt analysenreine braune Kristalle.

Ausbeute: (C₆H₄NCs; 223,01 g/mol): 1,11 g (4,98 mmol, 5,0 % d. Th. bez. **3**)

Schmelzpunkt: 170-175 °C unter Zersetzung

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|--------|
| ber. [%]: | C 32,32 | H 1,81 | N 6,28 |
| gef. [%]: | C 32,79 | H 1,91 | N 6,18 |

Massenspektrometrie (CI, positiv) :

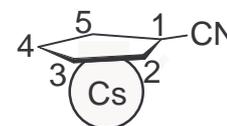
$m/z = 223,1$ (74,7 %, [M]⁺)
 $196,1$ (9,5 %, [M-(HCN)]⁺)
 $139,2$ (78,1 %, [M-(C₅H₄CN)]⁺)

Das Isotopenmuster wurde nicht ermittelt.

¹H-NMR (400,05 MHz, CD₃CN, digit. Auflsg. 0,37 Hz/Pkt.):

δ (ppm)¹ = 5,67 (ψt, H 3/4, 2H, ³J_{HH} = 2,8 Hz, 2H),
 6,07 (ψt, H 2/5, 2H, ³J_{HH} = 2,8 Hz, 2H)

¹eindeutige Zuordnung nicht gesichert



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, CD_3CN):

$$\begin{aligned}\delta \text{ (ppm)}^1 &= 84,1 \text{ (C 1)}, \\ &110,3 \text{ (C 2/5)}, \\ &114,0 \text{ (C 3/4)}, \\ &126,5 \text{ (CN)}\end{aligned}$$

¹eindeutige Zuordnung der Signale von C 2/5 und C 3/4 nicht gesichert

IR (KBr, cm^{-1}):

$$\begin{aligned}3073, 3095 \text{ (m, } \nu_{\text{CH}}) \\ 2191 \text{ (s, } \nu_{\text{CN}})\end{aligned}$$

4.4.5 1,1'-Dicyanoferrocen (11)

Zu einer Suspension von 1,49 g (6,37 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ in 100 mL THF werden 3,00 g (10,19 mmol) $\text{Ti}(\text{CpCN})$ (**6**) gegeben. Das graubraune Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluss erhitzt, wobei bereits nach wenigen Minuten eine Farbänderung der überstehenden Lösung nach orangegelb zu beobachten ist. Nun lässt man die Suspension innerhalb 1h auf Raumtemperatur abkühlen und trennt die orange Lösung vom Feststoff ab. Der Rückstand wird mit jeweils 20 mL THF so oft gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Das gesamte Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene abgezogen. Der braune Rückstand wird nun mit dreimal 50 mL Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen anschließend auf ca. 50 mL eingeeengt und auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Abtrennung der Lösung vom ausgefallenen Feststoff und Trocknen im Ölpumpenvakuum werden 294 mg eines gelborangen Pulvers erhalten. Durch erneutes Aufkonzentrieren der Lösung auf ca. 15 mL und Abkühlen auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ können weitere 165 mg des Produkts isoliert werden. Analysenreine Kristalle werden durch Umkristallisieren des Produkts aus Acetonitril bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Fe}$; 236,05 g/mol): 459 mg (1,94 mmol, 38,1 % d.Th. bez. auf **6**)

Schmelzpunkt: 160-162 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| ber. [%]: | C 61,06 | H 3,42 | N 11,87 |
| gef. [%] | C 61,07 | H 3,31 | N 11,74 |

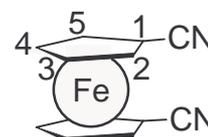
| | |
|------------------------------------|---|
| Massenspektrometrie (CI, 150 eV) : | Isotopenmuster von $[M]^+$ (ber. [%]/gef. [%]): |
| $m/z = 236,2$ (100 %, $[M]^+$) | 234 (7,1/6,2) |
| 209,2 (35,0 %, $[M-HCN]^+$) | 236 (100/100) |
| 149,2 (4,1 %, $[M-(C_5H_4CN)]^+$) | 237 (15,9/21,2) |

$^1\text{H-NMR}$ (270,05 MHz, DMSO- d_6 , digit. Auflsg.: 0,25 Hz/Pkt.):

$$\delta \text{ (ppm)}^1 = 4,69 \text{ (}\psi\text{t, H 2/5, }^3J_{\text{HH}} = 1,9 \text{ Hz, 2H),}$$

$$5,03 \text{ (}\psi\text{t, H 3/4, }^3J_{\text{HH}} = 1,9 \text{ Hz, 2H)}$$

¹eindeutige Zuordnung nicht gesichert



$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67,80 MHz, DMSO- d_6):

$$\delta \text{ (ppm)} = 54,5 \text{ (C 1),}$$

$$73,8 \text{ (C 2/5)}^2,$$

$$74,3 \text{ (C 3/4)}^2,$$

$$118,9 \text{ (CN)}$$

²Zuordnung gemäß Literatur^[106]

CP/MAS- $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, $v_{\text{rot}} = 15$ kHz, digit. Auflsg. 12,21 Hz/Pkt.):

$$\delta \text{ (ppm)} = 57,0 \text{ (C 1, } \Delta v_{1/2} = 90 \text{ Hz),}$$

$$74,8 \text{ (C 2-5, } \Delta v_{1/2} = 160 \text{ Hz),}$$

$$117,1 \text{ (CN, } \omega_{\text{Q}} = 208 \text{ Hz)}$$

IR (KBr, cm^{-1}):

$$3097,7 \text{ (m, } \nu_{\text{CH}})$$

$$2223,5 \text{ (s, } \nu_{\text{CN}})$$

4.4.6 1,1'-Dicyanocobaltocen (12)

a) Zu einer Suspension von 1,90 g (8,69 mmol) wasserfreiem CoBr_2 in 200 mL THF werden 4,09 g (13,89 mmol) $\text{Ti}(\text{CpCN})$ (**6**) gegeben. Das hellblau gefärbte Reaktionsgemisch wird nun 24 h unter Rückfluss erhitzt, wobei die überstehende Lösung nach wenigen Minuten eine Farbänderung zu grünbraun zeigt. Anschließend lässt man die Suspension innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die dunkelbraune Lösung vom Niederschlag ab und wäscht so oft mit jeweils 20 mL THF nach, bis die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden dann im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene abgezogen. Der schwarze Feststoff wird nun mit 100 mL Toluol mittels eines Soxhlet-

Extraktors 5 h extrahiert. Die braungelbe Lösung wird danach auf 50 mL reduziert und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die überstehende Flüssigkeit wird nach einem Tag vom feinkristallinen, schwarzen Produkt, welches anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wird (420 mg), abgetrennt. Durch erneutes Aufkonzentrieren der Lösung auf ca. 10 mL und erneutes Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ können weitere 115 mg **12** gewonnen werden.

b) Zu einer Suspension von 1,50 g (6,86 mmol) CoBr_2 in 50 mL THF wird eine Lösung von 1,42 g (10,99 mmol) $\text{K}(\text{CpCN})$ (**5**) in 50 mL THF gegeben, wobei sich das hellblau gefärbte Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten grünbraun färbt. Nun wird die Suspension 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die THF-Phase vom Feststoff ab und wäscht den Rückstand so oft mit jeweils 20 mL THF nach, bis die überstehende Lösung farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene abgezogen und der schwarze Rückstand mit 100 mL Toluol in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Die Toluollösung wird nun auf 50 mL reduziert und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Der ausgefallene, schwarze Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet (393 mg). Nach erneutem Aufkonzentrieren der Toluol-Lösung auf ca. 10 mL und Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ können weitere 250 mg Produkt isoliert werden.

Ausbeute: ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Co}$; 239,14 g/mol):

a) 535 mg (2,24 mmol, 32,2 % d. Th. bez. auf **6**)

b) 643 mg (2,69 mmol, 48,9 % d. Th. bez. auf **5**)

Schmelzpunkt: 189-193 $^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| ber. [%]: | C 60,27 | H 3,37 | N 11,71 |
| gef. [%] | C 60,34 | H 3,30 | N 11,65 |

Massenspektrometrie (CI, positiv) :

Isotopenmuster von $[\text{M}]^+$ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|---|-----------------|
| $m/z = 239,5$ (100 %, $[\text{M}]^+$) | 239 (100/100) |
| 212,3 (22,2 %, $[\text{M}-\text{HCN}]^+$) | 240 (13,0/13,5) |
| 149,5 (13,0 %, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{CN})]^+$) | |

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, Toluol- d_8 , 301,6 K):

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = 12,3 \text{ (H 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 230 \text{ Hz, 2H),}$$

$$-50,7 \text{ (H 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 450 \text{ Hz, 2H)}$$

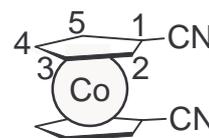
$^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, CH_3CN , 293,7 K):

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = 1310,5 \text{ (C 1, } \Delta\nu_{1/2} = 1830 \text{ Hz, 1C),}$$

$$-93,2 \text{ (C 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 820 \text{ Hz, 2C),}$$

$$776,5 \text{ (C 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 2650 \text{ Hz, 2C),}$$

$$-560,1 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 2210 \text{ Hz, 1C)}$$



CP/MAS- $^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14,9$ kHz, 335,0 K):

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = 29,2 \text{ (H 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 2,16 \text{ kHz, 2H),}$$

$$-49,2 \text{ (H 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 2,21 \text{ kHz, 2H)}$$

CP/MAS- $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 13$ kHz, 323,3 K):

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = 792,2 \text{ (C 1, } \Delta\nu_{1/2} = 1760 \text{ Hz, 1C),}$$

$$-200,2 \text{ (C 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 2300 \text{ Hz, 2C)}$$

$$726,0 \text{ (C 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 1770 \text{ Hz, 2C),}$$

$$-523,4 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 1450 \text{ Hz, 1C)}$$

IR (KBr, cm^{-1}):

$$3094,5 \text{ (m, } \nu_{\text{CH}})$$

$$2209,5 \text{ (s, } \nu_{\text{CN}})$$

4.4.7 1,1'-Dicyanonickelocen (13)

a) Zu einer Suspension von 1,44 g (4,42 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ in 200 mL THF werden 2,08 g (7,06 mmol) $\text{Ti}(\text{CpCN})$ (**6**) gegeben. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluss erhitzt, wobei nach wenigen Minuten eine Grünfärbung der überstehenden Lösung zu verzeichnen ist. Anschließend lässt man die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlen. Die intensiv grüne Lösung wird vom Feststoff abgetrennt und der Rückstand so oft mit jeweils 50 mL THF gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene abgezogen. Der grüne Rückstand wird mit 100 mL Toluol mittels eines Soxhlet-Extraktors extrahiert. Die Toluollösung wird hierauf auf ca. 50 mL eingengt und auf -20 °C abgekühlt, wobei ein schmutziggrünes Produkt

ausfällt, das nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum in Form eines feinkristallinen grünen Pulvers (164 mg) vorliegt. Nach erneutem Aufkonzentrieren der Toluollösung auf 10 mL und Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ können weitere 94 mg Produkt isoliert werden.

b) Zu einer Suspension von 1,45 g $\text{NiBr}_2 \cdot 1,5 \text{ THF}$ (4,45 mmol) in 80 mL THF wird eine Lösung von 0,92 mg (7,12 mmol) $\text{K}(\text{CpCN})$ (**5**) in 80 mL THF gegeben. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird 5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei bereits nach 15 min eine Grünfärbung der überstehenden Lösung zu beobachten ist. Nun lässt man die Suspension auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die tiefgrüne Lösung vom Feststoff ab und wäscht so oft mit jeweils 20 mL THF nach, bis die überstehende Lösung farblos ist. Danach wird die THF-Phase bis zur Trockene abgezogen und der Rückstand mit 100 mL Toluol mittels eines Soxhlet-Extraktor extrahiert. Die Toluollösung wird nun auf 50 mL eingengt und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wobei das schmutziggrüne Produkt ausfällt, das nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum als feinkristallines grünes Pulver (274 mg) vorliegt. Nach erneutem Aufkonzentrieren der Toluollösung und Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ können weitere 169 mg Produkt isoliert werden.

Ausbeute: ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Ni}$; 238,89 g/mol):

a) 258 mg (1,08 mmol, 30,6 % d. Th. bez. auf **6**)

b) 443 mg (1,85 mmol, 52,0 % d. Th. bez. auf **5**)

Schmelzpunkt: 170-173 $^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|---------|
| ber. [%]: | C 60,33 | H 3,38 | N 11,73 |
| gef. [%] | C 60,59 | H 3,46 | N 11,77 |

Massenspektrometrie (CI, positiv) :

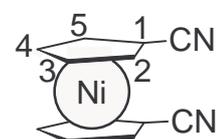
Isotopenmuster von $[\text{M}]^+$ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|---|-----------------|
| $m/z = 238,4$ (100 %, $[\text{M}]^+$) | 238 (100/100) |
| 211,2 (91,1 %, $[\text{M}-\text{HCN}]^+$) | 239 (13,0/13,4) |
| 148,4 (51,6 %, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{CN})]^+$) | 240 (38,8/37,0) |

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, Toluol- d_8 , 301,6 K) :

δ^{exp} (ppm) = -219,2 (H 2/5, $\Delta\nu_{1/2} = 690 \text{ Hz}$, 2H)

-242,0 (H 3/4, $\Delta\nu_{1/2} = 660 \text{ Hz}$, 2H)



^{13}C -NMR (67,80 MHz, CH_3CN , 293,7 K):

$$\begin{aligned}\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} &= 1593,8 \text{ (C 1, } \Delta\nu_{1/2} = 1250 \text{ Hz, 1C),} \\ &1342,1 \text{ (C 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 2140 \text{ Hz, 2C),} \\ &1444,2 \text{ (C 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 2980 \text{ Hz, 2C),} \\ &-1092,9 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 1140 \text{ Hz, 1C)}\end{aligned}$$

CP/MAS- ^1H -NMR (300,13 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 14,9$ kHz, 335,0 K):

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = -152,3 \text{ (H 2-5, } \Delta\nu_{1/2} = 4230 \text{ Hz, 4H)}$$

CP/MAS- ^{13}C -NMR (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz, 335,0 K):

$$\begin{aligned}\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} &= 845,3 \text{ (C 1, } \Delta\nu_{1/2} = 2230 \text{ Hz, 1C),} \\ &825,3 \text{ (C 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 2000 \text{ Hz, 2C)}^1, \\ &911,4 \text{ (C 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 2000 \text{ Hz, 2C)}^1, \\ &-747,7 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 1240 \text{ Hz, 1C)}\end{aligned}$$

¹ $\Delta\nu_{1/2}$ sind Werte des simulierten Spektrums

IR (KBr, cm^{-1}):

$$3096,4 \text{ (m, } \nu_{\text{CH}})$$

$$2217,1 \text{ (s, } \nu_{\text{CN}})$$

4.4.8 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (14)

Zu einer Lösung von 1,89 g (5,51 mmol) Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethylendiamin)eisen(II) (**8**) in 40 mL Toluol wird eine Lösung von 0,71 g (5,51 mmol) $\text{K}(\text{CpCN})$ (**5**) in 20 mL THF langsam zugetropft. Dabei ist an der Eintropfstelle eine augenblickliche Farbänderung von grüngelb nach orangegelb und die Entstehung eines feinen Niederschlags zu erkennen. Nach vollständiger Zugabe der Ligandlösung liegt eine orangegelbe Suspension vor, die 1 h gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene abgezogen und das Produkt aus dem gelbbraunen Rückstand mit 100 mL Hexan extrahiert. Man wäscht noch mit jeweils 15 mL Hexan so oft nach, bis die überstehende Lösung farblos ist. Die vereinigten Hexanphasen werden nun auf 30 mL eingeeengt und zur Kristallisation des Produkts auf -20 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird dann von der Lösung abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das analysenreine Produkt in Form eines feinkristallinen orangebraunen Pulvers

(945 mg). Durch erneutes Aufkonzentrieren der Lösung auf ca. 10 mL und Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ können weitere 305 mg des Produkts isoliert werden.

Ausbeute: ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NFe}$; 281,18 g/mol):

1,25 g (4,44 mmol, 80,6 % d. Th. bez. auf **8**)

Schmelzpunkt: 76-78 $^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|--------|
| ber. [%]: | C 68,35 | H 6,81 | N 4,98 |
| gef. [%] | C 68,00 | H 6,77 | N 4,95 |

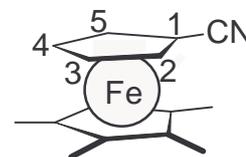
Massenspektrometrie (CI, positiv) :

Isotopenmuster von $[\text{M}]^+$ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|---|-----------------|
| $m/z = 280,9$ (100 %, $[\text{M}]^+$) | 279 (5,6/6,2) |
| 265,9 (4,63 %, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$) | 280 (1,6/2,8) |
| 189,9 (11,2 %, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_5\text{CN})]^+$) | 281 (100/100) |
| | 282 (19,2/20,3) |

$^1\text{H-NMR}$ (270,05 MHz, Toluol- d_8 , (digit. Auflsg.: 0,37 Hz/Pkt.)

| |
|---|
| δ^{exp} (ppm) ¹ = 1,62 (s, Cp*- CH_3 , 15 H), |
| 3,42 (ψt , H 2/5, $^3J_{\text{HH}} = 1,9\text{ Hz}$, 2H) |
| 3,65 (ψt , H 3/4, $^3J_{\text{HH}} = 1,9\text{ Hz}$, 2H) |



¹eindeutige Zuordnung der Signale von H 2/5 und H 3/4 nicht gesichert

$^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (67,80 MHz, Toluol- d_8)

| |
|---|
| δ^{exp} (ppm) = 10,2 (Cp*- CH_3), |
| 55,2 (C 1), |
| 74,1 (C 2/5) ¹ , |
| 74,2 (C 3/4) ¹ , |
| 81,9 (Cp*-Ring-C), |
| 119,4 (CN) |

²Zuordnung gemäß Literatur^[106]

CP/MAS- ^{13}C -NMR (75,47 MHz, $v_{\text{rot}}=15$ KHz, digit. Auflsg. 12,21 Hz/Pkt.)

$$\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)} = 10,2 \text{ (Cp}^*\text{-CH}_3, \Delta v_{1/2} = 95 \text{ Hz),}$$

$$51,9 \text{ (C1, } \Delta v_{1/2} = 94 \text{ Hz),}$$

$$72,9 \text{ (C 2/5, } \Delta v_{1/2} = 124 \text{ Hz)}^1,$$

$$74,5 \text{ (C 3/4, } \Delta v_{1/2} = 124 \text{ Hz)}^1,$$

$$80,5 \text{ (Cp}^*\text{-Ring, } \Delta v_{1/2} = 92 \text{ Hz),}$$

$$117,6 \text{ (CN, } \omega_{\text{Q}} = 195 \text{ Hz)}$$

¹ eindeutige Zuordnung nicht gesichert

IR (KBr, cm^{-1}):

$$2969,7; 2903,7 \text{ (m, } \nu_{\text{CH}})$$

$$2210,0 \text{ (s, } \nu_{\text{CN}})$$

4.4.9 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylcobaltocen (15)

Zu einer Lösung von 2,91 g (9,92 mmol) Acetylacetonato(pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt(II) (**9**) in 100 mL Toluol wird eine Suspension von 1,41 g (10,9 mmol) K(CpCN) (**5**) in 50 mL Toluol gegeben. Nun wird das Reaktionsgemisch 10 h unter Rückfluss erhitzt, wobei bereits nach 10 min eine leichte Farbänderung der überstehenden Lösung von intensiv rotgelb nach rotbraun zu beobachten ist. Danach lässt man die Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Anschließend wird das Produkt mit 100 mL Hexan extrahiert und der Rückstand so oft mit jeweils 20 mL Hexan nachgewaschen, bis die überstehende Lösung farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden auf 30 mL eingengt und zur Kristallisation auf -20 °C gekühlt. Die Lösung wird nun vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt und dieser im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält ein kristallines, rotbraunes, analysenreines Produkt (1,35 g). Durch weiteres Aufkonzentrieren der übrigen Toluollösung auf 10 mL und erneutes Abkühlen auf -20 °C können weitere 0,89 g Produkt isoliert werden.

Ausbeute: ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NCo}$; 284,26 g/mol):

$$2,24 \text{ g (7,88 mmol, 79,4 \% d. Th. bez. auf } \mathbf{9})$$

Schmelzpunkt: 70-72 °C

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|--------|
| ber. [%]: | C 67,60 | H 6,74 | N 4,93 |
| gef. [%] | C 67,55 | H 7,03 | N 4,45 |

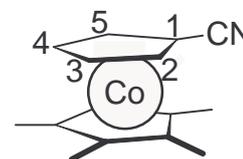
Massenspektrometrie (CI, positiv) :

Isotopenmuster von $[M]^+$ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|---|-----------------|
| $m/z = 284,6$ (100 %, $[M]^+$) | 284 (100/100) |
| 194,6 (1,4 %, $[M-(C_5H_4CN)]^+$) | 285 (18,3/18,3) |
| 133,4 (13,0 %, $[M-(C_{10}H_{15}CN)]^+$) | |

1H -NMR (300,13 MHz, Toluol- d_8 , 344,6 K):

$$\begin{aligned} \delta^{exp} \text{ (ppm)} &= 37,3 \text{ (Cp}^*\text{-CH}_3, \Delta\nu_{1/2} = 90 \text{ Hz, 15H)} \\ &-2,3 \text{ (H 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 100 \text{ Hz, 2H),} \\ &-36,3 \text{ (H 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 140 \text{ Hz, 2H)} \end{aligned}$$



^{13}C -NMR (75,47 MHz, Toluol- d_8 , 327,2 K, digit. Auflsg.: 13,87 Hz/Pkt.):

$$\begin{aligned} \delta^{exp} \text{ (ppm)} &= -152,2 \text{ (Cp}^*\text{-CH}_3, \Delta\nu_{1/2} = 370 \text{ Hz, } J_{CH} = 111 \text{ Hz, 5C),} \\ &1155,0 \text{ (C 1, 1C)}^1 \\ &85,7 \text{ (C 2/5, } \Delta\nu_{1/2} = 340 \text{ Hz, } J_{CH} = 153 \text{ Hz, 2C),} \\ &609,3 \text{ (C 3/4, } \Delta\nu_{1/2} = 790 \text{ Hz, 2C),} \\ &-378,3 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 430 \text{ Hz, 1C)} \\ &560,2 \text{ (Cp}^*\text{-Ring, } \Delta\nu_{1/2} = 820 \text{ Hz, 5C)} \end{aligned}$$

¹Signal zu schwach zur Bestimmung von $\Delta\nu_{1/2}$

IR (KBr, cm^{-1}):

$$\begin{aligned} &3089,8 \text{ (m, } \nu_{CH}) \\ &2194,4 \text{ (s, } \nu_{CN}) \end{aligned}$$

4.4.10 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylnickelocen (16)

Zu einer Lösung von 2,18 g (7,44 mmol) Acetylacetonato(pentamethylcyclopentadienyl)-nickel(II) (**10**) in 100 mL Toluol werden 1,06 g (8,20 mmol) K(CpCN) (**5**) in 50 mL Toluol gegeben. Nun wird die Suspension unter Rückfluss 10 h erhitzt, wobei nach 1 h eine Farbänderung von tiefrot nach grünbraun zu beobachten ist. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die grünbraune Lösung vom Feststoff ab und wäscht

mit jeweils 20 mL Toluol so oft nach, bis die überstehende Lösung farblos ist. Anschließend wird das Toluol im Ölpumpenvakuum abgezogen, und man erhält ein dunkelgrünes Produktgemisch aus Decamethylnickelocen und **16**, welche gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in einem Verhältnis von etwa 1:1 vorliegen. 500 mg Produktgemisch (0,77 mmol $\text{NiCp}^*_2 + 0,86$ mmol **16**) werden in 2 mL Hexan gelöst und auf eine Al_2O_3 -Säule (Länge 12 cm, Durchmesser 3,5 cm) aufgetragen. Die Elution mit Et_2O ergibt eine tiefgrüne NiCp^*_2 - und danach eine lindgrüne Produktfraktion. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das erhaltene Produkt einer zweiten chromatographischen Reinigung unter gleichen Bedingungen unterzogen. Das Produkt liegt nun nach Entfernung des Lösungsmittels als grünbraunes Pulver in einer Reinheit von 97 % (gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) vor.

Ausbeute: ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NNi}$; 284,02 g/mol):

120 mg (0,42 mmol, 48,8 % d. Th. bez. auf den Anteil an **16** im Produktgemisch; 5,7 % d. Th. bez. auf **10**)

Schmelzpunkt: 37-40 °C

Elementaranalyse:

| | | | |
|--|---------|--------|--------|
| ohne Verunreinigung: ber. [%]: | C 67,70 | H 6,74 | N 4,93 |
| mit 3 % Cp^*_2Ni : ber. [%]: | C 67,82 | H 6,82 | N 4,78 |
| gef. [%] | C 68,71 | H 6,93 | N 4,75 |

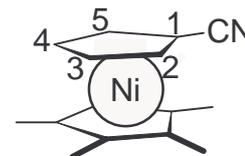
Massenspektrometrie (CI, positiv) :

Isotopenmuster von $[\text{M}]^+$ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|---|-----------------|
| $m/z = 284,6$ (100 %, $[\text{M}]^+$) | 284 (100/100) |
| 194,6 (1,4 %, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{CN})]^+$) | 285 (18,3/18,3) |
| 134,4 (13,0 %, $[\text{M}-(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CN})]^+$) | |

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, Toluol- d_8 , 331,2 K):

δ^{exp} (ppm) = 250,3 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 640$ Hz, 15H)
 -146,0 (H 2/5, $\Delta\nu_{1/2} = 590$ Hz, 2H),
 -161,7 (H 3/4, $\Delta\nu_{1/2} = 570$ Hz, 2H)



^{13}C -NMR (75,47 MHz, Toluol- h_8 , 293,8 K)¹:

$$\begin{aligned}\delta^{\text{exp}} \text{ (ppm)}^1 &= -800,3 \text{ (Cp}^*\text{-CH}_3, \Delta\nu_{1/2} = 370 \text{ Hz, 5 C)}, \\ &1540,1 \text{ (C 1, 1C)}^2, \\ &1245,9 \text{ (C 2/5, 2C)}^2, \\ &1317,8 \text{ (C 3/4, 2C)}^2, \\ &-904,2 \text{ (CN, } \Delta\nu_{1/2} = 430 \text{ Hz, 1C)}\end{aligned}$$

¹ Cp*-Ring-C-Signal nicht gefunden aufgrund zu geringer Konzentration

² Signal zu schwach zur Bestimmung von $\Delta\nu_{1/2}$

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹):

2963, 2929 (s, ν_{CH})

2213,5 (s, ν_{CN})

4.4.11 Umsetzung von Lithiumtetramethylcyclopentadienid (**17**) mit CICN (**1**)

In einem Kolben werden 1,60 g (12,5 mmol) Li(CpMe₄) (**17**) mit 100 mL THF versetzt. Die bräunliche Suspension wird auf 0 °C gekühlt. Anschließend tropft man unter starkem Rühren eine ebenfalls auf 0 °C vorgekühlte Lösung von 77 mg (12,5 mmol) CICN (**1**) in 13 mL THF in das Reaktionsgefäß. Nach wenigen Sekunden löst sich der Niederschlag auf und es entsteht eine rotbraune Lösung. Man rührt eine weitere Stunde und lässt das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der rotbraune Rückstand in 100 mL H₂O gelöst und mit viermal 100 mL Ether extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phasen und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man eine viskose rotbraune Flüssigkeit, welche destillativ gereinigt wird. Das Produktgemisch siedet im Wasserstrahlvakuum bei einer Temperatur von 70-85 °C (Ölbadtemperatur 110-120 °C) und kondensiert als gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute (berechnet für ein 2:3-Gemisch von C₁₀H₁₃N; 147,22 g/mol und C₉H₁₀Cl;

156,66 g/mol gemäß GC/MS):

1,02 g (2,7 mmol C₁₀H₁₃N + 4,0 mol C₉H₁₃Cl, zusammen 53,6 % d. Th. bez. auf **17**)

GC/MS: siehe Tabelle 3.10 (Kap. 3.4.1)

Massenspektrometrie (EI, 70eV):

Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch (**19**):

147 [M]⁺, 132 [M – CH₃]⁺, 117 [M – 2 CH₃]⁺, 105 [M – CH₃; – CN]⁺

Chloro-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch:

156 [M]⁺, 141 [M – CH₃]⁺, 121 [M – Cl]⁺, 105 [M – Cl; – CH₃]⁺

4.4.12 Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch (**19**)

In einem Kolben werden 7,29 g (27,5 mmol) Bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)-magnesium (**18**) in 60 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend tropft man unter starkem Rühren langsam eine ebenfalls auf 0 °C vorgekühlte Lösung von 3,36 g (57,7 mmol) ClCN (**1**) in 60 mL THF in das Reaktionsgemisch. Erst nach ca. 50 Tropfen beobachtet man eine leichte Gelbfärbung der Lösung, jedoch noch keine Niederschlagsbildung. Man lässt 3 Tage bei Raumtemperatur rühren, wobei sich allmählich die Entstehung eines weißen Niederschlages und eine Rosafärbung der Lösung abzeichnen. Danach wird das THF im Ölpumpenvakuum entfernt, der braunrote Rückstand in 200 mL H₂O gelöst und mit viermal 100 mL Ether extrahiert. Nach Abtrennung der vereinigten organischen Phasen und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man eine viskose rotbraune Flüssigkeit, welche destillativ gereinigt wird. Das Produktgemisch siedet im Wasserstrahlvakuum bei einer Temperatur von 80-85 °C (Ölbadtemperatur: 110-120 °C) und kondensiert als zitronengelbe, niederviskose Flüssigkeit.

Ausbeute: (C₁₀H₁₃N; 147,22 g/mol): 4,12 g (28,0 mmol, 51,2 % d. Th. bez. auf **18**)

GC/MS:

| Retentionszeit [min] | Anteil | m/z | Substanz |
|----------------------|--------|-----|----------------|
| 13,23 | 80,8 % | 147 | Hauptprodukt |
| 14,24 | 15,7 % | 147 | Nebenprodukt 1 |
| 14,18 | 2,3 % | 147 | Nebenprodukt 2 |

Massenspektrometrie (EI, 70eV):

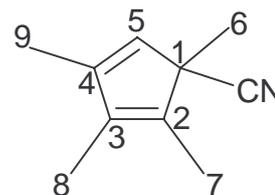
147 [M]⁺, 132 [M – CH₃]⁺, 117 [M – 2 CH₃]⁺, 105 [M – CH₃; – CN]⁺, 77 [M – 4 CH₃]⁺

Hauptprodukt: $^1\text{H-NMR}$ (270,04 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 1,32 (s, H 6, 3H); 1,78; 1,87;
1,97 (s, H 7-9, 9 H); 5,89 (s, H 5, 1H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (67,80 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) = 9,8 (C 6); 12,4; 12,6 (C 7-9); 51,2 (C 1), 120,7 (CN);
132,4 (C 5), 135,6; 136,1; 143,0 (C 2-4)

**4.4.13 Kalium-1-cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid (20)**

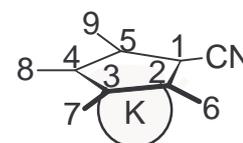
Es werden Lösungen von 500 mg (3,40 mmol) Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien-Isomerengemisch (**19**) in 6 mL Ether und 542 mg (2,72 mmol) $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 10 mL Ether hergestellt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Lösung wird bei dieser Temperatur langsam zur Cyanotetramethylcyclopentadien-Lösung unter Rühren zugetropft, wobei bereits nach dem ersten Tropfen eine leichte Gelbfärbung zu beobachten ist. Nach vollständiger Zugabe liegt eine klare tiefgelbe Lösung vor. Beim langsamen Erwärmen fällt bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein feiner rosafarbener Niederschlag aus, der bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ von der Lösung getrennt wird. Man wäscht den Niederschlag mit 2 mL Et_2O nach und trocknet ihn im Ölpumpenvakuum. Die übrige Lösung wird oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langsam dunkelbraun. Der entstandene braune Niederschlag wird verworfen.

Ausbeute: ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NK}$; 185,31 g/mol): 30 mg (0,16 mmol, 4,8 % d. Th. bez. auf **19**)

 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO_6):

δ (ppm)¹ = 1,76 (s, H 6/9, 6 H), 1,92 (s, H 7/8, 6 H)

¹eindeutige Zuordnung nicht gesichert

 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (67,80 MHz, DMSO_6):

δ (ppm)¹ = 12,1 (C 6/9); 13,0 (C 7/8); 79,5 (C 1); 112,0 (C 2/5); 114,8
(C 3/4); 127,8 (CN)

¹eindeutige Zuordnung der Signalaare C 2/5-C 3/4 und C 6/9-C 7/8 nicht gesichert

4.4.14 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen (21)

Eine hellbraune Lösung von 30 mg (0,16 mmol) $\text{K}(\text{CpMe}_4\text{CN})$ (**20**) in 20 mL THF wird zu einer Suspension von 75 mg (0,32 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 1,5\text{ THF}$ in 10 mL THF gegeben und bei

Raumtemperatur 24 h gerührt. Die Farbe der Suspension ändert sich nach wenigen Minuten zu tiefbraun. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt in einer Soxhletapparatur mit 50 mL Et₂O 3 h lang extrahiert. Man erhält eine gelborangefarbene Lösung, die auf ca. 10 mL eingengt und auf -20 °C abgekühlt wird. Es fallen 24 mg des gelborangen, feinkristallinen Produkts aus. Durch weiteres Aufkonzentrieren der Lösung auf 5 mL können bei -20 °C weitere 11 mg des Produkts gewonnen werden. Zur Reinigung wird das Produkt sublimiert (Ölpumpenvakuum, Ölbadtemperatur: 100 °C). Der Hauptanteil des ausgefallenen Niederschlags erweist sich jedoch als farbloses Nebenprodukt.

Ausbeute: (C₂₀H₂₄N₂Fe; 348,27 g/mol): 12 mg (0,034 mmol, 21,5 % d. Th. bez. auf **20**)

Schmelzpunkt: 173-176 °C

Elementaranalyse:

| | | | |
|-----------|---------|--------|--------|
| ber. [%]: | C 68,98 | H 6,95 | N 8,04 |
| gef. [%] | C 55,97 | H 5,72 | N 5,26 |

Massenspektrometrie (CI, positiv) :

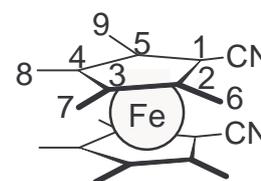
Isotopenmuster von [M]⁺ (ber. [%]/gef. [%]):

| | |
|--|-----------------|
| m/z = 348,4 (100 %, [M] ⁺) | 348 (100/100) |
| 323,2 (28,5 %, [M-CN] ⁺) | 349 (23,0/25,3) |
| 202,0 (3,29 %, [M-Cp*] ⁺) | 350 (2,9/3,2) |
| | 346 (6,4/5,6) |

¹H-NMR (270,04 MHz, C₆D₆):

δ (ppm)¹ = 1,41 (s, H 6/9, 6 H); 1,58 (s, H 7/8, 6 H)

¹eindeutige Zuordnung nicht gesichert



¹³C-¹H-NMR (67,80 MHz, C₆D₆):

δ (ppm)¹ = 8,3 (C 6/9); 9,3 (C 7/8); 55,8 (C1),

83,8 (C 2/5); 84,2 (C 3/4); 118,3 (CN)

¹eindeutige Zuordnung der Signalaare C 2/5-C 3/4 und C 6/9-C 7/8 nicht gesichert

IR (CHCl₃, cm⁻¹):

2977, 2955 (s, ν_{CH});

2217,2 (s, ν_{CN})

4.5 Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{OTf})_2(\text{Tol})]$ mit **14** (**22**)

92,0 mg (0,178 mmol) $[\text{Cu}(\text{OTf})_2(\text{Tol})]$ und 200 mg (0,711 mmol) 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen (**14**) werden in 7 mL Toluol gelöst. Das braungraue Reaktionsgemisch wird bei 70 °C 30 min gerührt, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht und sich ein dunkelgrüner Niederschlag am Kolbenrand festsetzt. Die Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein orangebrauner Feststoff (**22A**) zurückbleibt. Der grüne Rückstand wird ebenfalls im Vakuum getrocknet und man erhält einen schmutziggrünen Feststoff (**22B**).

Elementaranalyse:

| | | | | | |
|-------------|-------------|-------|----|-----|------------------------------|
| 22A: | gef. [%] Fe | 14,54 | Cu | 4,4 | Verhältnis: Cu:Fe = 1 : 3,30 |
| 22B: | gef. [%] Fe | 8,74 | Cu | 9,2 | Verhältnis: Cu:Fe = 1 : 0,95 |

Massenspektrometrie (FAB): **22A**

| | |
|---|--|
| $m/z = 190,1$ (3,31 %, $[\text{FeCp}^*]$) | $281,2$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]$) |
| $343,0$ (8,88 %, $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]$) | $624,9$ (46,11 %, $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]_2$) |

Massenspektrometrie (FAB): **22B**

| | |
|---|---|
| $m/z = 190,1$ (2,68 %, $[\text{FeCp}^*]$) | $281,1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]$) |
| $343,0$ (3,15 %, $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]$) | $624,9$ (10,0 %, $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)]_2$) |

MALDI-Massenspektrometrie (Dithranol):



¹als einziger Peak zugeordnet

CP/MAS-¹³C-NMR (75,47 MHz, $\nu_{\text{rot}}=15$ KHz)²: **22A**

δ^{exp} (ppm) = 7,9; 9,2 ($\text{Cp}^*\text{-CH}_3$); 73,4 (C 2-5); 80,5 ($\text{Cp}^*\text{-Ring}$)

² ungenügendes S/N-Verhältnis zur Bestimmung realistischer Halbwertsbreiten

IR (KBr, cm^{-1}): **22A:** 2360,0 (s, ν_{CN}), 2343,1 (m, ν_{CN})

22B: 2237,5 (m, ν_{CN})

4.6 Beschreibungen weiterer Syntheseveruche

4.6.1 Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanovanadocen

315 mg (2,00 mmol) VCl_3 werden zusammen mit 3 mg (0,13 mmol) NaH in 50 mL THF 12 h unter Rückfluss erhitzt. Es bildet sich eine tiefrote Lösung mit einem rosafarbenen Niederschlag. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 0,650 g (10,0 mmol) Zink-Staub dazu, wobei sich die Färbung der Suspension nach wenigen Minuten nach tiefviolett ändert. Man rührt einen Tag und gibt direkt in die Reaktionsmischung 520 mg (4,00 mmol) $K(CpCN)$ (**5**). Die Suspension nimmt nach wenigen Minuten eine schmutzigdunkelrote Färbung an. Man rührt 5 h bei Raumtemperatur, trennt die Lösung vom Feststoff ab und wäscht den Niederschlag so oft mit jeweils 10 mL THF nach, bis die überstehende Lösung farblos wird. Die vereinigten THF-Phasen werden auf 20 mL aufkonzentriert und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Es fällt ein rotgrüner, feinkristalliner Niederschlag aus.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale bei 229,0 und 24,3 ppm ($T = 298\text{ K}$, THF-d_8), welche die Entstehung des gewünschten Produkts nicht ausschließen. Elementaranalyse und Massenspektrum weisen jedoch eindeutig auf ein anderes Produkt hin.

4.6.2 Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanochromocen

1,00 g (4,62 mmol) $CrCl_2 \cdot 1,3\text{ THF}$ werden in 50 mL THF teilweise gelöst. In die blaugrüne Suspension wird nun eine Lösung von 970 mg (7,50 mmol) $K(CpCN)$ (**5**) in 50 mL THF getropft, wobei an der Eintropfstelle sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Lösung färbt sich allmählich intensiv grün. Man erhitzt die Suspension 12 h unter Rückfluss. Die Farbe ändert sich nach dunkelbraun. Dann lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die Lösung vom Feststoff ab und wäscht den Niederschlag so oft mit jeweils 10 mL THF nach, bis die überstehende Lösung farblos erscheint. Die THF-Phasen werden im Vakuum bis zur Trockene abgezogen und der braune Feststoff mit 50 mL Toluol mittels eines Soxhlet-Extraktors extrahiert. Man erhält eine grünlich-blaue Lösung, die auf 20 mL eingengt und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird. Es fällt ein grünlicher Feststoff aus.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Feststoffs enthält keinerlei paramagnetische Signale.

4.6.3 Syntheseversuch von 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylchromocen

Zu der tiefroten Lösung von 440 mg (0,99 mmol) $[\text{Cr}(\text{Cp}^*)\text{Cl}]_2$ in 20 mL THF wird eine Lösung von 259 mg (2,01 mmol) $\text{K}(\text{CpCN})$ (**5**) in 20 mL THF getropft, wobei sich die Lösung augenblicklich dunkelbraun färbt. Man rührt die Lösung 12 h bei Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den braunen Feststoff mit 60 mL Hexan. Die braune Lösung wird auf das halbe Volumen reduziert und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei ein braungrüner Feststoff ausfällt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt viele paramagnetische Signale, die auf ein Produktgemisch hinweisen. Es war nicht möglich, das gewünschte Produkt zu isolieren.

4.6.4 Syntheseversuch von 1,1'-Dicyanomanganocen

1,40 g (11,13 mmol) MnCl_2 und 7,50 g (25,47 mmol) $\text{Ti}(\text{CpCN})$ (**6**) werden in 200 mL THF unter Rückfluss 2 h gekocht, wobei sich keinerlei Farbänderung einstellt. Das THF wird im Vakuum abgezogen und der Feststoff in 50 mL Diglyme suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird erneut 5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung allmählich braun färbt. Danach kühlt man die Suspension auf Raumtemperatur ab, trennt die tiefbraune Lösung ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält ein braunes Öl.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Öls zeigt keinerlei paramagnetische Signale.

4.6.5 Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ mit 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**)

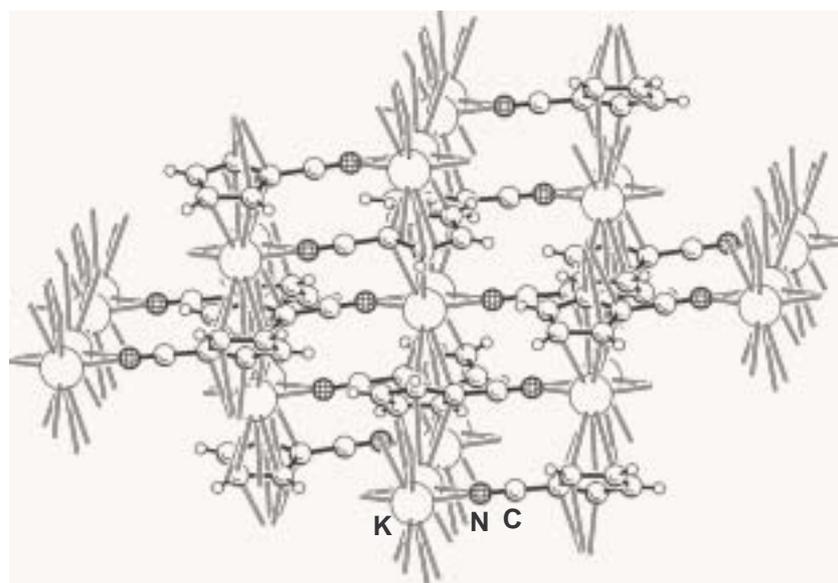
Eine Lösung von 580 mg (1,56 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in 8 mL CH_3NO_2 wird in eine Lösung aus 184 mg (0,780 mmol) **11** in 7 mL CH_3NO_2 getropft. Die orangefarbene Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und auf $5\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach einer Woche sind orangefarbene Kristalle gewachsen, die sich als Edukt **11** erwiesen.

Die IR-Spektren deuten auch bei der analogen Umsetzung mit **13** und **14** auf keinerlei Koordination an $\text{Cu}(\text{I})$ hin.

5 Zusammenfassung

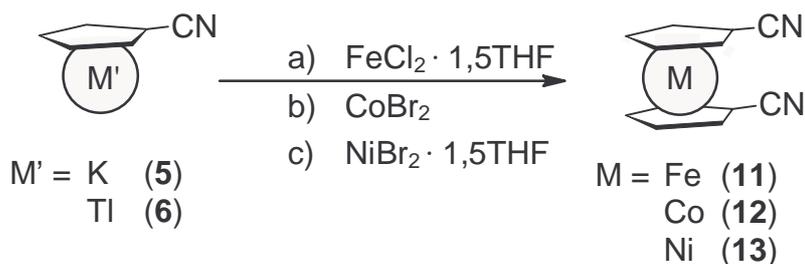
Die Zielverbindungen dieser Arbeit, cyanosubstituierte paramagnetische Metallocene, stellen in ihrer Eigenschaft als spintragende Donorliganden, welche über die Cyanogruppe an andere Übergangsmetallzentren koordinieren sollten, potentielle Bausteine für molekulare magnetische Materialien dar.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich zunächst mit der Syntheseoptimierung der Ligandsalze Kalium- und Thalliumcyanocyclopentadienid (**5**, **6**), welche als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Cyanometallocen-Derivaten erfolgreich eingesetzt wurden. Die Kalium-Verbindung (**5**) ergab angesichts des Einflusses der Cyanosubstituenten eine hochinteressante Kristallstruktur und somit ein erstes Beispiel für intermolekulare Verknüpfungen. Dabei werden gewinkelte Metall-Ligand-Polydecker durch die Koordination der Cyanogruppen an Metallzentren benachbarter Stapel zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft.

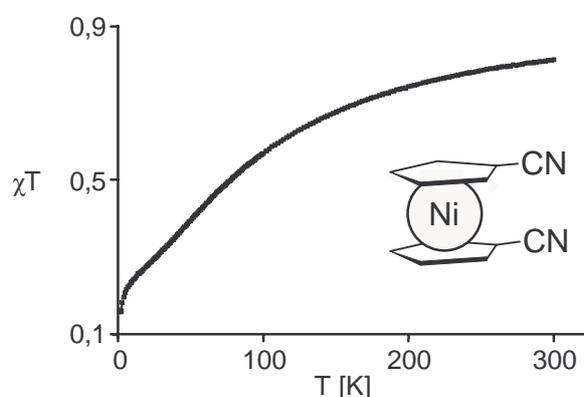


Die analoge Cäsium-Verbindung, welche zum ersten Mal dargestellt und röntgenographisch untersucht wurde, weist eine sehr ähnliche Kristallstruktur auf. Aufgrund des großen Ionenradius des Cäsium-Ions führen zusätzliche η^2 -Bindungen benachbarter Cyanocyclopentadienide zu einem stark verwinkelten System aus Metall-Ligand-Ketten.

Im Hauptteil dieser Arbeit wurden neben der diamagnetischen Standardverbindung 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**) die paramagnetischen Analoga 1,1'-Dicyanocobaltocen (**12**) und 1,1'-Dicyanonickelocen (**13**) erstmals synthetisiert und vollständig mittels Kernresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie, Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Dabei stellte sich die Umsetzung der Metall(II)halogenide mit den Ligandsalzen (**5**, **6**) als erfolgreichste Synthesestrategie heraus.

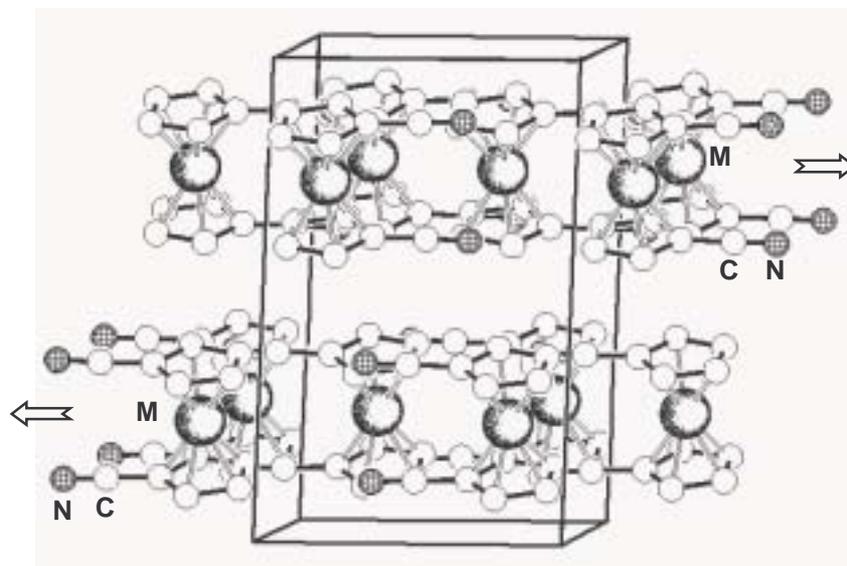


Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Metallocene **11-13**, sowohl im Festkörper als auch in Lösung, führten zur Entdeckung magnetischer Wechselwirkungen, welche ein reiner Kristallgittereffekt sind. Dabei gelang für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils eine vollständige Signalzuordnung. Durch Anwendung temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie in Lösung konnte für das Cobaltocen-Derivat (**12**) abweichendes Verhalten vom Curie-Gesetz ermittelt werden. Für die paramagnetischen Signalverschiebungen des entsprechenden Nickelocen-Derivats (**13**) gilt hingegen exakte indirekte Proportionalität zur Temperatur. Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen im Festkörper und in Lösung belegt eindeutig antiferromagnetische Wechselwirkungen beider Metallocen-Derivate. Im Fall des Nickelocen-Derivats (**13**) konnte durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung diese magnetische Eigenschaft bestätigt werden.

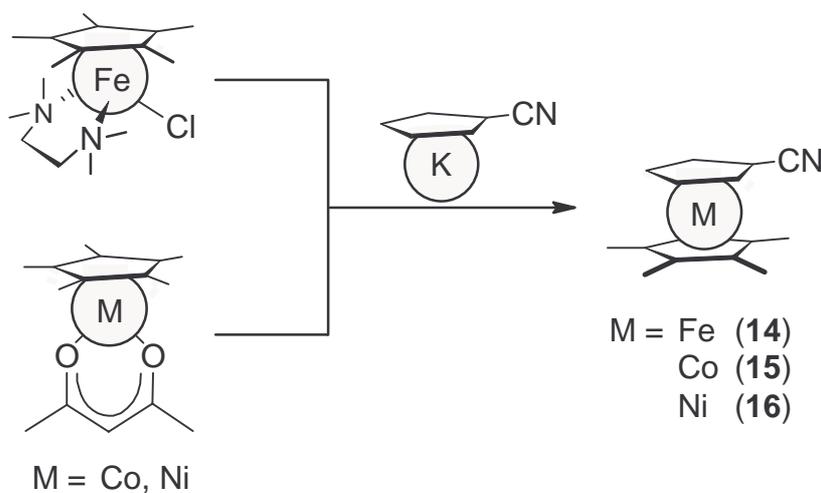


Zur weiteren Unterstützung und Erklärung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen wurden die Komplexe **11-13** röntgenographisch untersucht. So erwies sich die Kristallstruktur des 1,1'-Dicyanoferrocens (**11**), welche im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelöst wurde, als ein Schichtsystem, in welchem alle Cyanogruppen einer Schicht in dieselbe, die der folgenden Schicht in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Pulverdiffraktometrische Aufnahmen der drei 1,1'-Dicyanometallocene bewiesen isostrukturelle Verwandtschaft, so dass für das Cobaltocen- und Nickelocen-Derivat ebenfalls eine Schichtstruktur angenommen werden

kann, welche im Gegensatz zu den unsubstituierten Analoga antiferromagnetische Wechselwirkungen verständlich machen.



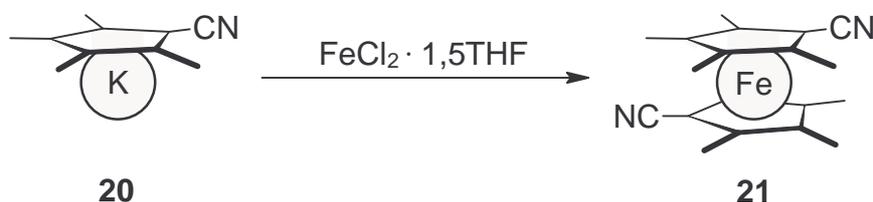
Als Vergleich zu den elektronenarmen 1,1'-Dicyanometallocenen wurden außerdem die entsprechenden 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylmetallocene (**14-16**) synthetisiert und wiederum mittels Kernresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie, Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Diese Verbindungen sollen als Donorliganden zum Aufbau bimetallischer Modellkomplexe für Koordinationspolymere dienen. Die Synthesen erfolgten durch Umsetzung von Cp*-Metall(II)-Halbsandwichkomplexen mit Kaliumcyanocyclopentadienid (**5**).



Für die beiden paramagnetischen Metallocene (**15**, **16**) ergab die temperaturabhängige NMR-Spektroskopie vergleichbare Resultate wie im Fall der dicyanosubstituierten Spezies: Abweichung vom Curie-Gesetz für das Cobaltocen- (**15**) und Übereinstimmung für das Nickelocen-Derivat (**16**).

Cyclovoltammetrische Untersuchungen aller synthetisierten Metallocene (**11-16**) verdeutlichen den stark elektronenziehenden Einfluss der Cyanogruppen. Diese verursachen eine Potentialerhöhung um nahezu 400 mV pro Cyanogruppe, was dazu führen kann, dass die Oxidation zur M(III)-Spezies irreversibel wird (z.B. für **11** und **13**). Durch gezielte Substitution am Cyclopentadienyl-Liganden kann das Redoxverhalten der Komplexe präzise justiert werden. So kann der Ersatz eines CpCN- durch einen Cp*-Liganden die oben genannten Effekte nahezu kompensieren.

Als ein weiteres Beispiel für solch ein „elektronisches Tuning“ konnte der neuartige 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Ligand (**20**) synthetisiert, zum entsprechenden 1,1'-Dicyano-2,2',3,3',4,4',5,5'-octamethylferrocen (**21**) umgesetzt und die Verbindung gleichfalls vermessen werden. Die Oxidation zum Metallocenium-Kation erweist sich im Gegensatz zum unmethylierten Analogon als reversibel.



Im abschließenden Kapitel wird der erste Versuch zur Koordination eines cyano-substituierten Metallocens an ein Übergangsmetall vorgestellt. Die Umsetzung des 1-Cyano-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocens (**14**) mit Kupfer(I) führte zu einem Gemisch aus einfach und zweifach koordinierten bimetallicen Komplexkationen, welche unter anderem durch MALDI/TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen wurden. Dieses eher qualitative Ergebnis könnte als Ansatzpunkt für die Entwicklung komplexer magnetischer Materialien dienen.

6 Anhang

Tabelle A: Kristalldaten von Kaliumcyanocyclopentadienid (5)

| | | |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₆ H ₄ K N | |
| Molmasse | 129,20 g/mol | |
| Temperatur | 173 K | |
| Wellenlänge λ (Mo(K α)) | 71,073 pm | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | C2/c | |
| Zelldimensionen | a = 10,4879 (1) Å b = 12,2297 (2) Å c = 11,6318 (1) Å | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111,4875 (6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | 1388,25 (3) Å ³ | |
| Formeleinheit pro Zelle | 8 | |
| berechnete Dichte | 1,236 g·cm ⁻³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1,025 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 528 | |
| Kristallgröße | 0,08 · 0,19 · 0,61 | |
| Gemessener Θ – Bereich | 3,3 – 25,3° | |
| Indexbereich | -12 ≤ h ≤ 12; -14 ≤ k ≤ 14; -13 ≤ l ≤ 13 | |
| gemessene Reflexe | 16425 | |
| Unabhängige Reflexe | 1266 (R _{int} = 0,042) | |
| beobachtete Reflexe | 1173 | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix, least-squares an F ² | |
| Daten, Parameter | 1266, 90 | |
| Goodness-of-fit | 1,09 | |
| endgültige R-Werte | R ₁ = 0,0235, wR ₂ = 0,0628 | |

Atomabstände [Å]

| | | | |
|---------|-------------|----------|------------|
| K1 - N | 2,7760 (12) | C3 - C4 | 1,402 (2) |
| K2 - N | 2,8045 (12) | C4 - C5 | 1,387 (2) |
| N - C6 | 1,1499 (18) | C2 - H21 | 0,949 (17) |
| C1 - C2 | 1,4183 (19) | C3 - H31 | 0,902 (19) |
| C1 - C5 | 1,4207 (19) | C4 - H41 | 0,958 (17) |
| C1 - C6 | 1,4130 (18) | C5 - H51 | 0,966 (16) |
| C2 - C3 | 1,386 (2) | | |

Bindungswinkel [°]

| | | | |
|--------------------------|------------|--|------------|
| N - K1 - Na | 90,00 (4) | N _a - K2 - C2 _c | 123,33 (4) |
| N - K1 - C1 _g | 86,17 (4) | N _a - K2 - C5 _c | 85,96 (4) |
| N - K1 - C2 _g | 90,49 (4) | C1 _b - K2 - C2 _b | 26,92 (4) |
| N - K1 - C4 _g | 129,06 (4) | C1 _b - K2 - C5 _b | 27,15 (4) |
| N - K1 - C5 _g | 109,32 (4) | C1 _b - K2 - C1 _c | 124,70 (4) |
| N - K1 - C1 _h | 114,68 (4) | C1 _b - K2 - C2 _c | 103,30 (4) |

| | | | |
|--|------------|--|-------------|
| N - K1 - C2 _h | 88,32 (4) | C1 _b - K2 - C5 _c | 147,28 (4) |
| N - K1 - C4 _h | 104,76 (4) | C2 _b - K2 - C5 _b | 44,10 (4) |
| N - K1 - C5 _h | 126,31 (4) | C1 _c - K2 - C2 _b | 103,30 (4) |
| N _a - K1 - C1 _g | 11468 (4) | C2 _b - K2 - C2 _c | 89,08 (4) |
| N _a - K1 - C2 _g | 88,32 (4) | C2 _b - K2 - C5 _c | 130,06 (4) |
| N _a - K1 - C4 _g | 104,76 (4) | C1 _c - K2 - C5 _b | 147,28 (4) |
| N _a - K1 - C5 _g | 126,31 (4) | C2 _c - K2 - C5 _b | 130,06 (4) |
| N _a - K1 - C1 _h | 8617 (4) | C5 _b - K2 - C5 _c | 174,01 (4) |
| N _a - K1 - C2 _h | 90,49 (4) | C1 _c - K2 - C2 _c | 26,92 (4) |
| N _a - K1 - C4 _h | 129,06 (4) | C1 _c - K2 - C5 _c | 27,15 (4) |
| N _a - K1 - C5 _h | 109,32 (4) | C2 _c - K2 - C5 _c | 44,10 (4) |
| C1 _g - K1 - C2 _g | 26,74 (4) | K1 - N - K2 | 90,58 (4) |
| C1 _g - K1 - C4 _g | 43,20 (4) | K1 - N - C6 | 149,01 (11) |
| C1 _g - K1 - C5 _g | 27,00 (4) | K2 - N - C6 | 119,71 (10) |
| C1 _g - K1 - C1 _h | 151,28 (4) | C2 - C1 - C5 | 108,12 (11) |
| C1 _g - K1 - C2 _h | 154,20 (4) | C2 - C1 - C6 | 126,21 (12) |
| C1 _g - K1 - C4 _h | 114,75 (4) | K2 _b - C1 - C2 | 79,31 (9) |
| C1 _g - K1 - C5 _h | 124,56 (4) | K1 _g - C1 - C2 | 78,84 (9) |
| C2 _g - K1 - C4 _g | 43,03 (4) | C5 - C1 - C6 | 125,67 (12) |
| C2 _g - K1 - C5 _g | 43,95 (4) | K2 _b - C1 - C5 | 77,81 (8) |
| C1 _h - K1 - C2 _g | 154,20 (4) | K1 _g - C1 - C5 | 77,00 (8) |
| C2 _g - K1 - C2 _h | 178,32 (4) | K2 _b - C1 - C6 | 109,68 (9) |
| C2 _g - K1 - C4 _h | 138,54 (4) | K1 _g - C1 - C6 | 110,95 (9) |
| C2 _g - K1 - C5 _h | 137,65 (4) | K1 _g - C1 - K2 _b | 139,31 (4) |
| C4 _g - K1 - C5 _g | 26,06 (4) | C1 - C2 - C3 | 106,99 (13) |
| C1 _h - K1 - C4 _g | 114,75 (4) | K2 _b - C2 - C1 | 73,77 (8) |
| C2 _h - K1 - C4 _g | 138,54 (4) | K1 _g - C2 - C1 | 74,41 (9) |
| C4 _g - K1 - C4 _h | 102,52 (4) | K2 _b - C2 - C3 | 79,31 (10) |
| C4 _g - K1 - C5 _h | 94,67 (4) | K1 _g - C2 - C3 | 78,44 (11) |
| C1 _h - K1 - C5 _g | 124,56 (4) | K1 _g - C2 - K2 _b | 133,37 (5) |
| C2 _h - K1 - C5 _g | 137,65 (4) | C2 - C3 - C4 | 109,13 (13) |
| C4 _h - K1 - C5 _g | 94,67 (4) | C3 - C4 - C5 | 108,63 (13) |
| C5 _g - K1 - C5 _h | 98,51 (4) | K1 _g - C4 - C3 | 77,99 (10) |
| C1 _h - K1 - C2 _h | 26,74 (4) | K1 _g - C4 - C5 | 74,91 (9) |
| C1 _h - K1 - C4 _h | 43,20 (4) | C1 - C5 - C4 | 107,14 (12) |
| C1 _h - K1 - C5 _h | 27,00 (4) | K2 _b - C5 - C1 | 75,04 (8) |
| C2 _h - K1 - C4 _h | 43,03 (4) | K1 _g - C5 - C1 | 76,00 (8) |
| C2 _h - K1 - C5 _h | 43,95 (4) | K2 _b - C5 - C4 | 79,88 (10) |
| C4 _h - K1 - C5 _h | 26,06 (4) | K1 _g - C5 - C4 | 79,02 (9) |
| N - K2 - N _a | 88,84 (4) | K1 _g - C5 - K2 _b | 136,94 (5) |
| N - K2 - C1 _b | 96,41 (4) | N - C6 - C1 | 179,51 (15) |
| N - K2 - C2 _b | 123,33 (4) | C1 - C2 - H21 | 124,9 (9) |
| N - K2 - C5 _b | 85,96 (4) | C3 - C2 - H21 | 128,1 (9) |
| N - K2 - C1 _c | 123,45 (4) | K2 _b - C2 - H21 | 113,6 (10) |
| N - K2 - C2 _c | 117,95 (4) | K1 _g - C2 - H21 | 112,4 (10) |
| N - K2 - C5 _c | 98,34 (4) | C2 - C3 - H31 | 123,8 (11) |
| N _a - K2 - C1 _b | 123,45 (4) | C4 - C3 - H31 | 127,1 (12) |
| N _a - K2 - C2 _b | 117,95 (4) | C3 - C4 - H41 | 126,4 (10) |
| N _a - K2 - C5 _b | 98,34 (4) | C5 - C4 - H41 | 125,0 (10) |
| N _a - K2 - C1 _c | 96,41 (4) | K1 _g - C4 - H41 | 114,2 (11) |

Tabelle B: Kristalldaten von Cäsiumcyanocyclopentadienid (7)

| | | |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₆ Cs H ₄ N | |
| Molmasse | 223,01 | |
| Temperatur | 173 K | |
| Wellenlänge λ (Mo(K α)) | 71,073 pm | |
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | |
| Zelldimensionen | a = 7,5274 (1) Å b = 8,6227 (2) Å c = 10,3183 (1) Å | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | 669,72 (2) | |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | |
| berechnete Dichte | 2,212 | |
| Absorptionskoeffizient | 1,025 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 408 | |
| Kristallgröße | 0,18 · 0,28 · 0,56 | |
| Gemessener Θ – Bereich | 3,1 – 25,4° | |
| Indexbereich | -9 ≤ h ≤ 9; -10 ≤ k ≤ 10; -12 ≤ l ≤ 12 | |
| gemessene Reflexe | 13279 | |
| Unabhängige Reflexe | 1238 (R _{int} = 0,046) | |
| beobachtete Reflexe | 1215 | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix, least-squares an F ² | |
| Daten, Parameter | 1238, 75 | |
| Goodness-of-fit | 1,15 | |
| endgültige R-Werte | R ₁ = 0,0128, wR ₂ = 0,0309 | |

Atomabstände [Å]

| | | | |
|----------------------|-----------|---------|-----------|
| Cs - C2 | 3,436 (3) | C1 - C2 | 1,417 (5) |
| Cs - C3 | 3,309 (3) | C1 - C5 | 1,418 (5) |
| Cs - C4 | 3,334 (3) | C1 - C6 | 1,428 (5) |
| Cs - N _a | 3,236 (3) | C2 - C3 | 1,390 (5) |
| Cs - C1 _b | 3,426 (3) | C3 - C4 | 1,406 (5) |
| Cs - C3 _b | 3,438 (3) | C4 - C5 | 1,389 (5) |
| Cs - C4 _b | 3,403 (3) | C2 - H2 | 0,9499 |
| Cs - C5 _b | 3,389 (3) | C3 - H3 | 0,9500 |
| Cs - N _d | 3,292 (3) | C4 - H4 | 0,9504 |
| N - C6 | 1,151 (5) | C5 - H5 | 0,9501 |

Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------------|------------|---------------------------|------------|
| C2 - Cs - C3 | 23,69 (8) | Cs _c - C1 - C2 | 79,63 (18) |
| C2 - Cs - C4 | 39,22 (8) | C5 - C1 - C6 | 126,6 (3) |
| N _a - Cs - C2 | 113,58 (8) | Cs _c - C1 - C5 | 76,54 (19) |
| C1 _b - Cs - C2 | 105,98 (7) | Cs _c - C1 - C6 | 110,7 (2) |
| C2 - Cs - C3 _b | 129,98 (8) | Cs - C2 - C1 | 82,46 (18) |

| | | | |
|--|------------|---------------------------|-------------|
| C2 - Cs - C4 _b | 144,41 (8) | Cs - C2 - C3 | 73,02 (18) |
| C2 - Cs - C5 _b | 125,98 (8) | C1 - C2 - C3 | 107,3 (3) |
| N _d - Cs - C2 | 82,88 (8) | Cs - C3 - C2 | 83,3 (2) |
| C3 - Cs - C4 | 24,43 (8) | Cs - C3 - C4 | 78,8 (2) |
| N _a - Cs - C3 | 126,50 (8) | Cs - C3 - Cs _c | 143,44 (12) |
| C1 _b - Cs - C3 | 82,55 (8) | C2 - C3 - C4 | 108,8 (3) |
| C3 - Cs - C3 _b | 111,35 (8) | Cs _c - C3 - C2 | 79,44 (19) |
| C3 - Cs - C4 _b | 121,25 (9) | Cs _c - C3 - C4 | 76,76 (19) |
| C3 - Cs - C5 _b | 102,40 (8) | Cs - C4 - C3 | 76,8 (2) |
| N _d - Cs - C3 | 80,31 (8) | Cs - C4 - C5 | 84,5 (2) |
| N _a - Cs - C4 | 108,45 (9) | Cs - C4 - Cs _c | 143,96 (11) |
| C1 _b - Cs - C4 | 71,48 (8) | C3 - C4 - C5 | 108,3 (3) |
| C3 _b - Cs - C4 | 90,90 (8) | Cs _c - C4 - C3 | 79,53 (18) |
| C4 - Cs - C4 _b | 106,89 (8) | Cs _c - C4 - C5 | 77,65 (19) |
| C4 - Cs - C5 _b | 95,01 (8) | C1 - C5 - C4 | 107,7 (3) |
| N _d - Cs - C4 | 102,77 (8) | Cs _c - C5 - C1 | 79,46 (18) |
| N _a - Cs - C1 _b | 109,11 (8) | Cs _c - C5 - C4 | 78,8 (2) |
| N _a - Cs - C3 _b | 71,54 (8) | N - C6 - C1 | 179,4 (3) |
| N _a - Cs - C4 _b | 83,45 (8) | Cs - C2 - H2 | 110,94 |
| N _a - Cs - C5 _b | 106,65 (8) | C1 - C2 - H2 | 126,32 |
| N _a - Cs - N _d | 145,48 (8) | C3 - C2 - H2 | 126,37 |
| C1 _b - Cs - C3 _b | 38,46 (8) | Cs - C3 - H3 | 105,48 |
| C1 _b - Cs - C4 _b | 38,75 (8) | C2 - C3 - H3 | 125,58 |
| C1 _b - Cs - C5 _b | 24,00 (8) | C4 - C3 - H3 | 125,59 |
| N _d - Cs - C1 _b | 94,33 (8) | Cs _c - C3 - H3 | 110,80 |
| C3 _b - Cs - C4 _b | 23,71 (8) | Cs - C4 - H4 | 106,11 |
| C3 _b - Cs - C5 _b | 38,76 (8) | C3 - C4 - H4 | 125,80 |
| N _d - Cs - C3 _b | 122,92 (8) | C5 - C4 - H4 | 125,88 |
| C4 _b - Cs - C5 _b | 23,60 (9) | Cs _c - C4 - H4 | 109,75 |
| N _d - Cs - C4 _b | 101,43 (8) | C1 - C5 - H5 | 126,19 |
| N _d - Cs - C5 _b | 84,54 (8) | C4 - C5 - H5 | 126,15 |
| C2 - C1 - C5 | 107,9 (3) | Cs _c - C5 - H5 | 108,67 |
| C2 - C1 - C6 | 125,5 (3) | | |

Tabelle C: Daten des ¹³C-NMR-Spektrums von Co(CNCp)₂ (**12**) in Toluol-d₈

| T _{soll} [K] | T _{ist} [K] | δ ^{exp} | C1 δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ |
|--------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 294 | 293,8 | 1310,5 | 1256,0 | 1237,9 |

| δ ^{exp} | C 2/5 δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ | δ ^{exp} | C 3/4 δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ | δ ^{exp} | CN δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ |
|------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------------|
| -93,2 | -167,0 | -164,4 | 776,5 | 702,2 | 692,1 | -560,1 | -679,0 | -669,2 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von Fe(CpCN)₂ (**11**) (Kap. 4.4.5)

Tabelle D: Daten der ^1H -NMR-Temperaturreihe von $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ (**12**) in Toluol- d_8

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | H 2/5 | | | H 3/4 | | |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 300 | 301,6 | 12,3 | 7,44 | 7,53 | -50,7 | -55,56 | -56,23 |
| 310 | 310,1 | 11,0 | 6,14 | 6,39 | -48,9 | -53,76 | -55,94 |
| 320 | 318,2 | 9,9 | 5,04 | 5,38 | -47,4 | -52,26 | -55,80 |
| 330 | 327,2 | 9,0 | 4,14 | 4,55 | -45,9 | -50,76 | -55,73 |
| 340 | 335,2 | 8,1 | 3,24 | 3,64 | -44,5 | -49,36 | -55,52 |
| 350 | 344,6 | 7,2 | 2,34 | 2,71 | -43,2 | -48,06 | -55,58 |
| 360 | 352,9 | 6,5 | 1,64 | 1,94 | -42,0 | -46,86 | -55,49 |
| 370 | 361,2 | 5,8 | 0,94 | 1,14 | -40,9 | -45,76 | -55,46 |

Diamagnetischer Standard: $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) $\delta = 4,86$ ppm (H 2-5)

Tabelle E: Daten des ^1H -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ (**12**)

| v_{rot} [MHz] | T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | H 2/5 | | | H 3/4 | | |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 14,9 | 335,0 | 335,0 | 29,2 | 24,3 | 27,4 | -49,2 | -54,1 | -60,8 |

Diamagnetischer Standard: $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) $\delta = 4,86$ ppm (H 2-5)

Tabelle F: Tensorwerte der ^1H -MAS-NMR-Spektrensimulation von $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ (**12**)

| Signal | Rel. Intensity | v_{rot} [MHz] | δ_{11} | δ_{22} | δ_{33} | GB/LB [%] | GB [Hz] | LB [Hz] |
|---------|----------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|------------|------------|
| H 2/5 | 80 | 15000 | 136,745 | -22,465 | -22,465 | 10 | 2500 | 2000 |
| H 3/4 a | 39 | 15000 | 103,794 | -83,090 | -168,848 | 8 | 2200 | 1500 |
| H 3/4 b | 40 | 15000 | 125,112 | -125,007 | -125,007 | 8 | 2200 | 1500 |

Tabelle G: Daten des ^{13}C -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ (**12**)

| V_{rot} [MHz] | T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C 1 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 13,0 | 325,0 | 323,3 | 792,2 | 735,2 | 797,6 |

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C 2/5 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | C 3/4 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | CN δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 325,0 | 323,3 | -200,2 | -275,0 | -298,3 | 726,0 | 651,2 | 706,5 | -523,4 | -641,9 | -696,4 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) (Kap. 4.4.5)

Tabelle H: Tensorwerte der ^{13}C -MAS-NMR-Spektrensimulation von $\text{Co}(\text{CpCN})_2$ (**12**)

| Signal | Rel. Intensity | V_{rot} [MHz] | δ_{11} | δ_{22} | δ_{33} | GB/LB [%] | GB [Hz] | LB [Hz] |
|--------|-------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|------------|------------|
| C 1 | 28 | 13000 | 1477,84 | 594,06 | 304,68 | 50 | 1800 | 2000 |
| C 2/5 | 100 | 13000 | 156,45 | -157,73 | -599,42 | 70 | 3000 | 2000 |
| C 3/4 | 39 | 13000 | 1290,18 | 606,76 | 282,09 | 50 | 1800 | 2000 |
| CN | 50 | 13000 | -436,82 | -530,709 | -603,64 | 50 | 1800 | 1000 |

Tabelle I: Daten des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**) in CH_3CN

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C 1 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 294 | 293,76 | 1593,8 | 1539,3 | 1518,6 |

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C 2/5 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | C 3/4 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | CN δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 294 | 293,76 | 1342,1 | 1268,3 | 1251,3 | 1444,2 | 1369,9 | 1351,5 | -1092,9 | -1211,8 | -1195,5 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) (Kap. 4.4.5)

Tabelle J: Daten der ^1H -NMR-Temperaturreihe von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**) in Toluol- d_8

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | H 2/5 | | | H 3/4 | | |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 300 | 301,6 | -219,2 | -224,1 | -226,8 | -242,0 | -246,6 | -249,6 |
| 305 | 305,8 | -215,8 | -220,7 | -226,5 | -238,0 | -241,9 | -248,2 |
| 310 | 309,7 | -212,6 | -217,5 | -226,0 | -234,5 | -239,1 | -248,5 |
| 315 | 314,8 | -209,5 | -214,4 | -226,5 | -230,9 | -235,5 | -248,8 |
| 320 | 319,1 | -206,5 | -211,4 | -226,4 | -227,7 | -232,3 | -248,8 |
| 325 | 323,4 | -203,7 | -208,6 | -226,4 | -224,3 | -228,9 | -248,4 |
| 330 | 328,0 | -201,1 | -206,0 | -226,7 | -221,2 | -225,8 | -248,5 |
| 335 | 331,6 | -198,3 | -203,2 | -226,1 | -218,3 | -222,9 | -248,0 |
| 340 | 336,5 | -195,8 | -200,7 | -226,6 | -215,3 | -220,2 | -248,7 |
| 345 | 340,9 | -193,4 | -198,3 | -226,9 | -212,7 | -217,3 | -248,6 |
| 350 | 345,0 | -191,0 | -195,9 | -226,8 | -209,9 | -214,5 | -248,3 |
| 355 | 348,2 | -188,5 | -193,4 | -226,0 | -207,3 | -211,9 | -247,6 |
| 360 | 352,9 | -186,3 | -191,2 | -226,4 | 204,8 | -209,4 | -248,0 |
| 365 | 357,7 | -184,1 | -189,0 | -226,9 | -202,2 | -206,8 | -248,2 |
| 370 | 361,2 | -182,1 | -187,0 | -226,7 | -199,7 | -204,3 | -247,6 |

Diamagnetischer Standard: $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) $\delta = 4,86$ ppm (H 2-5)

Tabelle K: Daten des ^1H -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**)

| v_{rot} [MHz] | T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | H 2-5 | | |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 14,9 | 335,0 | 335,0 | -152,3 | -157,1 | -176,6 |

Diamagnetischer Standard: $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) $\delta = 4,86$ ppm (H 2-5)

Tabelle L: Tensorwerte der ^1H -MAS-NMR-Spektrensimulation von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**)

| Signal | Rel. Intensity | v_{rot} [MHz] | δ_{11} | δ_{22} | δ_{33} | GB/LB | GB | LB |
|--------|----------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|-------|------|------|
| | | | | | | [%] | [Hz] | [Hz] |
| H 2-5 | 100 | 14,9 | 128,87 | -205,89 | -373,84 | 7 | 4500 | 2000 |

Tabelle M: Daten des ^{13}C -MAS-NMR-Spektrums von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**)

| V_{rot} [MHz] | T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C1 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 15,0 | 335,0 | 335,0 | 845,3 | 788,3 | 886,2 |

| δ^{exp} | C 2/5 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | C 3/4 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | CN δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 825,3 | 750,5 | 843,7 | 911,4 | 836,6 | 940,5 | -747,7 | -866,2 | -973,4 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})_2$ (**11**) (Kap. 4.4.5)

Tabelle N: Tensorwerte der ^{13}C -MAS-NMR-Spektrensimulation von $\text{Ni}(\text{CpCN})_2$ (**13**)

| Signal | Rel. Intensity | V_{rot} [MHz] | δ_{11} | δ_{22} | δ_{33} | GB/LB [%] | GB [Hz] | LB [Hz] |
|--------|----------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|------------|------------|
| C1 | 15 | 15000 | 1895,92 | 557,05 | 82,99 | 70 | 1600 | 1000 |
| C 2/5 | 23 | 15000 | 1875,91 | 537,47 | 62,57 | 70 | 1500 | 1200 |
| C 3/4 | 33 | 15000 | 1977,44 | 594,44 | 162,33 | 65 | 1400 | 2000 |
| CN | 18 | 15000 | -681,98 | -681,98 | -879,10 | 50 | 1800 | 500 |

Berechnung der Signalverschiebungen für das fiktive Ringproton H „1“ von 1,1'-dicyanosubstituierten Metallocenen (**12**, **13**)

Der Berechnung der theoretischen ^1H -NMR-Kontaktverschiebung für das fiktive Ringproton H „1“ ($\delta_{298}^{\text{con}}(\text{H „1“})$) liegen die gemessenen Werte $\delta_{298}^{\text{con}}(\text{C 1, C 2/5, C 3/4})$ und $\delta_{298}^{\text{con}}(\text{H 2/5, H 3/4})$ zu Grunde. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper werden die gemittelten Werte der ^1H - und ^{13}C -NMR-Kontaktverschiebungen folgendermaßen errechnet (Gl. 6.1 und 6.2):

$$\delta(\text{C } \emptyset) = \frac{1}{5} [\delta(\text{C 1}) + 2 \delta(\text{C 2/5}) + 2 \delta(\text{C 3/4})] \quad \text{Gl. 6.1}$$

$$\delta(\text{H } \emptyset) = \frac{1}{5} [\delta(\text{H „1“}) + 2 \delta(\text{H 2/5}) + 2 \delta(\text{H 3/4})] \quad \text{Gl. 6.2}$$

Die Ermittlung von $\delta_{298}^{\text{con}}(\text{H „1“})$ basiert auf der Spindichtevertelung auf den Ring-C-Atomen C_i (siehe Abb. 3.12), welche die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{C}_i)$ und (durch direkte Polarisation) $\delta(\text{H}_i)$ bestimmen.

Dadurch gelten folgende mathematische Beziehungen (Gl. 6.3):

$$\frac{\delta(\text{H } 2/5)}{\delta(\text{C } 2/5)} \sim \frac{\delta(\text{H } 3/4)}{\delta(\text{C } 3/4)} \sim \frac{\delta(\text{H } „1“)}{\delta(\text{C } 1)} \quad \text{Gl. 6.3}$$

Daraus ergibt sich $\delta(\text{H } „1“)$ wie folgt (Gl. 6.4):

$$\delta(\text{H } „1“) = \delta(\text{C } 1) \cdot \frac{\delta(\text{H } 2/5)}{\delta(\text{C } 2/5)} = \delta(\text{C } 1) \cdot \frac{\delta(\text{H } 3/4)}{\delta(\text{C } 3/4)} \quad \text{Gl. 6.4}$$

In Tabelle 6.1 sind zunächst alle ^{13}C -NMR-Signalverschiebungen aufgeführt:

Tabelle 6.1: ^{13}C -NMR-Kontaktverschiebungen der 1,1'-Dicyanometallocene **12** und **13**

| | $\delta(\text{C } 1)$ | $\delta(\text{C } 2/5)$ | $\delta(\text{C } 3/4)$ | $\delta(\text{C } \emptyset)$ |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Cobaltocen (12) Lösung | 1237,9 | -164,4 | 692,1 | 458,7 |
| Cobaltocen (12) Festkörper | 797,6 | -298,3 | 706,5 | 322,8 |
| Nickelocen (13) Lösung | 1518,6 | 1251,3 | 1351,5 | 1344,8 |
| Nickelocen (13) Festkörper | 886,2 | 843,7 | 940,5 | 890,9 |

Tabelle 6.2 zeigt neben den gemessenen ^1H -NMR-Kontaktverschiebungen die berechneten Quotienten und deren gemittelten Werte F gemäß Gleichung 6.5 :

$$F = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta(\text{H } 2/5)}{\delta(\text{C } 2/5)} + \frac{\delta(\text{H } 3/4)}{\delta(\text{C } 3/4)} \right) \quad \text{Gl. 6.5}$$

Tabelle 6.2: ^1H -NMR-Kontaktverschiebungen der 1,1'-Dicyanometallocene **12** und **13**

| | $\delta(\text{H } 2/5)$ | $\delta(\text{H } 3/4)$ | $\frac{\delta(\text{H } 2/5)}{\delta(\text{C } 2/5)}$ | $\frac{\delta(\text{H } 3/4)}{\delta(\text{C } 3/4)}$ | F |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---|---|-----------------------------|
| Cobaltocen (12) Lösung | 7,5 | -56,2 | - 0,0456 | - 0,0812 | - 0,0634 - 0,08 (F') |
| Cobaltocen (12) Festkörper | 27,4 | -60,8 | - 0,0919 | - 0,0861 | - 0,0890 |
| Nickelocen (13) Lösung | -226,8 | -249,6 | - 0,1813 | - 0,1847 | - 0,1830 |
| Nickelocen (13) Festkörper | -176,6 | -176,6 | - 0,2093 | - 0,1878 | - 0,1986 |

Beim Vergleich von $\frac{\delta(\text{H } 2/5)}{\delta(\text{C } 2/5)}$ und $\frac{\delta(\text{H } 3/4)}{\delta(\text{C } 3/4)}$ wird deutlich, dass sich die Werte für das

1,1'-Dicyanonickelocen-Derivat (**13**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur geringfügig unterscheiden. In beiden Fällen kann der Mittelwert F der beiden Quotienten zur Berechnung von $\delta(\text{H } „1“)$ verwendet werden. Analog wird auch für das Cobaltocen-Derivat (**12**) im Festkörper verfahren. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die beiden Quotienten für **12** in Lösung deutlich. Die Ursache liegt in der geringen Signalverschiebung für H 2/5 von 7,5 ppm. Dadurch ist dieser Wert mit einem großen Fehler behaftet. Für diesen Fall soll neben dem Wert F' , der sehr nahe am realistischen Quotienten der Festkörper-Signalverschiebungen liegt, zum Vergleich der Mittelwert F zur Berechnung von $\delta(\text{H } „1“)$ herangezogen werden. $\delta(\text{H } „1“)$ wird entsprechend Gleichung 6.4 folgendermaßen berechnet (Gl. 6.6):

$$\delta(\text{H } „1“) = F \cdot \delta(\text{C } 1)$$

Gl. 6.6

In Tabelle 6.3 sind alle berechneten $\delta(\text{H } „1“)$ und die durchschnittlichen ^1H -NMR-Kontaktverschiebungen $\delta(\text{H } \emptyset)$ aufgeführt.

Tabelle 6.3: Berechnete $\delta(\text{H } „1“)$ -Werte und die gemittelten ^1H -NMR-Kontaktverschiebungen $\delta(\text{H } \emptyset)$ der 1,1'-Dicyanometallocene **12** und **13**

| | $\delta(\text{H } „1“)$ | $\delta(\text{H } \emptyset)$ |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Cobaltocen (12) Lösung | - 78,5 - 99,0 | - 35,2 - 39,3* |
| Cobaltocen (12) Festkörper | - 71,0 | -27,6 |
| Nickelocen (13) Lösung | - 277,9 | - 246,1 |
| Nickelocen (13) Festkörper | - 176,0 | - 176,5 |

* $\delta(\text{H } \emptyset)$ berechnet aus F'

Die mittels F und F' berechneten $\delta(\text{H } \emptyset)$ -Werte für **12** in Lösung liegen somit sehr nahe beieinander.

Tabelle O: Kristalldaten von 1,1'-Dicyanoferrocen (**11**)

| | | |
|---|---|---|
| Summenformel | C ₁₂ H ₈ Fe N ₂ | |
| Molmasse | 236,05 g/mol | |
| Temperatur | 193 K | |
| Wellenlänge λ (Mo(K α)) | 71,073 pm | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | C2/c | |
| Zelldimensionen | a = 8,9356 (2) Å b = 8,2264 (2) Å c = 13,2914 (2) Å | $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107,7662 (11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | 930,46(4) Å ³ | |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | |
| berechnete Dichte | 1,685 g cm ⁻³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1,025 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 480 | |
| Kristallgröße | 0,15 · 0,15 · 0,68 | |
| Gemessener Θ – Bereich | 3,4-26,3° | |
| Indexbereich | -11 ≤ h ≤ 11; -10 ≤ k ≤ 10; -15 ≤ l ≤ 15 | |
| gemessene Reflexe | 9295 | |
| Unabhängige Reflexe | 955 (R _{int} = 0,034) | |
| beobachtete Reflexe | 931 | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix, least-squares an F ² | |
| Daten, Parameter | 955, 85 | |
| Goodness-of-fit | 1,11 | |
| endgültige R-Werte | R ₁ = 0,0229, wR ₂ = 0,0697 | |

Atomabstände [Å]

| | | | |
|---------|-------------|---------|-----------|
| Fe - C1 | 2,0378 (17) | C - C1 | 1,429 (2) |
| Fe - C2 | 2,0560 (17) | C1 - C2 | 1,440 (2) |
| Fe - C3 | 2,0644 (17) | C1 - C5 | 1,435 (2) |
| Fe - C4 | 2,0613 (16) | C2 - C3 | 1,424 (2) |
| Fe - C5 | 2,0549 (15) | C3 - C4 | 1,425 (3) |
| N - C | 1,150 (2) | C4 - C5 | 1,425 (2) |

Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------------|------------|--|------------|
| C1 - Fe - C2 | 41,18 (7) | C4 - Fe - C4 _a | 119,81 (6) |
| C1 - Fe - C3 | 68,25 (6) | C4 - Fe - C5 _a | 155,65 (7) |
| C1 - Fe - C4 | 68,26 (6) | C1 _a - Fe - C5 | 125,62 (7) |
| C1 - Fe - C5 | 41,03 (7) | C2 _a - Fe - C5 | 107,67 (7) |
| C1 - Fe - C1 _a | 110,23 (6) | C3 _a - Fe - C5 | 121,03 (7) |
| C1 - Fe - C2 _a | 124,01 (7) | C4 _a - Fe - C5 | 155,65 (7) |
| C1 - Fe - C3 _a | 158,42 (7) | C5 - Fe - C5 _a | 162,71 (7) |
| C1 - Fe - C4 _a | 160,73 (7) | C1 _a - Fe - C2 _a | 41,18 (7) |

| | | | |
|---------------------------|-------------|--|-------------|
| C1 - Fe - C5 _a | 125,62 (7) | C1 _a - Fe - C3 _a | 68,25 (6) |
| C2 - Fe - C3 | 40,45 (6) | C1 _a - Fe - C4 _a | 68,26 (6) |
| C2 - Fe - C4 | 68,42 (7) | C1 _a - Fe - C5 _a | 41,03 (7) |
| C2 - Fe - C5 | 69,24 (7) | C2 _a - Fe - C3 _a | 40,45 (6) |
| C1 _a - Fe - C2 | 124,01 (7) | C2 _a - Fe - C4 _a | 68,42 (7) |
| C2 - Fe - C2 _a | 160,53 (7) | C2 _a - Fe - C5 _a | 69,24 (7) |
| C2 - Fe - C3 _a | 157,87 (7) | C3 _a - Fe - C4 _a | 40,42 (7) |
| C2 - Fe - C4 _a | 122,50 (7) | C3 _a - Fe - C5 _a | 68,38 (7) |
| C2 - Fe - C5 _a | 107,67 (7) | C4 _a - Fe - C5 _a | 40,51 (6) |
| C3 - Fe - C4 | 40,42 (7) | N - C - C1 | 179,54 (19) |
| C3 - Fe - C5 | 68,38 (7) | Fe - C1 - C | 125,98 (13) |
| C1 _a - Fe - C3 | 158,42 (7) | Fe - C1 - C2 | 70,09 (9) |
| C2 _a - Fe - C3 | 157,87 (7) | Fe - C1 - C5 | 70,12 (9) |
| C3 - Fe - C3 _a | 121,45 (6) | C - C1 - C2 | 125,76 (16) |
| C3 - Fe - C4 _a | 105,72 (6) | C - C1 - C5 | 125,53 (16) |
| C3 - Fe - C5 _a | 121,03 (7) | C2 - C1 - C5 | 108,70 (13) |
| C4 - Fe - C5 | 40,51 (6) | Fe - C2 - C1 | 68,73 (10) |
| C1 _a - Fe - C4 | 160,73 (7) | Fe - C2 - C3 | 70,09 (10) |
| C2 _a - Fe - C4 | 122,50 (7) | C1 - C2 - C3 | 106,95 (14) |
| C3 _a - Fe - C4 | 105,72 (6) | Fe - C3 - C2 | 69,46 (9) |
| Fe - C3 - C4 | 69,68 (10) | C3 - C4 - C5 | 108,61 (15) |
| C2 - C3 - C4 | 108,65 (14) | Fe - C5 - C1 | 68,84 (9) |
| Fe - C4 - C3 | 69,90 (9) | Fe - C5 - C4 | 69,99 (9) |
| Fe - C4 - C5 | 69,50 (9) | C1 - C5 - C4 | 107,09 (15) |

Tabelle P: Daten der ¹H-NMR-Temperaturreihe von Co(CpCN)(Cp*) (**15**) in Toluol-d₈

| T _{soll} [K] | T _{ist} [K] | Cp*-CH ₃ | | | H 2/5 | | | H 3/4 | | |
|--------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------------|
| | | δ ^{exp} | δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ | δ ^{exp} | δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ | δ ^{exp} | δ ^{para} | δ ^{para} ₂₉₈ |
| 300 | 301,6 | 42,8 | 41,2 | 41,69 | 0,5 | -3,04 | -3,07 | -42,2 | -45,74 | -46,29 |
| 305 | 305,2 | 42,3 | 40,7 | 41,68 | 0,2 | -3,34 | -3,42 | -41,6 | -45,14 | -46,23 |
| 310 | 310,1 | 41,7 | 40,1 | 41,73 | -0,1 | -3,64 | -3,78 | -41,0 | -44,54 | -46,34 |
| 315 | 313,9 | 41,1 | 39,5 | 41,60 | -0,4 | -3,94 | -4,14 | -40,3 | -43,84 | -46,17 |
| 320 | 318,2 | 40,5 | 38,9 | 41,53 | -0,8 | -4,34 | -4,63 | -39,7 | -43,24 | -46,17 |
| 325 | 322,6 | 39,9 | 38,3 | 41,45 | -1,0 | -4,54 | -5,01 | -39,1 | -42,64 | -46,15 |
| 330 | 327,2 | 39,4 | 37,8 | 41,50 | -1,3 | -4,84 | -5,31 | -38,5 | -42,04 | -46,15 |
| 335 | 331,2 | 38,9 | 37,3 | 41,46 | -1,6 | -5,14 | -5,71 | -37,9 | -41,44 | -46,05 |
| 340 | 335,2 | 38,3 | 36,7 | 41,28 | -1,8 | -5,34 | -6,00 | -37,4 | -40,94 | -46,05 |
| 345 | 339,9 | 37,8 | 36,2 | 41,29 | -2,1 | -5,64 | -6,43 | -36,8 | -40,34 | -46,00 |
| 350 | 344,6 | 37,3 | 35,7 | 41,28 | -2,3 | -5,84 | -6,75 | -36,3 | -39,84 | -46,06 |

Diamagnetische Standards: Fe(CpCN)(Cp*) (**14**) δ = 1,62 (Cp*-CH₃); 3,54 (H 2-5) ppm

Tabelle Q: Daten der ^{13}C -NMR-Temperaturreihe ohne C 1 von $\text{Co}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**15**) in Toluol- d_8

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | Cp*-Ring-C | | | Cp*-CH ₃ | | |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 297 | 298,59 | 622,6 | 540,7 | 541,8 | -173,5 | -183,7 | -184,1 |
| 310 | 310,16 | 595,0 | 513,1 | 534,9 | -163,6 | -173,8 | -180,9 |
| 320 | 318,24 | 576,6 | 494,7 | 528,3 | -158,1 | -168,3 | -179,7 |
| 330 | 327,24 | 560,2 | 478,3 | 525,2 | -152,2 | -162,4 | -178,3 |
| 340 | 335,19 | 545,4 | 463,5 | 521,3 | -147,0 | -157,2 | -176,8 |
| 350 | 344,60 | 531,2 | 449,3 | 519,6 | -141,0 | -151,2 | -174,8 |
| 360 | 354,40 | 518,5 | 436,6 | 519,2 | -137,9 | -148,1 | -176,1 |
| 370 | 363,00 | 507,1 | 425,2 | 517,9 | -132,5 | -142,7 | -173,8 |

| δ^{exp} | C 2/5 | | δ^{exp} | C 3/4 | | δ^{exp} | CN | |
|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 51,8 | -22,3 | -22,3 | 690,4 | 616,2 | 617,4 | -468,8 | -579,0 | -580,1 |
| 66,2 | -7,9 | -8,2 | 655,8 | 581,6 | 605,3 | -430,5 | -549,9 | -572,3 |
| 78,5 | 4,4 | 4,7 | 631,0 | 556,8 | 594,6 | -402,2 | -521,6 | -557,0 |
| 85,7 | 11,6 | 12,7 | 609,3 | 535,1 | 587,6 | -378,3 | -497,7 | -546,5 |
| 95,4 | 21,3 | 23,9 | 590,4 | 516,2 | 580,6 | -357,3 | -476,7 | -536,2 |
| 100,7 | 26,6 | 30,8 | 572,7 | 498,5 | 576,5 | -338,0 | -457,4 | -528,9 |
| 107,0 | 32,9 | 39,1 | 557,1 | 482,9 | 574,3 | -319,8 | -439,2 | -522,3 |
| 112,9 | 38,8 | 47,3 | 542,2 | 468,0 | 570,1 | -302,9 | -422,3 | -514,4 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**14**) (Kap. 4.4.8)

Tabelle R: Daten der ^1H -NMR-Temperaturreihe von $\text{Ni}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**16**)

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | Cp*-CH ₃ | | | H 2/5 | | | H 3/4 | | |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| | | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ | δ^{exp} | δ^{para} | $\delta_{298}^{\text{para}}$ |
| 305 | 305,2 | 277,7 | 276,1 | 282,8 | -162,6 | -166,1 | -170,1 | -180,7 | -184,0 | -188,4 |
| 310 | 310,2 | 272,4 | 270,8 | 281,9 | -159,4 | -162,9 | -169,6 | -177,0 | -180,3 | -187,7 |
| 315 | 313,9 | 267,5 | 265,9 | 280,1 | -156,4 | -159,9 | -168,4 | -173,6 | -176,9 | -186,3 |
| 320 | 318,2 | 262,8 | 261,2 | 278,9 | -153,6 | -157,1 | -167,8 | -170,4 | -173,7 | -185,5 |
| 325 | 322,6 | 258,4 | 256,8 | 278,0 | -150,9 | -154,4 | -167,1 | -167,4 | -170,7 | -184,8 |
| 330 | 327,2 | 254,3 | 252,7 | 277,5 | -148,4 | -151,9 | -166,8 | -164,5 | -167,8 | -184,3 |
| 335 | 331,2 | 250,3 | 248,7 | 276,4 | -146,0 | -149,5 | -166,2 | -161,7 | -165,0 | -183,4 |
| 340 | 335,2 | 246,5 | 244,9 | 275,5 | -143,7 | -147,2 | -165,6 | -159,1 | -162,4 | -182,7 |

Diamagnetische Standards: $\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**14**) $\delta = 1,62$ (Cp*-CH₃); 3,54 (H 2-5) ppm

Tabelle S: Daten des ^{13}C -NMR-Spektrums von $\text{Ni}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**16**) ohne Cp^* -Ring-C-Verschiebung in Toluol- h_8

| T_{soll} [K] | T_{ist} [K] | δ^{exp} | C 1 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | Cp*-CH ₃ δ^{exp} | δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|--|------------------------|------------------------------|
| 294 | 293,76 | 1540,1 | 1484,8 | 1463,7 | -800,3 | -810,2 | -798,7 |

| δ^{exp} | C 2/5 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | C 3/4 δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ | δ^{exp} | CN δ^{para} | $\delta^{\text{para}}_{298}$ |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1245,9 | 1171,8 | 1174,8 | 1317,8 | 1243,9 | 1226,2 | -904,2 | -1023,4 | -1008,8 |

Diamagnetische Standards: siehe NMR-Daten von $\text{Fe}(\text{CpCN})(\text{Cp}^*)$ (**14**) (Kap. 4.4.8)

Tabelle T: Experimentelle und paramagnetische Verschiebungen des Nickelocen- ^1H -NMR-Signals in Temperaturabhängigkeit als Lösung^[187]

| T_{ist} [K] | δ^{exp} [ppm] | δ^{para} [ppm] |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 376,5 | -199,3 | -203,4 |
| 367,5 | -204,3 | -208,4 |
| 358,6 | -212,5 | -216,6 |
| 349,7 | -215,1 | -219,2 |
| 340,8 | -221,1 | -225,2 |
| 331,8 | -227,2 | -231,3 |
| 322,9 | -233,6 | -237,7 |
| 314,0 | -240,3 | -244,4 |
| 305,1 | -247,3 | -251,4 |
| 291,4 | -259,2 | -263,3 |
| 278,4 | -271,7 | -275,8 |
| 265,4 | -285,2 | -289,3 |
| 252,4 | -300,4 | -304,5 |
| 243,7 | -311,3 | -315,4 |
| 235,1 | -322,7 | -326,8 |
| 226,4 | -335,8 | -339,9 |
| 217,7 | -349,6 | -353,7 |
| 209,1 | -363,9 | -368,0 |

Tabelle U: Daten der magnetischen Messungen (T [K]; χT [cm³ K mol⁻¹], μ_{eff} [BM]) von Ni(CpCN)₂ (**13**)

| T | χT | μ_{eff} | T | χT | μ_{eff} | T | χT | μ_{eff} |
|------|----------|--------------------|-------|----------|--------------------|-------|----------|--------------------|
| 2,0 | 0,15735 | 1,12178 | 68,0 | 1,14652 | 3,02810 | 172,1 | 1,06730 | 2,92161 |
| 3,0 | 0,23439 | 1,36913 | 69,0 | 1,14468 | 3,02567 | 174,1 | 1,06639 | 2,92037 |
| 4,0 | 0,31112 | 1,57741 | 70,0 | 1,14259 | 3,02290 | 176,1 | 1,06576 | 2,91950 |
| 5,0 | 0,38786 | 1,76124 | 71,0 | 1,14128 | 3,02117 | 178,1 | 1,06483 | 2,91822 |
| 6,0 | 0,46376 | 1,92587 | 72,0 | 1,13985 | 3,01927 | 180,1 | 1,06407 | 2,91718 |
| 7,0 | 0,53866 | 2,07557 | 73,0 | 1,13795 | 3,01676 | 182,1 | 1,06337 | 2,91623 |
| 8,0 | 0,61087 | 2,21031 | 74,0 | 1,13628 | 3,01455 | 184,1 | 1,06241 | 2,91492 |
| 9,0 | 0,68037 | 2,33266 | 75,1 | 1,13542 | 3,01341 | 186,1 | 1,06185 | 2,91414 |
| 10,0 | 0,74536 | 2,44153 | 76,0 | 1,13420 | 3,01179 | 188,1 | 1,06114 | 2,91317 |
| 11,0 | 0,80547 | 2,53807 | 77,0 | 1,13236 | 3,00934 | 190,1 | 1,06054 | 2,91235 |
| 12,0 | 0,86036 | 2,62314 | 78,1 | 1,13209 | 3,00899 | 192,2 | 1,05984 | 2,91139 |
| 13,0 | 0,91027 | 2,69814 | 79,1 | 1,13140 | 3,00807 | 194,1 | 1,05924 | 2,91056 |
| 14,0 | 0,95447 | 2,76287 | 80,1 | 1,13022 | 3,00650 | 196,1 | 1,05864 | 2,90973 |
| 15,0 | 0,99265 | 2,81759 | 81,1 | 1,12939 | 3,00540 | 198,2 | 1,05791 | 2,90874 |
| 16,0 | 1,02585 | 2,86432 | 82,1 | 1,12865 | 3,00440 | 200,1 | 1,05730 | 2,90789 |
| 17,0 | 1,05492 | 2,90462 | 83,1 | 1,12720 | 3,00247 | 202,1 | 1,05670 | 2,90707 |
| 18,0 | 1,07972 | 2,93857 | 84,1 | 1,12611 | 3,00102 | 204,1 | 1,05617 | 2,90633 |
| 19,0 | 1,10077 | 2,96707 | 85,1 | 1,12553 | 3,00025 | 206,1 | 1,05551 | 2,90543 |
| 20,0 | 1,11841 | 2,99074 | 86,1 | 1,12418 | 2,99845 | 208,1 | 1,05478 | 2,90442 |
| 21,0 | 1,13353 | 3,01090 | 87,0 | 1,12123 | 2,99452 | 210,1 | 1,05335 | 2,90246 |
| 22,0 | 1,14819 | 3,03030 | 88,1 | 1,12168 | 2,99512 | 212,1 | 1,05393 | 2,90326 |
| 23,0 | 1,15652 | 3,04128 | 89,1 | 1,12039 | 2,99340 | 214,1 | 1,05329 | 2,90238 |
| 24,0 | 1,16498 | 3,05238 | 90,1 | 1,11981 | 2,99262 | 216,1 | 1,05262 | 2,90145 |
| 25,0 | 1,17203 | 3,06160 | 91,1 | 1,11828 | 2,99058 | 218,1 | 1,05237 | 2,90110 |
| 26,0 | 1,17764 | 3,06892 | 92,1 | 1,11688 | 2,98871 | 220,1 | 1,05164 | 2,90010 |
| 27,0 | 1,18242 | 3,07514 | 93,1 | 1,11598 | 2,98750 | 222,2 | 1,05101 | 2,89923 |
| 28,0 | 1,18600 | 3,07979 | 94,1 | 1,11519 | 2,98644 | 224,1 | 1,05018 | 2,89809 |
| 29,0 | 1,18879 | 3,08341 | 95,1 | 1,11479 | 2,98591 | 226,1 | 1,05014 | 2,89803 |
| 30,0 | 1,19083 | 3,08606 | 96,1 | 1,11403 | 2,98489 | 228,1 | 1,04964 | 2,89734 |
| 31,0 | 1,19235 | 3,08803 | 97,1 | 1,11236 | 2,98264 | 230,1 | 1,04918 | 2,89671 |
| 32,0 | 1,19334 | 3,08931 | 98,1 | 1,11085 | 2,98063 | 232,1 | 1,04852 | 2,89579 |
| 33,0 | 1,19374 | 3,08982 | 99,1 | 1,10991 | 2,97936 | 234,1 | 1,04816 | 2,89529 |
| 34,0 | 1,19360 | 3,08965 | 100,1 | 1,10892 | 2,97803 | 236,1 | 1,04759 | 2,89450 |
| 35,0 | 1,19364 | 3,08969 | 102,2 | 1,10700 | 2,97545 | 238,1 | 1,04672 | 2,89330 |
| 36,0 | 1,19309 | 3,08898 | 104,1 | 1,10523 | 2,97307 | 240,1 | 1,04625 | 2,89266 |
| 37,0 | 1,19239 | 3,08808 | 106,1 | 1,10346 | 2,97069 | 242,1 | 1,04561 | 2,89178 |
| 38,0 | 1,19139 | 3,08679 | 108,1 | 1,10212 | 2,96889 | 244,1 | 1,04494 | 2,89084 |
| 39,0 | 1,19052 | 3,08566 | 110,1 | 1,10018 | 2,96628 | 246,1 | 1,04452 | 2,89026 |
| 40,0 | 1,18942 | 3,08423 | 112,1 | 1,09827 | 2,96369 | 248,1 | 1,04391 | 2,88942 |
| 41,0 | 1,18810 | 3,08252 | 114,1 | 1,09724 | 2,96231 | 250,1 | 1,04349 | 2,88884 |
| 42,0 | 1,18664 | 3,08063 | 116,1 | 1,09039 | 2,95304 | 252,1 | 1,04302 | 2,88820 |
| 43,0 | 1,18509 | 3,07861 | 118,1 | 1,09464 | 2,95879 | 254,1 | 1,04262 | 2,88764 |
| 44,0 | 1,18362 | 3,07671 | 120,1 | 1,09321 | 2,95686 | 256,1 | 1,04233 | 2,88723 |
| 45,0 | 1,18212 | 3,07475 | 122,1 | 1,09193 | 2,95513 | 258,1 | 1,04175 | 2,88643 |
| 46,0 | 1,17943 | 3,07125 | 124,1 | 1,09067 | 2,95343 | 260,1 | 1,04111 | 2,88554 |
| 47,0 | 1,17852 | 3,07007 | 126,1 | 1,08927 | 2,95152 | 262,1 | 1,04083 | 2,88515 |
| 48,0 | 1,17662 | 3,06759 | 128,1 | 1,08804 | 2,94987 | 264,2 | 1,04018 | 2,88425 |
| 49,0 | 1,17556 | 3,06621 | 130,1 | 1,08672 | 2,94807 | 266,1 | 1,03998 | 2,88398 |
| 50,0 | 1,17755 | 3,06880 | 132,1 | 1,08559 | 2,94653 | 268,1 | 1,03939 | 2,88316 |
| 51,0 | 1,17259 | 3,06234 | 134,1 | 1,08443 | 2,94497 | 270,1 | 1,03882 | 2,88237 |
| 52,0 | 1,17096 | 3,06020 | 136,1 | 1,08333 | 2,94347 | 272,1 | 1,03826 | 2,88159 |
| 53,0 | 1,16936 | 3,05811 | 138,1 | 1,08212 | 2,94183 | 274,2 | 1,03799 | 2,88122 |
| 54,0 | 1,16737 | 3,05550 | 140,1 | 1,08106 | 2,94039 | 276,1 | 1,03753 | 2,88058 |
| 55,0 | 1,16549 | 3,05305 | 142,1 | 1,08334 | 2,94349 | 278,1 | 1,03707 | 2,87994 |
| 56,0 | 1,16364 | 3,05063 | 144,1 | 1,07885 | 2,93737 | 280,1 | 1,03685 | 2,87963 |
| 57,0 | 1,16180 | 3,04821 | 146,1 | 1,07703 | 2,93490 | 282,1 | 1,03642 | 2,87904 |
| 58,0 | 1,16050 | 3,04650 | 148,1 | 1,07674 | 2,93451 | 284,1 | 1,03616 | 2,87868 |
| 59,0 | 1,15894 | 3,04446 | 150,1 | 1,07573 | 2,93313 | 286,1 | 1,03570 | 2,87804 |
| 60,0 | 1,15684 | 3,04170 | 152,1 | 1,07460 | 2,93158 | 288,1 | 1,03430 | 2,87609 |
| 61,0 | 1,15551 | 3,03995 | 154,1 | 1,07379 | 2,93048 | 290,3 | 1,03480 | 2,87679 |
| 62,0 | 1,15414 | 3,03815 | 156,1 | 1,07282 | 2,92916 | 292,1 | 1,03414 | 2,87587 |
| 63,0 | 1,15320 | 3,03691 | 158,1 | 1,07191 | 2,92791 | 294,1 | 1,03400 | 2,87567 |
| 64,0 | 1,15198 | 3,03530 | 160,1 | 1,07088 | 2,92651 | 296,1 | 1,03369 | 2,87524 |
| 65,0 | 1,15010 | 3,03282 | 162,1 | 1,06975 | 2,92496 | 298,1 | 1,03367 | 2,87521 |
| 66,0 | 1,14871 | 3,03099 | 164,1 | 1,06895 | 2,92387 | 300,1 | 1,03356 | 2,87506 |
| 67,0 | 1,14760 | 3,02953 | 166,1 | 1,06801 | 2,92259 | | | |

7 Danksagung

Am Ende möchte ich allen Kollegen und Angestellten herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen:

- ◆ Frau Dr. G. Raudaschl-Sieber für die stetige Hilfsbereitschaft besonders in kernresonanzspektroskopischen Belangen
- ◆ Frau H. Froh und M. Donaubauer für die hervorragende administrative Arbeit
- ◆ Herrn Dr. M. Barth und seinen Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen
- ◆ Frau G. Bassioni für die GC/MS-Messungen
- ◆ Frau R. Dumitrescu für die Anfertigung der Massenspektren
- ◆ Herrn Dr. C. Train vom Laboratoire de Chimie Inorg. et Matériaux Moléculaires Université Pierre et Marie Curie, Paris, für die magnetischen Messungen
- ◆ Herrn M. Krause für die Aufnahme der MALDI/TOF-Massenspektren
- ◆ Herrn Dr. A. Lerf vom Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme
- ◆ Herrn Dr. E. Herdtweck für die Aufnahme und Herrn S. Nogai für die Auswertung der Kristallstrukturanalysen
- ◆ Meinen Mitarbeiterpraktikanten K. Lüdtkke, M. Mayershofer, S. Bräu, C. Sievers und V. Roberts für die gute Zusammenarbeit
- ◆ Herrn Dr. O. Heigl, der nicht nur ein geduldiger Lehrer im Labor, an allen NMR-Geräten, bei den cyclovoltammetrischen Messungen und den vielfältigen Computer-Problemen war, sondern ganz besonders für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor 22205
- ◆ Allen ehemaligen und aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises, Dr. H. Heise, Dr. H. Hilbig, Dr. A. Schell, G. Bassioni, Dr. R. Lescouezec, C. Ringenbach und M. Jaeggy für die ausgezeichnete Atmosphäre und die stetige Hilfsbereitschaft
- ◆ Meinem Mitstreiter C. Wallner für die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung

Mein besonderer Dank gilt:

- ◆ Meinen lieben Freunden Conny und Dr. Marc Wende für die fachliche, aber vor allem die moralische Unterstützung zu Erlanger und Münchner/Dachauer Zeiten
- ◆ Meinen Eltern für den liebevollen und unermüdlichen Beistand in jeder Hinsicht, Dagmar, Joachim, Judith und all meinen Freunden, die mich nach Kräften unterstützt haben: Meinen geliebten Arzbergern, besonders Patricia und Frank, Thomas Walter, Almut Vieten, Hannelore Sengenberger, Doris und Thomas Schneider, Herrn Direktor, Romi, Andrea und Gabi Behrla, der Familie Möckel, Rudolf Staudenmaier und der Gemeinde Harthof

8 Literaturverzeichnis

- 1 A. Hellmanns, B. Brunch, *Timetables of Science*, Simon and Schuster, New York **1988**, S. 19ff; S. 61ff.
- 2 B. Behr, *ct magazin für computertechnik* **1998**, 13, 114-116.
- 3 J. Daval, B. Bechevet, *J. Magn. Mat.* **1994**, 129, 98-107.
- 4 J.S. Miller, A.J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385-415.
- 5 E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J.S. Miller (eds.), *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1996**.
- 6 J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 221-225.
- 7 D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, 2, 635-645.
- 8 R. Clément, P.G. Lacroix, D. O'Hare, J. Evans, *Adv. Mater.* **1994**, 4, 794-797.
- 9 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim **1993**.
- 10 G.F. Swiegers, T.J. Tshepo, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483-3538.
- 11 T. Kaliyappan, P. Kannan, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 343-370.
- 12 P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2638-2645.
- 13 S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853-908.
- 14 B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629-1658.
- 15 M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1-9.
- 16 H.L. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276-279.
- 17 J.S. Miller, J.C. Calabrese, J.C. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W. Reif, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769-781.
- 18 A.G. Sharpe, *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol 2*, Pergamon Press, Oxford **1987**, Chapter 21.
- 19 S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2481-2482.
- 20 G. Dong, L. Yu-ting, D. Chun-ying, M. Hong, M. Quing-jin, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2519-2530.
- 21 G.D. Broadhead, J.M. Osgerby, P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650-656.
- 22 A.N. Nesmejanov, O.A. Reutov, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **1958**, 120, 503-506.
- 23 T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039-1041.
- 24 S.A. Miller, J.A. Tebbeth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- 25 E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377-379.

- 26 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- 27 M. Hobi, O. Ruppert, V. Gramlich, A. Togni, *Organometallics* **1997**, *16*, 1384-1391.
- 28 S.I. Goldberg, *J. Org. Chem.* **1959**, *25*, 482-483.
- 29 M.D. Rausch, D.J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
- 30 P.G. Gassman, C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228-4229.
- 31 A.N. Nesmejanov, E.G. Perevalova, S.S. Churanov, O.A. Nesmejanov, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **1958**, *119*, 949-952.
- 32 M. Fritz, Dissertation, Technische Universität München, München, **1991**.
- 33 J.E. Sheats, M.D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245-3249.
- 34 W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411-415.
- 35 P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1926**, *112*, 661-665.
- 36 J. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford **1932**.
- 37 B. Bleany, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. (London) Ser A* **1952**, *214*, 451-465.
- 38 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim **1993**, S. 1-29, S. 103-132.
- 39 O.M. Heigl, Dissertation, Technische Universität München, München, **2002**.
- 40 H. Hilbig, Dissertation, Technische Universität München, München, **1996**.
- 41 G.N. La Mar, W.D. Horrocks, R.H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York/London **1973**.
- 42 I. Bertini, C. Lucchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin Cummings Publishing Company, California **1986**, S.27.
- 43 R.S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, New York **1977**, S. 436 ff.
- 44 G.A. Webb, *Annual Reports of NMR-Spectroscopy* **1970**, *3*, 211-259.
- 45 I. Bertini, A.J. Turano, A.J. Vila, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2833-2932.
- 46 a) N. Bloembergen, L.O. Morgan, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 842-850; b) I. Bertini, C. Luchinat, C. Borghi, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 306-308.
- 47 K.D. Behringer, J. Blümel, *Magnet. Res. Chem.* **1995**, *33*, 729-733.
- 48 F.H. Köhler, B. Metz, W. Strauß, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4402-4413.
- 49 D.J. Hoult, R.E. Richards, *J. Magnet. Reson.* **1976**, *24*, 71-85.
- 50 A. Jerschow, D.D. Laws, H.-M.L. Bitter, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224-3259.
- 51 H. Heise, Dissertation, Technische Universität München, München, **1999**.
- 52 H. Schwalbe, A. Bielecki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2045-2050.
- 53 M. Baldus, *Progress in NMR Spectroscopy* **2002**, *41*, 1-47.

- 54 A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569-590.
- 55 R.K. Harris, A.C. Olivieri, *Progress in NMR Spectroscopy* **1992**, *24*, 435-456.
- 56 F. Bloch, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 104-110.
- 57 F. Bloch, *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 841-848.
- 58 M. Mehring, *High Resolution NMR in Solids*, Springer, New York **1983**.
- 59 R.K. Harris, *NMR Spectroscopy - a Physicochemical View*, Longman Scientific & Technical, J. Wiley & Sons, Inc.: New York **1991**, Kapitel 6.
- 60 E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* **1958**, *182*, 1659-1661.
- 61 J.S. Waugh, M.M. Mariq, R. Cantor, *J. Magn. Res.* **1978**, *29*, 183-190.
- 62 J. Herzfeld, A.E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021-6030.
- 63 U. Scheler, *Solid State NMR* **1998**, *12*, 9-13.
- 64 J. Cavanagh, A.G. Palmer, W. Fairbrother, N. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice*, Academic Press, San Diego **1996**.
- 65 S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042-2050.
- 66 S. Opella, H.M. Frey, T.A. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5856-5857.
- 67 L. Frydman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 463-498.
- 68 N. Chandrakumar, *Spin-1 NMR, Vol. 34*, Springer, Berlin **1996**.
- 69 N.A. Davies, R.K. Harris, A.C. Olivieri, *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 669-677.
- 70 J.G. Hexem, M.H. Frey, S.J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *805*, 5717-5719.
- 71 H. Heise, F.H. Köhler, X. Xie, *J. Magn. Res.* **2001**, *150*, 198-206.
- 72 J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-847.
- 73 J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268-1290.
- 74 R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 150-151.
- 75 D.S. Poleyn, I. Shain, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 370-375.
- 76 R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406-1407.
- 77 K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Haffner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434-443.
- 78 D. Peters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1960**, 1832-1837.
- 79 W. Neukam, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *25*, 2201-2205.
- 80 M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3179-3181.
- 81 T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1995**, S. 203.
- 82 O.W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3046-3050.

- 83 F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 235-246.
- 84 G. Brauer, A. Haas, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1978**, S. 630.
- 85 J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68-71.
- 86 R.E. Christopher, L.M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 219-225.
- 87 H.P. Fritz, F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *30*, 177-185.
- 88 M. Arthurs, J.C. Bickerton, M. Krikley, J. Palin, C. Piper, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 245-256.
- 89 M. Arthurs, J.C. Bickerton, G. Hogarth, D.A. Morton-Blake, G. Kubal, M.R. Truter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 43-53.
- 90 M. Arthurs, P. Gross, G. Kubal, L. Paniwnyk, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 223-243.
- 91 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**, S. 185-192.
- 92 R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- 93 R.E. Dinnebier, F. Olbrich, G.M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, *C 53*, 699-701.
- 94 R.E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P.W. Stephens, *Acta Crystallogr.* **1997**, *B 53*, 153-158.
- 95 W. Siebert, *Pure. Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1345-1348.
- 96 P. Jutzi, *Chem. uns. Zeit* **1999**, *33*, 342-353.
- 97 A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100., verbesserte Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1985**, S. 126.
- 98 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Toronto, Singapore **1985**, S. 19.
- 99 J.Y. Corey, Z. Xiao-Hong, L. Brammer, N.P. Rath, *Acta Cryst.* **1995**, *C 51*, 556-567.
- 100 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622-1629.
- 101 S. Harder, M.H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101-103.
- 102 R.B. Woodward, M. Rosenblum, M.G. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- 103 A.N. Nesmejanow, E.G. Perewalowa, L.P. Jurjewa, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2729-2734.
- 104 A.N. Nesmejanow et al., *Zh. Strukt. Khim.* **1972**, *13*, 1033-1037.
- 105 D.E. Bublitz, K.L. Rinehart, *Organic Reactions*, *17*, **1969**, S. 40.

- 106 A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin, V.I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 65-71.
- 107 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**, S. 153.
- 108 WSolids NMR Simulation Package (1.17.22), K. Eichele, R.E. Wasylshen, Dalhousie University, **1999**.
- 109 A. Naito, S. Ganapathy, C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5393-5397.
- 110 a) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 57-64; b) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 235-246. c) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, C61-C62. d) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 299-306. e) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 299-306. f) F.H. Köhler, K.H. Doll, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 144-150. g) F.H. Köhler, W.A. Geike, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 35-47. h) H. Eicher, F.H. Köhler, *Chem. Phys.* **1988**, *128*, 297-309. i) N. Hebandanz, F.H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798-802. j) P. Hudeczek, F.H. Köhler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773-1755. k) J. Blümel, P. Hofmann, F.H. Köhler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 2-6. l) H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, B. Kanellakopoulos, F.H. Köhler, M. Ruhs, *Chem. Ber.* **1993**, *127*, 277-286. m) H. Heise, F.H. Köhler, X. Xie, *J. Magn. Res.* **2001**, *150*, 198-206. n) H. Hilbig, F.H. Köhler, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1152-1162. o) H. Heise, F.H. Köhler, M. Merker, W. Hiller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10823-10832.
- 111 J.W. Lauher, M. Elia, R.H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219-3224.
- 112 C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart **1993**, S. 373-386.
- 113 C. Mealli, D.M. Proserpio, *J. Chem. Edu.* **1990**, *67*, 399-402.
- 114 C.A.C.A.O. (PC Beta-Version 5.0), C. Mealli, D.M. Proserpio, **1998**.
- 115 a) F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 235-246; b) F.H. Köhler, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570-574. c) F.H. Köhler, K.H. Doll, W. Prössdorf, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 487-488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 479-480. d) F.H. Köhler, K.H. Doll, E. Fladerer, W.A. Geike, *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 126-127. e) F.H. Köhler, K.H. Doll, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 144-150. f) F.H. Köhler, W.A. Geike, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 35-47. g) N. Hebandanz, F.H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798-802. h) P. Hudeczek, F.H. Köhler,

- Organometallics* **1992**, *11*, 1773-1755. i) J. Blümel, P. Hofmann, F.H. Köhler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 2-6. j) H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, B. Kanellakopoulos, F.H. Köhler, M. Ruhs, *Chem. Ber.* **1993**, *127*, 277-286. k) M. Fritz, J. Hiermeier, F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 b*, 763-769. l) H. Atzkern, P. Bergerat, H. Beruda, M. Fritz, J. Hiermaier, P. Hudeczek, O. Kahn, F.H. Köhler, M. Paul, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 997-1011. m) H. Heise, F.H. Köhler, X. Xie, *J. Magn. Res.* **2001**, *150*, 198-206. n) H. Hilbig, F.H. Köhler, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1152-1162. o) M. Herker, F.H. Köhler, M. Schwaiger, B. Weber, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 266-273.
- 116 F.H. Köhler, W.A. Geike, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 35-47.
- 117 M.E. Switzer, F. rettig, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, *503*, 687-688.
- 118 P.C. Ellgen, C.D. Gregory, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 980-984.
- 119 F.H. Köhler, X. Xie, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 487-492.
- 120 M.E. Stoll, R.W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2896-2899.
- 121 F. Takusagawa, T.F. Koetzle, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1074-1081.
- 122 L.R. MacGillivray, H.A. Spinney, J.L. Reid, J.A. Ripmeester, *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 865-869.
- 123 D.A. Foucher, C.H. Honeyman, A.J. Lough, I. Manners, J.M. Nelson, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1795-1799.
- 124 G.J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2744-2749.
- 125 W. Bell, G. Ferguson, C. Glidewell, *Acta Cryst.* **1996**, *C 52*, 1928-1930.
- 126 J.D. Dunitz, L.E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 373-375.
- 127 W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65-68.
- 128 W. Pfab, E.O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 316-318.
- 129 P. Seiler, J.D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2255-2260.
- 130 H. Heise, F.H. Köhler, M. Merker, W. Hiller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10823-10832.
- 131 R. Prins, J.D.W. Van Voorst, C.J. Schinkel, *Chem. Phys.* **1967**, *1*, 54-55.
- 132 P. Baltzer, A. Furrer, J. Hulliger, A. Stebler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1543-1548.
- 133 H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910-1911.
- 134 K.P. Mörtl, Dissertation, Technische Universität München, München, **1999**.
- 135 K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50 b*, 394-404.
- 136 O.M. Heigl, M.A. Herker, W. Hiller, F.H. Köhler, A. Schell, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 94-98.

- 137 G.E. Herberich, A. Gaffke, H.J. Eckenrath, *Organometallics* **1998**, *17*, 5931-5932.
- 138 P. Hudeczek, F.H. Köhler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773-1755.
- 139 P. Hudeczek, Dissertation, Technische Universität München, München, **1993**.
- 140 F.H. Köhler, H. Eicher, *Chem. Phys.* **1988**, *128*, 297-308.
- 141 C.K. Mann, K.K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Solvents*, Dekker, New York **1970**, S. 403.
- 142 D.W. Slocum, C.R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 79-114.
- 143 D. De Montanzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 1247-1269.
- 144 J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882-1893.
- 145 N. Blom, E.W. Neuse, *Trans. Met. Chem.* **1987**, *12*, 301-306.
- 146 H. Hennig, O. Gürtler, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 307-316.
- 147 A.J. Bard, E. Garcia, S. Kukharenko, V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3528-3531.
- 148 V.V. Strelets, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 297-311.
- 149 J.D.L. Holloway, W.E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2038-2044.
- 150 M.M. Sabbatini, E. Cesarotti, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L9-L10.
- 151 J.S. Miller, D.T. Glatzhofer, C. Vazquez, R.S. Mc Lean, J.C. Calabrese, W. Marshall, J.W. Raebiger, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2058-2064.
- 152 E.D. Ward, *Electroanal. Chem.* **1989**, *6*, 181-185.
- 153 J.S. Miller, D.T. Glatzhofer, D.M. O'Hare, W. Reif, A. Chakraborty, A.J. Epstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2930-2939.
- 154 L. Ballester, A.M. Gil, A. Gutierrez, M.F. Perpnan, A.E. Sanchez, M. Fonari, K. Suwinska, V. Belsky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3034-3041.
- 155 S. Lopez, S.W. Keller, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1883-1888.
- 156 W.R. Entley, G.S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397-400.
- 157 K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283-3889.
- 158 G.J. Kubas, *Inorg. Synthesis* **1979**, *19*, 90-91.
- 159 S. Lopez, S.W. Keller, *Cryst. Engin.* **1999**, *2*, 101-114.
- 160 W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- 161 F.H. Köhler, W. Prössdorf, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1026-1029.
- 162 F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119-121.
- 163 U. Kölle, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2929-2937; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1980**, *19*, 640-641.

- 164 M.E. Smith, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11119-11128.
- 165 E.E. Bunel, L. Valle, J. Manriquez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1680-1682.
- 166 R.A. Andersen, R. Blom, J.M. Boncella, C.J. Burns, H.V. Volden, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *A41*, 24-35.
- 167 G. Schmitt, S. Özman, *Chem. Ztg.* **1976**, *100*, 143.
- 168 R.J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105-1109.
- 169 W.A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, *8*, Teubner, Stuttgart **1997**, S. 14-15.
- 170 L.F. Larkworthy, M.H.O. Nelson-Richardson, *Chem. Ind.* **1974**, 164-165.
- 171 K. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11387-11396.
- 172 C. Le Vanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, U.T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G.A. Candela, R.L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3181-3187.
- 173 R. Müller, Dissertation, Technische Universität München, München, **1987**.
- 174 F.H. Köhler, in R.B. King, J.J. Eisch (Eds.): *Organometallic Syntheses, Vol. 4*, Elsevier, Amsterdam **1988**, S. 15.
- 175 H. Atzkern, Dissertation, Technische Universität München, München, **1991**.
- 176 H. Kiesele, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1952-1954.
- 177 O. Hammerich, V.D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, *18(8)*, 537-541.
- 178 W. Amslinger, Dissertation, Technische Universität München, München, **1991**.
- 179 H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart **1984**, S. 74.
- 180 F.H. Köhler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 181 F.H. Köhler, X. Xie, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 182 HBA-Graphical Herzfeld-Berger Analysis (1.3.0), K. Eichele, R.E. Wasylshen, Dalhousie University, **1999**.
- 183 "S T R U X - V", A Program System to Handle X-Ray Data, G. Artus, W. Scherer, T. Priermeier, E. Herdtweck, TU München, Germany, **1997**.
- 184 "PLATON", A Multipurpose Crystallographic Tool, A.L. Spek, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2000**.
- 185 "SHELXL-97", G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- 186 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435-436.
- 187 X. Xie, F. Köhler, unveröffentlichte Ergebnisse.

Lebenslauf

Persönliches

Rüdiger Mölle

geboren am 12.06.1972 in Nördlingen/Bayern

ledig

Schulausbildung:

09/1978 – 07/1982

Grundschule Schillerstraße Nördlingen

09/1982 – 07/1991

Theodor-Heuss-Gymnasium Nördlingen

Wehrdienst:

10/1991 – 10/1992

Grundausbildung in Horb/Schwarzwald

Wehrdienst in Dillingen/Donau

Hochschulstudium

an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

11/1992 – 11/1998

Studium der Chemie (Diplom)

11/1994

Diplomvorprüfung

01/1998

Diplomhauptprüfung

04/1998 – 10/1998

Diplomarbeit zum Thema „*Fluorous Biphasic Catalysis of a Hetero Diels-Alder Reaction with Metal Perfluorocarboxylates as Lewis Acids*“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. John A. Gladysz am Institut für Organische Chemie

11/1998 – 02/2000

Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. John A. Gladysz

Promotionsstudium

an der Technischen Universität München

03/2000 – 11/2003

Promotion zum Thema: „*Cyanosubstituierte Metallocene als Bausteine magnetischer Materialien*“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank H. Köhler am Institut für Anorganische Chemie

Publikationen

- Cyanoferrocenes – Model Structural Units for Coordination Polymers, R. Mölle, E. Herdtweck, F. H. Köhler, 35. *International Conference on Coordination Chemistry (Heidelberg)*, **2002**.
- Eigenschaften von cyanosubstituierten Cobaltocenen im Festkörper und in Lösung, R. Mölle, F. H. Köhler, *GDCh-Jahrestagung Chemie (München)*, **2003**.
- Syntheses, Structures, and NMR Spectroscopy of Paramagnetic Open Vanadocenes and Open Chromocenes; F. H. Köhler, R. Mölle, W. Strauss, B. Weber, R. W. Gedridge, R. Basta, W. Trakarnpruk, A. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2003**, 22, 1923-1930.

Vorträge

- "Fluorous Biphasic Catalysis of a Hetero Diels-Alder Reaction with Metal Perfluorocarboxylates as Lewis Acids"; *Seminar für Diplomanden und Doktoranden, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*.
- A Stony Way to Two-Ponytail Aryl-Phosphines; *Seminar für Diplomanden und Doktoranden, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*.
- Cyanosubstituierte Metallocene als Bausteine für magnetische Materialien, *Seminar für Doktoranden, Technische Universität München*.