

Azine in der Koordinationssphäre von Vanadocenderivaten unterschiedlicher Oxidationsstufen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Markus Jordan

geboren am 26. Juni 1980 in Osterholz-Scharmbeck

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* am *Institut für Reine und Angewandte Chemie* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in der Zeit vom Januar 2006 bis Februar 2009 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller Tag der Disputation: 17. April 2009

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof Dr. Rüdiger Beckhaus* für die anspruchsvolle und interessante Themenstellung, die außerordentlich gute Betreuung, die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen und die Begutachtung der Arbeit.

Herrn *Prof. Dr. Thomas Müller* danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1118.

Herrn *Prof. Dr. Peter Strauch* bin ich dankbar für die Durchführung ESR-spektroskopischer Untersuchungen an der Universität Potsdam.

Den Herren *Detlev Haase* und *Dipl.-Chem. Wolfgang Saak* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen möchte ich mich bei Herrn *Dipl.-Ing. Francesco Fabretti* bedanken sowie bei Frau *Marlies Rundshagen* und Herrn *Dieter Neemeyer* für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Herrn *Burkhard Stigge* und der *Analytische Laboratorien GmbH, Lindlar* danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn *Dipl.-Chem. Thomas Jung* für die quantenchemischen Berechnungen.

Frau *Dipl.-Chem. Nadine Jacobs* sei für die cyclovoltammetrischen Messungen gedankt sowie Herrn *Prof. Dr. Gunther Wittstock* für die daraus entstandene Kooperation.

Frau *Marion Friedemann*, diversen Auszubildenden und F-Praktikanten gilt mein Dank für die Herstellung wichtiger Ausgangsverbindungen.

Allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern des *Arbeitskreises Beckhaus* gebührt mein herzlichster Dank für die vielen Anregungen, ständige Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Großeltern für die finanzielle sowie meiner gesamten Familie und meiner Freundin für die persönliche Unterstützung, ohne die ich das Studium und die anschließende Doktorarbeit nicht in der Form hätte absolvieren können.

Abkürzungen und Symbole

Ŝ	Slipvektor
Ŝ	Elektronenspin
\hbar	Planckschen Wirkungsquantum/ 2π
ΔM-C	Slipparameter
Α	Ampere, ESR: Hyperfeinkopplungskonstante
Å	Ångström
aq	wässrige Lösung
Äquiv.	Äquivalent
B ₀	äußeres Magnetfeld
ber.	ber echnet
Bipy	Bipy ridin
br	breit
Bu	Butyl
С	Celsius
CI	Chemische Ionisation
cm	Centimeter
Cp, Cp*	Cyclopentadienyl, 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Centroid
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Energieterm, Potential
e	Elektron
El	Elektronenstoss Ionisation
ESI	Elektrospray Ionisation
ESR	Elektronen s pin r esonanz
ev	Elektronenvolt
	Flavinageninginucleotid
	Flavinmononucleotid
G	Giga, Gauss
g	Gramm, ESR: g-went
ger.	gerunden hour (Stundo), Dianakaahaa Wirkungaguantum
	1.6.7.12.12.19 Hoversetringentethylon
	1,0,7,12,13,10-mexadzaumaphunyien Highaat Occupied Melecular Orbital
	High Bosolution (Hoshouffound)
	Strom
1 <i>i</i>	Iso
Ind	ISU Indenvi
ID	Inferior
K	Kelvin katalytisches Zentrum
	Ligand
с I	Ligand Liter
I UMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	NMR·Multinlett: IR: Mittel: MS: Masse: Milli: Meter
M	Molekül Molar Metall Mega
MAS	Magic Angle Spinning

Ме	Methyl
mı	Kernspinquantenzahl
MO	M olekül o rbital
MS	Massenspektroskopie
ms	S pinquantenzahl
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Р	photoreduzierbares Zentrum
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million
Py	Py ridyl
Pz	Pyrazin
Q-TOF	Quadrupol Time-Of-Flight
R	Organischer R est, r eduzierbarer Brückenligand
RT	Raumtemperatur
S	NMR: Singulett; IR: Stark; Sekunde
SCE	Saturated Calomel Electrode
SDTA	Simultane Differential Thermoanalyse
Т	Tesla, Temperatur
t	Triplett, tertiär
TCNE	Tetracyanoethylen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turnover Number
tppz	Tetra p yrido p hena z in
TPT	1,3,5-Tris(pyridyl)-2,4,6-triazin
UV	Ultra-Violett
V	Volt
Vis	Visible Light (sichtbares Licht)
W	weak (schwach)
XS	E x ce s s (engl.: Überschuss)
Z	Formeleinheit der Zelle, Ladung
Zers.	Zersetzung
<i>v</i>	Wellenzahl
Δ	Betrag des Slipvektors Š
Ω	Abknickwinkel
Ψ	Verschiebungswinkel
δ	chemische Verschiebung
3	Dielektizitätskonstante
γ	gyromagnetisches Verhältnis
n	hapto
, Ц	magnetisches Moment
	Bohrsches Magneton
ריי ע	Frequenz
v T	Radikalanionenetahilität
Կյ	

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden neue Konzepte zur Darstellung ein- und mehrkerniger Vanadocenkomplexe mit aromatischen *N*-heterocyclischen (Brücken)Liganden erarbeitet und mit denen der Titanocenanaloga verglichen.

Die Reaktivität von Vanadocen(II)derivaten gegenüber aromatischen *N*-Heterocyclen hängt maßgeblich von den Redoxeigenschaften beider Reaktionspartner ab. Liganden mit ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften sind bevorzugt zur Komplexbildung geeignet. Das vergleichsweise geringe Reduktionsvermögen von Vanadocen(II)verbindungen im Gegensatz zu Titan(II)derivaten schränkt die Auswahl möglicher *N*-heterocyclischer Liganden weiter ein. Bei der Verwendung von 4,4'-Azobispyridin kann der erste zweikernige Decamethylvanadocen(II)komplex mit verbrückendem *N*-Heterocyclus isoliert und charakterisiert werden. Im Falle von *N*-heterocyclischen Chelatkomplexen kann das seltene Phänomen wechselnder Bindungsmodi der Cyclopentadienylliganden ("Ring Slippage": $\eta^3 \Rightarrow \eta^5$) anhand der 2,2'-Bipyridinkomplexe des Vanadocens in den Oxidationsstufen II und III kristallographisch nachgewiesen werden. Die Darstellung mehrerer Acetylenkomplexe des Vanadocens(II) war ebenfalls erfolgreich.

In Reaktionen von Vanadocenium(III)kationen mit aromatischen N-Heterocyclen dominiert das Säure-Base-Verhalten beider Reaktionspartner. Dieses ist für die elektronendefizienten kationischen Vanadocenium(III)komplexe stark sehr ausgeprägt und lässt die Gewinnung von ein-, zwei- und dreikernigen Komplexen (verbrückenden) *N*-heterocyclischen Liganden zu. Die Verwendung mit permethylierter Cyclopentadienylliganden verbessert die Löslichkeitseigenschaften dieser Komplexe erheblich, was wiederum eine stark verbesserte Kristallisierbarkeit der Verbindungen zur Folge hat.

Des Weiteren gelingt die Darstellung eines zweikernigen Vanadocen(IV)komplexes mit dem *N*-heterocyclischen Brückenliganden Pyrazin durch Verwendung des erstmals hergestellten Vanadocen(IV)chlorotriflats.

Zudem kann eine selektive, reduktive *N*-Hydrierung einer Bisazineinheit von Hexaazatrinaphthylenderivaten durch Decamethylvanadocen(II) unter Ausbildung eines antiaromatischen Ringsystems beobachtet werden.

Summary

Within the scope of this thesis new concepts to synthesize mono- and multinuclear vanadocene complexes with aromatic *N*-heterocyclic (bridging) ligands have been developed and compared with titanocene chemistry.

The reactivity of vanadocene(II) derivatives with aromatic *N*-heterocycles depends on the redox properties of reactants significantly. Ligands with distinct π -acceptor ability are preferably suited. The comparatively low reduction capability of vanadocene(II) compounds in contrast to titanocene derivatives even more restricts *N*-heterocyclic the choice of potential ligands. Bv using 4,4'-azobispyridine the first binuclear decamethylvanadocene(II) complex with N-heterocyclic bridging ligand can be isolated and characterized. In the case of N-heterocyclic chelate complexes the rare phenomenon of changing binding modes of cyclopentadienyl ligands ("Ring Slippage": $\eta^3 \rightarrow \eta^5$) was proved by single crystal X-ray diffraction of 2,2'-bipyridine complexes of vanadocenes in the oxidation states II and III. Furthermore, several acetylene complexes of vanadocene(II) are successfully synthesized.

The acid-base properties of reactants dominate the reactions of vanadocenium(III) cations with aromatic *N*-hetrocycles. In highly electron-deficient cationic vanadocenium(III) complexes these properties are very distinct and allow the preparation of mono-, bi- and trinuclear complexes with *N*-hetrocyclic (bridging) ligands. The application of permethylated cyclopentadienyl ligands significantly enhances the solubility of these complexes, which in turn causes a better crystallizability.

Besides, the isolation of a binuclear vanadocen(IV) complex with the *N*-heterocyclic bridging ligand pyrazine can be realized by using the newly-prepared vanadocene(IV)chlorotriflat.

In addition, decamethylvanadocene(II) induces the selective, reductive *N*-hydrogenation of one bisazine moiety of hexaazatrinaphthylene derivatives within the formation of an antiaromatic system.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	6
2.1 Vanadocenderivate und deren (mehrkernige) Komplexe	6
2.1.1 Vanadocen(II) und Decamethylvanadocen(II)	6
2.1.2 Vanadocenium(III)- und Decamethylvanadocenium(III)kationen	8
2.1.3 Ligandverbrückte mehrkernige Vanadocenkomplexe	9
2.2 Haptotrope Umlagerungen	17
2.3 Redoxpotentiale und Reaktivitäten von Vanadocenderivaten und	
aromatischen N-Heterocyclen	21
2.3.1 Cyclische Voltammetrie	21
2.3.2 Redoxpotential und Reaktivität von (Decamethyl)Vanadocen(II)	24
2.3.3 Redoxpotentiale und Reaktivität von aromatischen N-Heterocyclen	ı25
2.3.4 Redoxverhalten von 1,4-Diazinderivaten	26
2.4 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)	30
3. Ergebnisse und Diskussion	33
3.1 Synthese und Charakterisierung einiger Ausgangsverbindungen	33
3.1.1 Cyclovoltammetrische Messungen von Vanadocen(II) und Decame	ethyl-
vanadocen(II)	33
3.1.2 Synthese und Charakterisierung von [Cp ₂ V][BPh ₄]	35
3.1.3 Synthese und Charakteriserung von Vanadocen(IV)ditriflat	37
3.2 Umsetzungen von Vanadocen(II)	39
3.2.1 Umsetzungen mit chelatisierenden aromatischen N-Heterocyclen.	40
3.2.2 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen N-	Hetero-
cyclen	48
3.2.3 Umsetzungen mit Monoacetylenen	50
3.2.4 Umsetzung mit 1,4-Diisonitrilbenzol	61

3.3 Umsetzungen von Decamethylvanadocen(II)	61
3.3.1 Umsetzungen mit chelatisierenden und verbrückenden aromatischen N-Heterocyclen	62
3.3.2 Umsetzungen mit Monoacetylenen	68
3.3.3 Synthese und Charakterisierung von [(Cp* ₂ V) ₂ (μ_2 -(NC) ₂ Ph)]	68
3.4 Umsetzungen von Vanadocen(III)verbindungen	71
3.4.1 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen N-Het	ero-
cyclen in Salzmetathesen	72
3.4.2 Umsetzungen von aromatischen N-Heterocyclen mit [Cp ₂ V][BPh ₄]	78
3.4.3 Vergleichende Strukturdiskussion	84
3.5 Umsetzungen von Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat	86
3.5.1 Umsetzungen mit chelatisierenden aromatischen N-Heterocyclen	87
3.5.2 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen	
<i>N</i> -Heterocyclen	87
3.6 Umsetzungen von Vanadocen(IV)verbindungen	115
3.6.1 Umsetzung von Vanadocen(IV)ditriflat mit Pyrazin	116
3.6.2 Synthese und Charakterisierung von $[Cp_2V(4,4'-BipyH)(OTf)]$ [OTf] ₂	117
3.6.3 Herstellung und Umsetzung von Vanadocen(IV)chlorotriflat zu	
[(Cp ₂ VCl) ₂ (µ ₂ -Pz)][OTf] ₂	120
3.6.4 Synthese und Charakterisierung von [Cp ₂ VCl(μ-NCMe)][OTf]	124
3.7 Decamethylvanadocen(II) als selektives <i>N</i> -Hydrierungsmittel für	
HATN-Derivate	127
3.7.1 Synthese und Charakterisierung von Dihydro-HATN	128
3.7.2 Synthese und Charakterisierung von Dihydro-HATNMe ₆	133
3.8 ESR Untersuchungen ausgesuchter Komplexe	141
4. Zusammenfassung und Ausblick	147
5. Experimenteller Teil	155
5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	155
5.2 Analytik	155

5.3 Präparativer Teil	158
5.3.1 Ausgangsverbindungen	158
5.3.2 Ligandsynthesen	164
5.3.3 Einzelbeschreibung der Versuche	
6. Kristallographischer Anhang	184
7. Legende nummerierter Verbindungen	196
8. Literaturverzeichnis	208

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Metallocenderivate nehmen seit der Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951 durch Pauson und Kealy eine herausragende Stellung in der metallorganischen Chemie ein.^[1] Die gewinkelten Metallocenderivate der frühen Übergangsmetalle sind besonders erwähnenswert, da sie aufgrund ihrer Verwendung als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation und vielfältiger organischer Reaktionen bis heute Gegenstand eingehender Forschungen sind.^[2] Neben der katalytischen Aktivität weisen die Metallocene der vierten Gruppe eine Reihe weiterer interessanter Eigenschaften auf,^[3] aufgrund dessen sich die Forschung im Arbeitskreis Beckhaus seit Jahren auf die Metallocenchemie des Titans fokussiert. Neben der Herstellung neuartiger Titanfulvenkomplexe,^[4-7] die unter anderem der 9] Stickstoffaktivierung^{[8,} dienen können sowie der Erforschung von Titanhalbsandwichkomplexen für die Olefinpolymerisation, die sich durch die Verwendung des sperrigen Tetrabenzo[a,c,g,i]fluorenliganden auszeichnen,^[10, 11] liegt ein weiterer Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe in der Erforschung Reaktivität aromatischer N-Heterocyclen in der Koordinationssphäre der niedervalenter Titanocenkomplexe (siehe Abb. 1.1).

Als Titanocenquelle wurden dabei die Rosenthalschen Titanocen(η^2 -bistrimethylsilylacetylen)komplexe 1 und 2 verwendet.^[12, 13] Je nach Variation der Substitutionsmuster am Cyclopentadienylliganden (Cp) bzw. an den aromatischen N-Heterocyclen sowie durch Änderung der Reaktionsbedingungen konnten unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. Wurde unsubstituiertes Cp als Ligand verwendet, bildeten sich mit Pyrazin (3) und anderen verbrückenden aromatischen N-Heterocyclen wohldefinierte molekulare Architekturen in Form von Quadraten und Rechtecken (4) aus,^[14] während bei der Verwendung des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp*) die gleichen *N*-Heterocyclen radikalinduzierte C–C-Kupplungen zu Hexaazatriphenylenderivaten mit zentralem Cyclohexanring (5) eingehen.^[15] Bei Verwendung benzannelierter verbrückender aromatischer N-Heterocyclen wie Chinoxalin (6) und 6,7-Dimethylchinoxalin (7) wurden durch mehrfache dehydrierende C-C-Kupplungen Hexaazatrinaphtylenkomplexe (8, 9) erzeugt, welche vor allem durch ihr elektrochemisches Verhalten bestachen.^[16, 17] In diesem Zusammenhang konnten auch C–H- bzw. C–F-Aktivierungen an Pyridinen bzw. Fluorpyridinen beobachtet werden.^[18]



Abb. 1.1 Reaktionen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit Titanocenderivaten. (**A**) Aufbau molekularer Architekturen in Form von Quadraten und Rechtecken mit verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen. (**B**) Radikalinduzierte C–C-Kupplungsreaktion von Pyrazin zu einem Hexaazatriphenylenderivat mit zentralem Cyclohexanring (**5**). (**C**) Bildung von Hexaazatrinaphthylenderivatkomplexen (**8**, **9**) aus Chinoxalinderivaten durch mehrfache dehydrierende C–C-Kupplung. (**D**) C–H (**12**) bzw. C–F Aktivierung (**13**) von Pyridin (**10**) bzw. 2-Fluorpyridin (**11**).

Ziel dieser Doktorarbeit war es, die bereits bekannten Konzepte für das Titan zur Reaktivität von chelatisierenden und vor allem verbrückenden aromatischen N-Heterocyclen mit niedervalenten Metallocenkomplexen auf seinen Periodennachbarn der fünften Gruppe, das Vanadium, zu übertragen, bzw. neue Herstellung *N*-heterocyclisch Konzepte zur verbrückter multimetallischer Komplexe dieser Gruppe zu erarbeiten. Daneben wurden auch Untersuchungen Vanadocens durchgeführt zur Acetylenchemie des und einige Ausgangsverbindungen sowie bereits bekannte, aber wenig charakterisierte Vanadocenkomplexe hergestellt und umfassend analysiert.

Vanadium bildet in der Oxidationsstufe II das erste freie Metallocen in der Reihe der 3d-Metalle. Fischer et al. konnten dieses 1954 erstmals isolieren und ein Jahr 20] charakterisieren.^{[19,} später per Einkristallröntgenstrukturanalyse Das Vanadocen(II) (14) liegt als echter Sandwichkomplex vor und muss daher nicht von Donor-Akzeptor-Liganden wie CO oder Acetylenen stabilisiert werden. Im Vergleich zu klassischen Titanocenderivaten, die ohne Hilfsliganden instabil ist, könnte sich dies in der Reaktionsführung als Vorteil erweisen, da vorhandene Stabilisierungsliganden auch immer eine Konkurrenz zu den aromatischen N-heterocyclischen Liganden darstellen. Vanadocenderivate bevorzugen die Oxidationsstufen II (14), III (15, als unsubstituiertes Kation mit schwach koordinierenden Anionen stabil) und IV (16) (siehe Abb. 1.2). Mit einem d-Elektron mehr im Vergleich zum Titan, sollte es zudem zu einer ausgeprägteren Redoxchemie fähig und bei mehrkernigen verbrückten Komplexen, falls vorhanden. vielfältigere elektronische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren möglich sein.



Abb. 1.2 Beispiele für Vanadocenkomplexe in den gängigsten Oxidationsstufen. Freies Vanadocen(II) (14), Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15) und Vanadocen(IV)dichlorid (16).

Die Metallocenchemie des Vanadiums ist bei Weitem nicht so ausführlich untersucht wie die des Titans. Das ist vor allem der herausragenden Stellung der Titanocene als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation zuzuschreiben. Dabei weisen auch Vanadocen(IV)derivate eine durchaus erwähnenswerte Aktivität als Polymerisationskatalysatoren auf.^[21-23] Doch schon Mitte der sechziger Jahre stellten *Tazima* und *Yuguchi* fest, dass die Metallocene der Gruppe 4 deutlich bessere Ergebnisse lieferten,^[24, 25] wodurch sich die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Polymerisationskatalyse für Vanadocenverbindungen in überschaubaren Grenzen hielten.

Heutzutage gewinnen Vanadocenderivate in einem anderen Kontext wieder an Herz-Kreislauf-Erkrankungen Aktualität. Krebs ist neben die häufiaste Todesursache in Deutschland und anderen Industrieländern.^[26] Daher werden ständig neue Verbindungen gesucht, die eine Antitumorwirkung aufweisen, dabei aber gut verträglich sind. Infolgedessen sind auch die Metallocene eingehend untersucht worden, wobei neben dem Titanocen(IV)dichlorid (17) das Vanadocen(IV)dichlorid (16) zu den biologisch aktivsten Verbindungen dieser Klasse zählte.^[27-29]



17

[FeCl₄][⊕] [FeCl₄][⊕]





Abb. 1.3 Ausgesuchte Beispiele von Metallocen(IV)derivaten, die in der Krebsforschung getestet wurden: Titanocen(IV)dichlorid (**17**), Vanadocen(IV)(monochloro)(monoacetonitril)tetrachloroferrat (**18**), (2,2'-Bipyridin)vanadocen(IV)ditriflat (**19**) und Vanadocen(IV)- α -aminosäurekomplex (**20**).

Um die Wirksamkeit in biologischen Systemen zu erhöhen, wird zur Zeit an Derivatisierungen geforscht. Die Substitution der Chloroliganden durch organische Chelatliganden scheint hier ein viel versprechender Ansatz zu sein (siehe Abb. 1.3).^[30-33]

Das (2,2'-Bipyridin)vanadocen(IV)ditriflat (19) von Uckun et al. stellt in diesem Zusammenhang eines der wenigen Beispiele für Reaktionen von Vanadocenderivaten mit aromatischen N-Heterocyclen dar.^[31, 33] Reaktionen mit niedervalenten Vanadocenspezies, wie dem freien Vanadocen(II) (14) oder dem Vanadocenium(III)kation (15) sind so gut wie gar nicht bekannt. Nur Floriani et al. konnten Mitte der Siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts zwei niedervalente Vanadocenkomplexe mit dieser Ligandklasse darstellen.^[34, 35] Zum einen das (2,2'-Bipyridin)vanadocen(II) (21), zum anderen das (Pyridin)vanadocenium(III)tetraphenylborat (22) (siehe Abb. 1.4). Die Charakterisierung der Verbindungen beschränkte sich allerdings auf Elementaranalysen und Infrarotspektroskopie.



Abb. 1.4 Von *Floriani et al.* vermutete Strukturen niedervalenter Vanadocenkomplexe mit aromatischen *N*-Heterocyclen: 2,2'-Bipyridinkomplex **21** und Pyridinkomplex **22**.

Zur Vermeidung eines 19e-Komplexes bei Verbindung 21 wurde vermutlich aufgrund fehlender kristallographischer Daten eine monodentate Koordination des qezoqen.^[35] 2,2'-Bipyridinliganden (23) in Erwägung Der Mangel an Forschungsergebnissen auf diesem Gebiet gibt daher zusätzlich zu den oben Gründen Anreiz, das Reaktionsverhalten aromatischer genannten den **N-Heterocyclen** der Koordinationsphäre niedervalenter in vor allem Vanadocenkomplexe näher zu beleuchten. Es sollten Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verhalten von Azinen und Bisazinen in der Koordinationssphäre von Vanadocenderivaten im Vergleich zu Titanocenderivaten herausgearbeitet werden.

2. Grundlagen

2.1 Vanadocenderivate und deren (mehrkernige) Komplexe

2.1.1 Vanadocen(II) (14) und Decamethylvanadocen(II) (24)

Das Vanadocen(II) (**14**) wurde Mitte der fünfziger Jahre von *Fischer et al.* erstmals isoliert und charakterisiert.^[19, 20] Es stellt das erste ohne Hilfsliganden stabile Metallocen in der Reihe der 3d-Metalle dar. Dabei weist es drei ungepaarte d-Elektronen auf, was durch magnetische Messungen nachgewiesen werden konnte und von *Schäfer et al.* anhand von DFT-Rechnungen bestätigt wurde (siehe Abb. 2.1).^[36-38]



Abb. 2.1 Nachgezeichnetes Energieniveauschema von Vanadocen(II) (**14**) nach DFT Rechnungen von *Schäfer et al.* (nur besetzte Molekülorbitale gezeigt).^[38]

Dieser unter inerten Bedingungen stabile 15e⁻-Sandwichkomplex weist aufgrund der ungepaarten Elektronen paramagnetische Eigenschaften auf, wodurch ¹H/¹³C-NMR-Analysen in Lösung nur schwer bis gar nicht möglich sind. Nur

wenigen spezialisierten Arbeitskreisen, wie dem von *Köhler,* gelingt es mit anspruchsvollen Festkörper-NMR-Methoden, wie *Magic Angle Spinning (MAS)*, diese Problematik zu umgehen.^[39, 40] Hergestellt wird Vanadocen ausgehend von Vanadium(III)trichlorid (**25**) durch Reduktion mit Zink und weiterer Umsetzung mit Natriumcyclopentadienyl (**26**) in einer Eintopfreaktion nach einem bis heute nur leicht optimierten Protokoll von *Köhler et al.* aus dem Jahre 1977 (siehe Abb. 2.2).^[41]



Abb. 2.2 Darstellung von Vanadocen nach Köhler et al..

Decamethylvanadocen(II) (24) rückte erst Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts in den Fokus der Forschung, nachdem effiziente Synthesen zur Darstellung von peralkylierten Cyclopentadienen unter anderem von *Whitesides et al.* entwickelt wurden.^[42] Die Darstellung von 24 erfolgt unter Verwendung von Lithium-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl (29, LiCp*) analog zur Synthese des unsubstituierten Grundkörpers 14. Auch hier liegt ein Sandwichkomplex mit drei ungepaarten d-Elektronen vor. Durch die Permethylierung kommt es zu einer besseren Löslichkeit der Komplexe. Außerdem kann durch die elektronenschiebende Wirkung der Methylreste auch eine Veränderung der elektronischen Struktur vom *high-spin-* zum *low-spin-*Komplex bewirkt werden, wie beispielsweise beim Decamethylmanganocen (30).^[43] Dies ist beim permethylierten Vanadocen (24) jedoch nicht der Fall.^[36]

2.1.2 Vanadocenium(III)- und Decamethylvanadocenium(III)kationen

Die Kationen der Vanadocenderivate sind als elektronendefiziente 14e⁻-Komplexe nur unter inerten Bedingungen in Substanz stabil. Das Vanadocenium(III)kation konnte bereits vor der Isolierung des freien Vanadocens(II) (**9**) in Lösung anhand polarographischer und magnetischer Messungen von *Wilkinson* und *Birmingham* nachgewiesen werden.^[44] Nachdem sich die Forschung zum Vanadocenium(III)kation jahrelang auf elektrochemische Studien und *in-situ* Umsetzungen mit stabilisierenden Liganden beschränkte,^[34, 35, 45, 46] konnten *Pampaloni et al.* Ende der neunziger Jahre des 20. Jahrhunderts das unsolvatisierte Vanadocenium(III)kation als Tetraphenylboratsalz **15** durch 1e⁻-Oxidation mit Ferroceniumsalz **31** erstmals in Form von grau-grünen Pulvern isolieren und analysieren (siehe Abb. 2.3).^[47] Effiziente Synthesen solcher Salze mit anderen nicht koordinierenden Anionen wie BF₄⁻ oder PF₆⁻ sind nach bisherigem Kenntnisstand nicht bekannt.



Abb. 2.3 Beispielhafte 1e⁻Oxidation von Vanadocen(II) (14) mit Ferroceniumsalz 31 zum Vanadocenium(III)salz 15.

Eine genaue Strukturanalyse der Tetraphenylboratsalze mit unsubstituierten Kationen per Einkristallröntgendiffraktometrie steht allerdings, auch aufgrund der geringen Löslichkeit in nicht koordinierenden organischen Lösungsmitteln, noch aus.

Anders verhält es sich mit dem permethylierten Vanadocenium(III)kation. Mit Tetraphenylborat als schwach koordinierendem Gegenion konnte Bouwkamp das Salz 32 mit unsolvatisiertem Kation aus 1,2-Difluorbenzol/Cyclohexan rekristallisieren. Die Struktur wird dabei durch eine α -agostische H-Wechselwirkung einer Cp*-Methylgruppe mit dem Vanadiumzentrum stabilisiert (siehe Abb. 2.4).^[48, 49]



Abb. 2.4 α -Agostische C–H^{...}V-Wechselwirkung im unsolvatisierten Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) zur Stabilisierung des elektronendefizienten 14e⁻-Komplexes.

Vanadocenium(III)kationen sind isoelektronisch mit dem niedervalenten Titanocen(II)fragment, welches allerdings nur mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Cp-Liganden als freies Metallocen stabil ist und ansonsten aufgrund seiner Reaktivität nur *in-situ* für kurze Zeit erzeugt werden kann.^[12, 13, 50, 51] Dadurch sind dafür prädestiniert, im Reaktionsverhalten mit den beide Spezies unterschiedlichsten Liganden miteinander verglichen zu werden.

2.1.3 Ligandverbrückte mehrkernige Vanadocenkomplexe

Elektronische Metall-Metall-Wechselwirkungen über verbrückende ungesättigte Liganden sind spätestens seit den Arbeiten von *Taube* in den Fokus gerückt. *Taube* erhielt dafür, und vor allem für seine Arbeiten zur intramolekularen Elektronenübertragung und Lokalisierbarkeit des einzelnen Elektrons in gemischtvalenten d⁵-d⁶-Komplexen der 8. Gruppe, 1983 den Nobelpreis für Chemie. Den bekanntesten Vertreter dieser Klasse stellt das nach dem Nobelpreisträger benannte Creutz-Taube-Ion (**33**) dar (siehe Abb. 2.5).^[52]



Abb. 2.5 Gemischtvalenter Ru(II)-Ru(III)-Komplex 33 (Creutz-Taube-Ion).

Das Creutz-Taube-Ion (**33**) besteht aus einem Ru(II)- und einem Ru(III)-Zentrum, welche oktaedrisch koordiniert und über einen Pyrazinliganden (**3**) miteinander verbrückt sind. In Abhängigkeit vom Zentralmetall, den endständigen Liganden und der Art des Brückenliganden beobachtet man bei den gemischtvalenten Komplexen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Delokalisation des ungepaarten Elektrons. Bei **33** wurde dabei eine vollständige Delokalisation festgestellt. Wird das Pyrazin (**3**) allerdings durch 4,4'-Bipyridin (**34**) als Brückenligand ersetzt, ist das ungepaarte Elektron auf einer Zeitskala <10⁻⁸ s lokalisierbar.^[52, 53]

Auch in der Vanadocenchemie sind einige Beispiele für ligandverbrückte Metall-Metall-Komplexe bekannt. Bereits 1981 stellten Köhler et al. zwei durch aromatische Kohlenwasserstoffe verbrückte Vanadocen(III)komplexe vor. Die durch Salzmetathese aus lithiierten Aromaten und Vanadocen(III)monohergestellten Komplexe konnten halogeniden 35 und 36 trotz ihres Verhaltens NMR-spektroskopisch paramagnetischen untersucht und charakterisiert werden (siehe Abb. 2.6).[54]



Abb. 2.6 Darstellung kohlenwasserstoffverbrückter binuklearer Vanadocen(III)komplexe 35 und 36 durch Salzmetathese nach *Köhler et al.*.

Aufgrund der paramagnetischen Spektren sowie der höheren ¹H-Signalverschiebungen der Phenylenbrückenprotonen im Vergleich zu den mononuklearen Derivaten konnten sie eine gegenseitige Beeinflussung beider Vanadiumzentren über den Brückenliganden ausschließen, da ansonsten genau

die gegenteiligen Verschiebungen erwartet worden wären.^[54, 55] Für die fehlenden Wechselwirkungen wurden mehrere Gründe angegeben:

- Der Brückenligandbeitrag zu den Molekülorbitalen, in denen sich die ungepaarten Elektronen befinden, ist eher klein, da aus sterischen Gründen keine π-Überlappung der Orbitale möglich ist. Dies wurde auch durch die Kristallstruktur bestätigt (siehe MO-Diagramme in Abb. 2.7).
- 2. Nur eine einzelne σ -Bindung kann die Wechselwirkung übertragen (**36**).
- 3. Bei einer zusätzlichen π -Bindung (**35**) limitiert die Brückenlänge die Wechselwirkungen.



Abb. 2.7 MO-Diagramme von 36, wobei B auch im Kristall die Vorzugskonformation darstellt.^[54]

Die Arbeitsgruppe um *Pampaloni* beschäftigte sich ebenfalls mit binuklearen Komplexen des Vanadocens(II) (**14**), sowohl homo- als heteronuklearer Natur.

Für die homobinuklearen Komplexe verwendeten sie 2,5-Dimethoxy-1,4benzochinon (**41**), welches sich sowohl als terminal verbrückender Ligand, als auch als verbrückender Chelatligand einsetzen lässt.^[56] Durch Reaktion mit ein bzw. zwei Äquivalenten Vanadocen(II) (**14**) ließen sich ein mono- (**42**) und ein binuklearer Vanadium(II)komplex (**43**) darstellen, die sich durch Zugabe von **14** bzw. des Liganden **41** ineinander überführen ließen (siehe Abb. 2.8).



Abb. 2.8 Reaktion von 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon (**41**) mit Vanadocen(II) (**14**) zu den monobzw. binuklearen Komplexen **42** und **43** und deren reversible Überführung ineinander.

Durch 1e⁻-Oxidation mit Ferrocenium(III)tetraphenylborat (**31**) konnte der gemischtvalente V(II)-V(III)-Komplex **44** erhalten werden, welcher weiter oxidierbar war zum homovalenten V(III)-V(III)-Komplex **45** (siehe Abb. 2.9).



Abb. 2.9 Gemischtvalenter V(II)-V(III)-Komplex 44 und homovalenter V(III)-V(III)-Komplex 45.

Dabei konnte allerdings nur von Komplex **43** die Molekülstruktur im Kristall mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden, wobei aber eine ungenügende Datenqualität zur Verfügung stand (R1 = 0.1699). Alle anderen Komplexe sind durch IR-Daten, magnetischen Messungen und Elementaranalysen belegt.

Mit Hilfe der magnetischen Messungen konnte eine Wechselwirkung über den Brückenliganden zwischen den Metallzentren nachgewiesen werden, welche jedoch mit zunehmender Oxidation von **43** zu **45**, aufgrund zunehmender Kernladung der Metallzentren, immer weiter abnahm, da dadurch die Überlappung der Grenzorbitale herabgesetzt wurde.

Durch die Verwendung eines Liganden mit unterschiedlich reaktiven Koordinationstellen. 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion dem (46), konnten Pampaloni et al. auch heterobinukleare Komplexe der frühen Übergangsmetalle herstellen.^[57, 58] Dabei nutzten sie die Redoxeigenschaften der chinoiden Funktionalität und die Lewisbasizität der Diimin-Chelateinheit. die um Koordinationsstellen mit unterschiedlich reaktiven Komplexen und Molekülen der frühen Übergangsmetalle selektiv zu besetzen.



Abb. 2.10 Selektives Koordinationsverhalten im 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (46).

Für die chinoide Funktionalität wurden niedervalente Metallocenkomplexe der frühen Übergangsmetalle wie Vanadocen(II) (**14**) gewählt, die durch die Koordination an die Dioneinheit eine formale Oxidation (II→IV) erfahren. An die lewisbasische Diimineinheit wurden Lewissäuren wie Titan(IV)tetrachlorid (**47**) koordiniert. Dadurch wurden hochoxidierte heterobinukleare Komplexe erhalten, die allerdings aufgrund des d-Elektronenmangels der Metallzentren wenig geeignet sind, elektronische Metall-Metall-Wechselwirkungen sowie Lokalisierungen ungepaarter d-Elektronen zu untersuchen. Auch hier stützen sich die Ergebnisse nur auf IR-Untersuchungen, Elementaranalysen und magnetische Messungen, so dass die Struktur der Komplexe im Kristall unklar bleibt. Eine weitere interessante Ligandklasse zur Darstellung mehrkerniger Vanadiumkomplexe stellen die Mono-, Di- und Trisalkine dar. Durch Reaktion mit Vanadocen(II) (14) bilden sie Vanadacyclopropene aus (siehe Abb. 2.11), wofür vor allem das Donor-Akzeptor-Verhalten von 14 verantwortlich ist. Dadurch kommt es zu einer formalen Oxidation des Vanadiums von II zu IV.^[59, 60] Die der d³-Konfiguration, Donorfunktion resultiert aus während die Akzeptoreigenschaften von verfügbaren unbesetzten d-Orbitalen herrühren.

Tsumura und *Hagihara* konnten 1965 die ersten Komplexe dieser Art mit Dimethylacetylencarboxylat (**48**) und 1,2-Trifluormethylacetylen (**49**) isolieren (siehe Abb. 2.11).



Abb. 2.11 Die ersten veröffentlichten Vanadocenacetylenkomplexe 48 und 49 nach *Tsumura* und *Hagihara*.

Seither gibt es nur wenige Arbeiten zu Monoacetylenkomplexen des Vanadocens(II) (**14**).^[59-62] Erst *Choukroun* griff in seinen Arbeiten ab Ende der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts diesen Bindungsmodus wieder auf, um mit Hilfe von Oligoacetylenen mehrkernige Vanadocenkomplexe herzustellen.^[63]

geradzahligen Oligoalkinen Bei Verwendung von konnten zweikernige Vanadocenkomplexe unter Vanadacyclopropenbildung beobachtet werden (50), wobei die ESR-Daten auf eine gewisse Delokalisation der Vanadiumvalenzelektronen über die Kohlenstoffkette hinweisen (siehe Abb. 2.12 A).^[64, 65] Bei einer ungeraden Anzahl von Acetyleneinheiten wurde ein komplett anderer Bindungsmodus erhalten. Durch stöchiometrische Umsetzung von zwei Äquivalenten Vanadocen(II) (14) mit einem Äquivalent α.ω-Bis(trimethylsilyl)hexatriin (53) kommt es zu einer terminalen trans-Koordination von 14 an die zentrale Acetylenbrücke, so dass formal zwei Vanadium(III)zentren entstehen (siehe Abb. 2.12 B).^[66] Dabei scheint der größere Elektronenreichtum der zentralen Acetylenbrücke im Vergleich zu den äußeren Brücken eine entscheidende Rolle zu spielen. Bei Raumtemperatur ergeben magnetische

Messungen einen μ_{eff} -Wert von 4.01 μ_B , was dem Wert von zwei isolierten V(III)-Zentren entspricht. Bei tiefen Temperaturen ist jedoch ein schwacher Antiferromagnetismus zu erkennen.



Abb. 2.12 Reaktionen von Vanadocen(II) (**14**) mit Oligoacetylenen ergeben je nach Anzahl der Acetylenbrücken *side-on* (**50**, geradzahlig) oder terminale Koordinationen (**51**, ungeradzahlig) von **14** mit den C–C-Dreifachbindungen.

Neben der Koordination an ungesättigte C-C-Bindungen, hat der Arbeitskreis um Choukroun auch das Koordinationsverhalten des Vanadocens(II) (14) gegenüber ungesättigten C–N-Bindungen wie in Nitrilen untersucht. Diese Bindungen müssen allerdings durch Zugabe von Lewissäuren wie Perfluortriphenylboran (54, $B(C_6F_5)_3$) zunächst aktiviert werden, damit sie von **14** ebenfalls side-on koordiniert werden können (siehe Abb. 2.13 A).^[67] Auch hier gelang es Choukroun et al., mehrkernige Komplexe mit Alkyl- und aromatischen Brücken zwischen zwei Nitrilfunktionalitäten herzustellen. Magnetische Messungen ergaben auch beim phenylenverbrückten Komplex 55 keinerlei elektronische Wechselwirkungen zwischen den Vanadiumatomen, so dass hier reine d¹-d¹-Systeme vorliegen. Bei der Verwendung von leicht reduzierbaren Tetracyanoliganden wie Tetracyanoethylen (56, TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyano-p-chinodimethan (57, TCNQ) erhielten sie wiederum nach der Aktivierung mit Lewissäuren je nach

Stöchiometrie binukleare einfach und doppelt σ -verbrückte Vanadocen(III)- (**58**) und Vanadocen(IV)komplexe (**59**) (siehe Abb. 2.13 B u. C).^[68]



Abb. 2.13 A: Reaktion von 14 zum binuklearen *side-on* Komplex 55 mit 1,4-Dicyanobenzol (60). B: Reaktion von 14 zum binuklearen terminal koordinierten einfach verbrückten Komplex 58. C: Reaktion zum binuklearen terminal koordinierten zweifach verbrückten Komplex 59.

Die einfach verbrückten Komplexe wiesen zwei voneinander unabhängige V(III)-Zentren auf, wohingegen es bei den zweifach verbrückten Komplexen Unterschiede gab. Während der TCNE-Komplex **59** zwei voneinander unabhängige V(IV)-Zentren bildete, zeigte der gleiche Komplex mit TCNQ eine stark temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität und Hystereseverhalten bei 2 K, so dass eine ferromagnetische Kopplung der Vanadium(IV)zentren bei diesen Temperaturen angenommen werden konnte. Die Unterschiede im magnetischen Verhalten vom TCNE- und TCNQ-Komplex wurden auf die Planarität des TCNQ-Liganden zurückgeführt, wodurch sich dieser als Superaustauschmediator zwischen den Orbitalen der Metallzentren zu eignen scheint.

Bei Betrachtung der hier aufgeführten Beispiele zur Koordinationschemie von Vanadocenderivaten fällt auf, dass Komplexe mit zwei zusätzlichen Liganden zur Cp₂M-Einheit im Unterschied zu den Titanocenderivaten vor allem in den niedrigen Oxidationsstufen nur selten vorkommen.^[15] *De Liefde Meijer* und *Jellinek* sehen den kleineren Atomradius des Vanadiums (1.22 Å) im Vergleich zum Titan (1.32 Å) als Hauptursache für dieses Phänomen an,^[60] da aufgrund dessen der Raum zwischen den beiden Cp-Liganden verringert wird, weshalb nur Platz für einen Liganden in der Koordinationssphäre der niedervalenten Vanadocenderivate ist.

2.2 Haptotrope Umlagerungen

Der Cyclopentadienylligand (Cp) und dessen Derivate nehmen in der metallorganischen Chemie eine herausragende Stellung ein. Schätzungen zufolge beinhalten deutlich mehr als 50% aller metallorganischen Verbindungen mindestens einen Cp-Liganden bzw. ein substituiertes Derivat der Form $C_5H_{5-n}R_n$.^[69] Dieses anionische aromatische Molekül fungiert in Metallkomplexen hauptsächlich als π -Donor-Ligand. Neben dem gebräuchlichsten Bindungsmodus, der η^5 -Koordination, bei der alle sechs π -Elektronen des Liganden gleichstark an der Bindung zum Metall mitwirken und somit alle fünf C-Atome des Cyclopentadienyls gleichmäßig, also "pentahapto" (η^5), an das Metall koordiniert werden, sind inzwischen noch mindestens sieben weitere Bindungsmodi bekannt (siehe Abb. 2.14).^[70]

Dabei sind vor allem η^5 -, η^3 - und η^1 -Koordinationen von Interesse, da Cp-Liganden je nach elektronischer Konfiguration der Metallkomplexe ihren Bindungsmodus ändern können. Die Umlagerungen finden dann hauptsächlich zwischen diesen drei Koordinationsmodi statt. Diese so genannten haptotropen Umlagerungen können als geometrische Umgruppierungen der π -Ligandkomplexe durch Erhöhung oder Erniedrigung der Elektronenzahl am Metall, aufgrund von Ligandadditionen bzw. -eliminierung oder (elektro)chemischer Reduktion bzw. Oxidation verstanden werden.^[71] Die Einhaltung der 18-Elektronenregel stellt in diesem Zusammenhang das entscheidende Kriterium dar. Wird die Zahl von 18 Elektronen in der Valenzschale des Metallzentrums des Komplexes überschritten, kann die Elektronenzahl z. B. durch Erniedrigung der Koordinationszahl verringert werden. Dies geschieht dann beispielsweise durch oben erwähnte haptotrope Umlagerungen der Cp-Liganden, auch "Ring Slippage" genannt.



Abb. 2.14 Bekannte Bindungsmodi des Cp-Liganden zu Metallen. (a) η^5 -, (b) η^3 -, (c) η^2 -, (d) verbrückende Koordination als Übergangszustand bei Cp-Ligandtransfers, (e) verbrückende bis- η^5 -Koordination, z. B. in Multideckerkomplexen, (f) ionisch, (g) η^4 -, (h) η^1 -Koordination mit sigmatropen H-Shifts.

Während bereits drei Jahre nach der strukturellen Aufklärung des Ferrocens der erste η^1 -Cp-Komplex veröffentlicht wurde,^[72] galt die η^3 -Koordination, die mit der Allylkoordination verwandt ist, lange Zeit als "mythisch".^[73] Daher soll das Hauptaugenmerk dieses Kapitels auf dem $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Ring Slippage liegen. Es dauerte

bis 1968, ehe *King* erstmals eine η^3 -Koordination des Cp-Liganden in einem Komplex postulierte.^[74] Dies wurde später allerdings durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung widerlegt.^[75] Es vergingen weitere zehn Jahre ehe *Huttner et al.* am Wolframocendicarbonyl (**61**), hergestellt durch CO-Addition an Wolframocenmonocarbonyl (**62**), η^3 -koordiniertes Cp im Festkörper eindeutig nachweisen konnten (siehe Abb. 2.15).^[76]



Abb. 2.15 Erstes Beispiel für einen $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Ring Slippage im Festkörper: Darstellung von Wolframocendicarbonyl (**61**) aus Wolframocenmonocarbonyl (**62**) durch CO-Addition.^[76] Zur besseren Veranschaulichung sind die Berechnungen der Elektronenzahlen neben den Komplexen aufgeführt.

Beispiele von η^3 -koordinierten unsubstituierten Cp-Liganden, die im Kristall nachgewiesen werden konnten, sind bis heute rar gesät.^[76-79] Durch Benzannilierung des Cp-Liganden hingegen, wie beispielsweise beim Indenyl, wird die allylähnliche Koordination aufgrund der Eingliederung der isolierten nicht koordinierten Doppelbindung in das aromatische System des annilierten Benzolrings begünstigt, was auch als "Indenyl-Ligand-Effekt" bezeichnet wird.^[80] Dies soll anhand des Bis(indenyl)vanadiumdicarbonyls (**63**) von *Basolo et al.* in Abb. 2.16 exemplarisch verdeutlicht werden (benzaromatisches System rot markiert).^[81]



Abb. 2.16 Beispiel zur Veranschaulichung des "Indenyl-Ligand-Effektes": Darstellung des $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Ring Slippage im Bis(indenyl)vanadium(II)dicarbonyl (63) durch CO-Addition an Bis(indenyl)vanadium(II) (64).

Wie vor allem am Beispiel des Wolframocendicarbonyls (**61**) ersichtlich wird, gehen solche η^3 -Koordinationen oft mit einer Verzerrung bzw. Abknickung des Cp-Liganden einher. Um die Ausmaße dieser Verzerrungen besser vergleichen zu können, haben *Faller*, *Crabtree* und *Habib* deshalb eine Reihe von so genannten Slip Parametern definiert.^[82]



Abb. 2.17 Graphische Darstellung der Slip Parameter. Ω ist der Abknickwinkel des Cp-Liganden. Der Verschiebungswinkel Ψ stellt den Winkel zwischen der Flächennormalen der Cp-Ringebene durch das Metallzentrum und dem Ringcentroid-Metall-Vektor dar. Der Slipvektor \mathbf{S} ist der Vektor zwischen dem Ringcentroiden und der senkrechten Abbildung des Metallatoms auf der Ringebene. Der Betrag dieses Vektors gibt die Verschiebung des in die Ringebene senkrecht projizierten Metallatoms zum Ringcentroiden an und wird mit Δ bezeichnet.

Als Hauptkriterien neben der Verzerrung des Cp-Liganden haben sie die abweichende Lage der senkrechten Projektion des Metallatoms in der Ringebene zum Ringcentroiden ausgemacht sowie den Abstand der einzelnen Kohlenstoffatome des Cp-Liganden zum Metallatom. Die einzelnen Parameter sind wie folgt definiert:

- Ω: Der Abknickwinkel des Cp-Liganden ergibt sich aus dem Winkel, den die beiden Ebenen C1–C2–C5 und C2–C3–C4–C5 des Cp-Liganden aufspannen.
- Ψ: Der Verschiebungswinkel wird zwischen der Flächennormalen der Cp-Ringebene durch das Metallzentrum und dem Ringcentroid-Metall-Vektor aufgespannt.
- S

 Der Slipvektor befindet sich zwischen der senkrechten Abbildung des Metallatoms in der Ringebene und dem Ringcentroiden.
- Δ: Der Betrag des Slipvektors ergibt die senkrechte Verschiebung des Metallatoms zum Ringcentroiden in der Ringebene.

ΔM-C: Der Parameter berechnet sich aus dem Betrag der Differenz der durchschnittlichen M–C-Abstände von C1, C2 und C5 zu denen von C3 und C4. Bei η⁵-koordinierten Cp-Liganden sollte der Wert nahe 0 liegen, da alle C-Atome des Rings nahezu äquidistant zum Metallatom sind. Bei einer η³-Koordination sind definitionsgemäß nur die Atome C1, C2 und C5 an das Metall koordiniert. C3 und C4 sind deutlich aus der Koordinationssphäre herausgedreht durch Abknickung bzw. Verschiebung des Cp-Liganden, so dass die M–C-Abstände signifikante Unterschiede aufweisen. Dadurch ergeben sich in diesen Fällen Werte, die deutlich größer als 0 sind, aber unter 1 liegen.

Dadurch lassen sich beispielsweise für die Verbindungen **61** und **63** folgende Werte für die Slip Parameter berechnen:

Verb	indung	∆ = Ŝ [Â]	Ψ [°]	<u>ΔΜ-</u> [Å]	Ω [°]	Referenz
61	$[\eta^3]$ $[\eta^5]$	0.928 0.076	23.4 2.2	0.62 0.10	19.7 (4.9) ^[a]	[76]
63	$[\eta^3]$ $[\eta^5]$	0.798 0.157	20.9 4.6	0.56 0.13	_ _	[81]

Tab. 2.1 Slip Parameter für die Verbindungen 61 und 63.

[a] Der Wert weist eine große Ungenauigkeit auf.

2.3 Redoxpotentiale und Reaktivitäten von Vanadocenderivaten und aromatischen *N*-Heterocyclen

2.3.1 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie ist eine elektrochemische Untersuchungsmethode, die im Laufe der Jahre zu der wichtigsten Analysenmethode zur Beobachtung von Elektronentransferprozessen geworden ist. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in anorganischen und organischen Verbindungen bis zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen im Bereich der Biochemie bzw. der makromolekularen Chemie. Eine gute Übersicht zu der Vielseitigkeit dieser Methode gibt *Heinze* in seinem Review *"Cyclovoltammetrie - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers".*^[83]

Bei dem auch als Dreieckspannungsmethode bezeichneten Verfahren handelt es sich um eine dynamische Untersuchungsmethode. Als Anregungssignal wird eine Dreieckspannung vorgegeben. Die Messung besteht aus zwei Halbcyclen, wobei im ersten Halbcyclus die angelegte Spannung linear gesteigert wird, im zweiten passiert das Gegenteil. Als Antwort wird der Strom gemessen, der dann gegen die Spannung aufgetragen wird, was die charakteristische Form der Messkurve verursacht (siehe Abb. 2.18).^[84]



Abb. 2.18 A: Anregungssignal, **B**: Antwortfunktion, **C**: typische Auftragung in der cyclischen Voltammetrie; E_{λ} : Umkehrpotential.^[84]



Abb. 2.19 Graphische Definition der kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale (E_{pc} , E_{pa}) und Spitzenströme (I_{pc} , I_{pa}). I_{λ} : Umkehrstrom.^[84]

Bei Anwesenheit einer reduzier- oder oxidierbaren Spezies bilden sich bei den Spannungen, wo die Oxidation bzw. Reduktion der zu untersuchenden Verbindung stattfindet, Strompeaks aus. Die so genannten Oxidations- und Reduktionspeaks führen zu der charakteristischen Form der Messkurve. Dabei können durch Variation der Scangeschwindigkeiten Informationen über die Geschwindigkeit von Folgereaktionen erhalten werden.

Die anodischen und kathodischen Peak- oder Spitzenpotentiale (E_{pa}, E_{pc}) stellen das Maximum der Oxidations- bzw. Reduktionspeaks dar und geben Auskunft darüber, bei welcher Spannung die untersuchten Substanzen oxidiert bzw. reduziert wurden. Diese Werte können immer nur relativ zu einer Referenzelektrode bestimmt werden, deren Standardpotential E[°] gleich Null gesetzt wird. Tab. 2.2 zeigt einige bekannte Referenzelektroden, deren Standardpotential wiederum gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) gemessen wurden, welche definitionsgemäß immer gleich Null gesetzt wird.

Referenzelektrode	E° gegen NHE [V]
gesättigte Kalomel Elektrode (SCE)	0.241
Ag/AgCl, KCl _(aq) (gesättigt)	0.196
Ag/AgCl, NaCl _(aq) (gesättigt)	0.194
Ag/AgNO ₃ (0.1M) in MeCN	0.601
Ag/AgClO₄ (0.01M) in MeCN	0.537
Cp_2Fe / Cp_2Fe^+	0.641
Hg-Pool	0.757

Tab. 2.2 Gebräuchliche Referenzelektroden und deren Standardpotentiale gegen NHE.

Das arithmetische Mittel der beiden Peakpotentiale definiert das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, welches allerdings nur bei (quasi)reversiblen Reaktionen genau zu berechnen ist. Dies entspricht bei vergleichbaren Diffusions- und Aktivitätskoeffizienten von reduzierter und oxidierter Spezies dem Standardredoxpotential E° der Verbindung. Bei irreversiblen Reaktionen wird einer der beiden Peaks nicht ausgebildet. Es findet also keine Rückreaktion statt. Dabei kann die Scangeschwindigkeit die Reversibilität einer Reaktion beeinflussen.

2.3.2 Redoxpotential und Reaktivität von (Decamethyl-) Vanadocen(II)

Aromatische N-Heterocyclen stellen wirksame π -Akzeptorliganden dar. In Gegenwart von Reduktionsmitteln lassen sich sowohl Mono- als auch Dianionen bilden. Diese Erkenntnisse hat auch Susanne Kraft in ihrer Dissertation im Falle der Koordination von Bisazinen vorzugsweise an Titanocen(II)fragmente nutzbringend eingesetzt, wobei Elektronenübertragungen vom Metall zum Liganden selektive Folgereaktionen ermöglichen.^[85] Das Zustandekommen einer Redoxreaktion hängt von den Standardredoxpotentialen solchen der Reaktionspartner ab, die per Cyclovoltammetrie mehr oder weniger genau über das Halbstufenpotential bestimmt werden können. Derjenige Reaktionspartner, der das positivere Standardpotential aufweist, kann vom anderen reduziert werden. Da das Titanocen(II)fragment nicht stabil ist, können auch keine direkten elektrochemischen Untersuchungen vorgenommen werden. Die Standardpotentiale konnten nur über die elektrochemischen Messungen zur zweistufigen Reduktion des Titanocen(IV)dichlorids (17) zu Titan(III)- und Titan(II)spezies von Mugnier et al. abgeschätzt werden.^[86] Die gleichen Untersuchungen wurden von diesem Arbeitskreis am Vanadocen(IV)dichlorid (16) durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass die Werte signifikant niedriger sind als bei Titanocenderivaten (siehe Abb. 2.20).^[87]

$$Cp_{2}TiCl_{2} \xrightarrow{-0.8 \text{ V}} [Cp_{2}TiCl_{2}]^{\ominus} \xrightarrow{-Cl^{\Theta}} Cp_{2}TiCl \xrightarrow{-2.1 \text{ V}} [Cp_{2}Ti] + Cl^{\Theta}$$

$$17 \qquad 65$$

$$Cp_{2}VCl_{2} \xrightarrow{-0.5 \text{ V}} [Cp_{2}VCl_{2}]^{\ominus} \xrightarrow{-Cl^{\Theta}} Cp_{2}VCl \xrightarrow{-1.6 \text{ V}} Cp_{2}V + Cl^{\Theta}$$

$$16 \qquad 66 \qquad 14$$

Abb. 2.20 Von *Mugnier et al.* vorgeschlagene Mechanismen der elektrochemischen Reduktion von Titanocen(IV)dichlorid (**17**) und Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) mit jeweils zur Reduktion benötigten Potentialen (gegen SCE).

Da Vanadocen(II) (**14**) im Gegensatz zum Titanocen(II)fragment bereits unter inerten Bedingungen stabil ist (siehe Kap. 2.1.1), ließen sich an **14** direkte Messungen der Oxidationspotentiale durchführen, die jedoch vollkommen andere Redoxpotentiale lieferten und damit die oben diskutierten Potentialwerte deutlich in Frage stellen. Vanadocen(II) (**14**) wird bei etwa -0,7 V gegen SCE reversibel

oxidiert zum $Cp_2V^{+,[^{45]}}$ welches bei +0.59 V gegen SCE zum Cp_2V^{2+} weiter oxidiert wird.^[46] Diese Spezies ist jedoch extrem instabil und zersetzt sich sofort, was durch das Fehlen des Reduktionspeaks deutlich wird. Die zweite Oxidation ist also irreversibel.

Vom permethylierten Vanadocen(II) (**24**) sind bisher keine relevanten cyclovoltammetrischen Daten bekannt.

2.3.3 Redoxpotentiale und Reaktivität von aromatischen *N*-Heterocyclen

N-Heterocyclen können aufgrund der freien Elektronenpaare am Stickstoff als σ -Donor-Liganden an Übergangsmetalle koordinieren. Dabei kann es durch ihre Reduzierbarkeit vor allem im Bereich der frühen Übergangsmetalle zu einer Elektronenübertragung vom Metall auf den Liganden kommen.

Wie oben bereits erwähnt konnte *Susanne Kraft* diese Reduktion im Zuge ihrer Doktorarbeit an niedervalenten Titanocenkomplexen mit aromatischen *N*-Heterocyclen nachweisen.^[14, 15, 85] Dabei hängt die Stabilität der entstandenen Komplexe auch maßgeblich von der Stabilität der gebildeten *N*-heterocyclischen Radikalanionen ab. Tab. 2.3 zeigt einige Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und Radikalanionenstabilitäten τ_i bekannter *N*-Heterocyclen.

Da die Halbstufenpotentiale der verschiedenen Vanadocenspezies deutlich positiver sind, als die der meisten *N*-Heterocyclen, blieb abzuwarten, ob auch hier bei einer Komplexierung Ligandreduktionen zu beobachten sind.

Nr.	Verbindung	E _{1/2} gegen SCE [V]	τ _i	Referenz
3		-2.085	>25	[88]
6		-1.613	>20	[88]
10		-2.716	<0.01	[88]
23		-2.118	10	[88]
34		-1.821	>20	[88]
67		-0.808	20	[88]
68		-1.770	-	[89]
69		-0.750	_	[90]
70		-1.255	_	[91]
71		-1,885	_	[92]
72		-1.645	_	[92]
73		-0.600	_	[90]

Tab. 2.3 Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ gegen SCE und Radikalanionenstabilitäten τ_j ausgewählter aromatischer *N*-Heterocyclen.

2.3.4 Redoxverhalten von 1,4-Diazinderivaten

Durch die 1,4-Substitution zweier CH-Gruppen durch Stickstoffatome im Vergleich zum Benzol, ist die Entartung der π -Grenzorbitale im Pyrazin (**3**), dem einfachsten 1,4-Diazin, aufgehoben, weshalb dessen LUMO energieärmer wird.^[93] Diese
These wird durch die bessere Elektronenakzeptorfähigkeit des Pyrazins im Gegensatz zum elektronenreicheren Benzol bestätigt. Bereits in der Gasphase, aber auch in Lösung lagert Pyrazin (**3**) ein Elektron an. Bei einer Zwei-Elektronen-Reduktion unter Protonenanlagerung sollte sich das antiaromatische 1,4-Dihydropyrazin (**74**) bilden, welches bisher jedoch nicht in Substanz isolierbar ist.



Abb. 2.21 Hypothetische Zwei-Elektronen-Reduktion unter Protonierung von Pyrazin (**3**) zu 1,4-Dihydropyrazin (**74**).

Werden statt Protonen beispielsweise Trimethylsilylreste als Substituenten verwendet. lässt sich das immer noch hochreaktive antiaromatische 1,4-Dihydropyrazinanalogon isolieren. Es zeichnet sich durch ein chinoides Bindungssystem aus. Zudem besitzt es als weiteres Kriterium für Antiaromatizität acht (4n) größtenteils cyclisch konjugierte π -Elektronen, wenn die beiden freien Elektronenpaare am Stickstoff mit einbezogen werden. Von daher eignet sich dieses Derivat sehr gut als Modellsystem für das nicht isolierbare 1,4-Dihydropyrazin (**74**).^[93]

Durch zweifache Benzannelierung des Pyrazins (3) zum Phenazin (75) kommt es zu einem Zusammenrücken der π -Grenzorbitale, was eine Elektronenaufnahme deutlich erleichtert. 5,10-Dihydrophenazinderivate sind bereits lange bekannte, Verbindungen.^[94] die sich leicht beständige durch Reduktion aus Phenazinderivaten herstellen lassen. Aufgrund der hohen Beständigkeit der reduzierten Spezies lassen sie sich sehr gut als Elektron-Transfer-Reagenzien verwenden. Außerdem neigen sie zur Bildung tieffarbiger Donor-Akzeptorz. B. mit TCNQ (57), welche aufgrund ihrer potenziellen Komplexe. Leitfähigkeitseigenschaften ("organische Metalle") von besonderem Interesse sind.^[95]



Abb. 2.22 Redoxgleichgewicht zwischen Riboflavin (**76**), Riboflavosemichinon (**77**) und 5,10-Dihydroriboflavin (**77**).

Die guten Redoxeigenschaften dieses Strukturmotivs finden auch in der Natur Verwendung. Es gibt mehrere natürlich vorkommende Verbindungsklassen, die das 1.4-Diazin-Strukturmotiv enthalten. wobei die Flavine mit ihrem benzannellierten System wohl zu den bekanntesten Vertretern dieser Art gehören. Sie sind beispielsweise wichtige Bestandteile in ubiquitären Elektronen-Transfer-Proteinen (Flavodoxine) und Oxidoreduktasen, welche sich vor allem die Elektron-Donor-Akzeptor-Eigenschaften der 1,4-Diazine zunutze machen.^[96, 97] Die in physiologischen Stoffwechselprozessen am häufigsten auftretende substituierte Form ist das Riboflavin (76) (siehe Abb. 2.22), das im Flavinmononucleotid (FMN) und Flavinadenindinucleotid (FAD), so genannten Elektronen-Carriern, die Elektronenaufnahme und -abgabe ermöglicht.^[96] Sie können selektiv ein oder zwei Elektronen übertragen und dienen unter anderem als Aktivatoren molekularen Sauerstoffs.^[93]

1,4-Diazine können auch durch Metalle reduziert werden. Die Nutzung dieses Prinzips in künstlichen Systemen erlebt zur Zeit einen Boom auf dem Gebiet der Photokatalyse, wo die Nachahmung photosynthetischer Reaktionsmuster angestrebt wird. In dieser Hinsicht haben sich Rutheniumkomplexe mit chelatisierenden *N*-heterocyclischen Liganden, die bereits in der Photovoltaik aufgrund ihrer Lichtabsorptions- und Charge-Transfer-Eigenschaften immer stärker in Erscheinung treten, besonders hervorgetan.^[98] In Kombination mit einem leicht reduzierbaren Liganden wie Tetrapyridophenazin (79, tppz), welcher das 1,4-Diazin-Strukturmotiv enthält, und einem katalytisch aktiven Pd-Zentrum, konnten Rau et al. bereits kleine Mengen molekularen Wasserstoffs mit Komplex gewinnen.^[99] 80 photokatalytisch Das **Ru-Zentrum** Ρ reduziert bei Anregung photochemischer unter Metall-Ligand-Charge-Transfer den Brückenliganden R (tppz), der die Elektronen weiter auf das katalytisch aktive Pd-Zentrum K überträgt. Dieses wiederum katalysiert dann die Wasserstoffbildung (siehe Abb. 2.23). Dabei werden beispielsweise Triethylamin (TEA) oder EDTA als Opferreagenz zur Reduktion der entstandenen Ru(III)-Zentren verwendet. Die zur Wasserstoffbildung benötigten Protonen stammen höchstwahrscheinlich von den Oxidationsprodukten der Opferreagenzien. Die bisher erreichten Ausbeuten und Turnover Numbers (TON) sind zwar noch sehr gering, doch könnte die weitere Erforschung dieser Systeme interessante Alternativen zu den fossilen Brennstoffen eröffnen.



Abb. 2.23 System der photokatalytischen Wasserstoffbildung, basierend auf einem elektronenübertragenden 1,4-Diazin-Ligandsystem. Oben: Schema zur Verdeutlichung des Prinzips. P: photoreduzierbares Zentrum, R: reduzierbarer Brückenligand, K: katalytisches Zentrum, TEA: Triethylamin.^[100] Unten: katalytisch aktiver Beispielkomplex **80** von *Rau et al.*.

2.4 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)^[101, 102]

Während die Strukturaufklärung diamagnetischer Substanzen sehr gut mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) erfolgen kann, versagt diese Methodik bei Verbindungen mit ungepaarten Elektronen jedoch meistens. Die Vermessung dieser paramagnetischen Verbindungen ist zwar prinzipiell möglich, doch ist die Interpretation der Spektren oftmals deutlich komplexer bis unmöglich.

Genau diese Lücke schließt die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR). Mit Hilfe dieser Analysenmethode kann die elektronische Struktur der vermessenen Verbindungen bestimmt werden. Es ist sogar notwendige Bedingung, dass die zu untersuchenden Verbindungen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen aufweisen. Typische Verbindungen mit ungepaarten Elektronen sind:

- Paramagnetische Übergangsmetallionen und -komplexe
- Moleküle im Triplett-Zustand
- Organische Radikale
- Systeme mit Leitungselektronen, z. B. Metalle

Die ESR-Spektroskopie beruht auf Messungen am magnetischen Moment ungepaarter Elektronen im jeweiligen Molekül, dem so genannten Elektronenspin \vec{s} . Er ist als quantenmechanischer Drehimpuls des Elektrons zu verstehen und linear mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_{spin}$ verknüpft.

$$\vec{\mu}_{\rm spin} = \gamma \vec{\mathbf{S}} \tag{1}$$

Der Proportionalitätsfaktor γ wird dabei als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet, welches wie folgt definiert ist:

$$\gamma = \frac{-\mathbf{g}\mu_{\rm B}}{\hbar} \tag{2}$$

Dabei sind \hbar , das Planckschen Wirkungsquantum h geteilt durch 2π , und μ_{B} , das Bohrsche Magneton, Naturkonstanten, während der g-Wert ein so genannter Korrekturfaktor ist, der einen relativistischen Effekt wiedergibt und für ein freies Elektron bei $g_{e} = 2.0023$ liegt. Dieser Wert weicht je nach Fähigkeit des

Magnetfeldes lokale elektronische Ströme in einem paramagnetischen Stoff zu induzieren von dem g-Wert des freien Elektrons ab und kann somit als charakteristische Stoffkonstante angesehen werden, die Aufschluss über die elektronische Struktur des Systems geben kann.

Bei Einbringung des Elektrons in ein Magnetfeld B₀ ergibt sich durch sein magnetisches Moment ein von der Magnetquantenzahl m_s des Spins (m_s = $\pm 1/2$) abhängiger Energieterm E:

$$\mathbf{E} = \mathbf{m}_{\mathrm{s}} \mathbf{g}_{\mathrm{e}} \mathbf{\mu}_{\mathrm{B}} \mathbf{B}_{\mathrm{0}} \tag{3}$$

Bei der Messung wird nun ein elektromagnetisches Wechselfeld, welches typischerweise bei ca. 0.3 T liegt, kontinuierlich oder gepulst auf die Probe eingestrahlt. Sobald die Energie des Feldes der Energiedifferenz zweier Zustände mit $\Delta m_s = 1$ entspricht, findet eine Resonanzabsorption von Energie aus dem Feld statt, die dann entsprechend detektiert werden kann. Die Resonanzfrequenzen liegen üblicherweise im Mikrowellenbereich, was Wellenlänge im Zentimeterbereich entspricht.

Ebenso wie die elektronische Umgebung bei der NMR-Spektroskopie Einfluss auf die Kernresonanz hat, beeinflussen die Kernspins die sie umgebenden Elektronen. So erzeugen die Protonenspins ein Magnetfeld, welches das äußere Magnetfeld je nach Orientierung des Kernspins verstärkt oder abschwächt. Beim Wasserstoffradikal beispielsweise gilt jeweils für die Hälfte der Kerne der Kernspin $m_i = +1/2$ und für die andere Hälfte $m_i = -1/2$, wodurch die Resonanzbedingungen für das Elektron zweimal erfüllt sind, was wiederum zwei Linien mit halbierter Intensität statt einer Linie im Spektrum zur Folge hat. Der Abstand der Linien entspricht der Hyperfeinkopplungskonstante A. Dementsprechend ergibt V⁴⁺, das ein ungepaartes Elektron und einen Kernspin von 7/2 aufweist, ein Spektrum mit acht Linien (siehe Abb. 2.24). Das Spektrum wird als erste Ableitung der Absorption aufgetragen, was das charakteristische Aussehen erklärt. Der g-Wert kann aus der Resonanzbedingung (Gleichung 3) errechnet werden, wenn $m_s = 1$ (Resonanzbedingung) gesetzt und E durch hv_0 ersetzt wird. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und v_0 die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz, die

aus technischen Gründen konstant gehalten wird. Durch Bestimmung der Resonanzmagnetfeldstärke kann dann wiederum der g-Wert abgeleitet werden.



Abb. 2.24 Exemplarisches Beispiel eines ESR-Spektrums einer V⁴⁺-Spezies. A: Hyperfeinkopplungskonstante.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung einiger Ausgangsverbindungen

Während Vanadocen(II) (14) und Decamethylvanadocen(II) (24) als Stammverbindungen der Vanadocenderivate mittlerweile fast vollständig charakterisiert sind, fehlt es einer Vielzahl anderer Ausgangsverbindungen dieser Klasse an analytischen Daten. Im Zuge dieser Doktorarbeit konnten von Vanadocen(II) (14) und Decamethylvanadocen (24) cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt und dadurch die Redoxpotentiale der Komplexe qualitativ bestimmt werden. Während das Vanadocen(II)spektrum bereits bekannt ist und nur als Vergleich diente, konnten erstmals elektrochemische Daten für das Decamethylvanadocen(II) (24) erhalten werden. Des Weiteren wurden vom Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15) und Vanadocen(IV)ditriflat (81) weitere wichtige analytische Daten gesammelt und Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt.

3.1.1 Cyclovoltammetrische Messungen von Vanadocen(II) (14) und Decamethylvanadocen(II) (24)

Die Messungen wurden in einer 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphatlösung ([Bu₄N][PF₆]) als Leitsalz in Acetonitril durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Haber-Luggin-Dual-Referenzelektrode verwendet.^[103] Da das Standardpotential dieser Elektrode bislang nicht bekannt ist und die Beimengung des Standards Ferrocen versäumt wurde, sind die Potentialwerte stark gegenüber dem Literaturspektrum verschoben und die Ergebnisse können nur qualitativ interpretiert werden. Ein Vergleich des im Rahmen dieser Doktorarbeit angefertigten Cyclovoltammogramms von Vanadocen(II) (**14**) (siehe Abb. 3.2) mit dem Literaturspektrum von *Holloway* und *Geiger* (siehe Abb. 3.1) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.^[46]



Abb. 3.1 Cyclovoltammogramm von Vanadocen(II) (**14**) in THF/[Bu₄N][PF₆] an einer Platinelektrode, bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s von *Holloway* und *Geiger*.^[46] Der untere Scan zeigt nur die erste Oxidation zum Vanadocenium(III)kation, während der obere Scan auch die irreversible Oxidation zum Vanadocenium(IV)kation zeigt.

Die Differenz zwischen dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der ersten (reversiblen) Oxidation zum Vanadocenium(III)kation ($E_{1/2} = -0.55$ V (SCE)) und dem anodischen Peakpotential E_{pa} der zweiten (irreversiblen) Oxidation zum Vanadocenium(IV)kation ($E_{pa} = +0.59$ V (SCE)) beträgt bei *Holloway* und *Geiger* 1.14 V. Das aufgenommene Spektrum in Acetonitril weist mit 1.136 V nur sehr geringe Abweichungen davon auf, die aber auf Lösungsmitteleffekte zurückgeführt werden können, da das Literaturspektrum in THF aufgenommen wurde.

Werden nun ungeachtet der absoluten Werte die Literaturwerte der Peak- bzw. Halbstufenpotentiale für Vanadocen(II) (**14**) als Referenz angenommen, können die Potentialpeaks des Decamethylvanadocens(II) (**24**) qualitativ damit verglichen werden. Von dieser Verbindung wurde erstmals ein aussagekräftiges Cyclovoltammogramm erhalten. Zwar konnten bereits *Robbins et al.* die Verbindung vermessen, erhielten jedoch ein komplexes Voltammogramm ohne reversible 1e⁻-Stufen.^[36]

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der ersten Oxidation zum Decamethylvanadocenium(III)kation ist den eingeführten Konventionen entsprechend zu etwas positiveren Potentialen im Vergleich zum Vanadocen(II) (**14**) verschoben. Die auch hier irreversible zweite Oxidation zum Decamethylvanadocenium(IV)kation findet demnach bei einem deutlich positiveren Potential statt, als es beim unsubstituierten Derivat der Fall ist. Ingesamt liegen dadurch die beiden Potentiale mit 1.393 V weiter auseinander als beim Vanadocen(II) (**14**).



Abb. 3.2 Cyclovoltammogramme von Vanadocen(II) (**14**) und Decamethylvanadocen(II) (**24**) in Acetonitril/[Bu₄N][PF₆] (0.1 M) an einer Platinelektrode gegen eine Haber-Luggin-Dual-Referenzelektrode.^[103] Vorschubgeschwindigkeiten: 100 mV/s.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15)

Das Vanadocenium(III)kation konnte bereits früh elektrochemisch nachgewiesen werden, die Isolierung als Reinsubstanz gelang jedoch erst vor etwa zehn Jahren, so dass bis auf wenige IR-Daten kaum stoffliche Charakteristika von Vanadocenium(III)salzen ohne stabilisierende Liganden bekannt sind (siehe Kap. 2.1.2). Die Kationen sind 14e⁻-Komplexe und daher nur unter inerten Bedingungen handhabbar. Einkristallröntgenstrukturanalysen von Salzen, in denen die Kationen unkomplexiert vorliegen, waren aufgrund ihrer geringen Löslichkeit vor allem in den gebräuchlichen nicht koordinierenden organischen Lösungsmitteln wie Aliphaten oder Aromaten bisher nicht möglich. Durch

Überschichten einer THF Lösung von **15** mit *n*-Hexan konnte stattdessen das THF-Addukt **82** erstmals in Form dunkelblauer Prismen kristallisiert werden.



Abb. 3.3 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **83** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–O1 2.0838(12), O(1)–C(1) 1.469(4), O(1)–C(4) 1.460(4), C(1)–C(2) 1.462 (4), C(2)–C(3) 1.521(5), C(3)–C(4) 1.525(5), V(1)–Ct(1) 1.95, V(1)–Ct(2) 1.95, B(1)–C(15) 1.656(4), B(1)–C(21) 1.656(4), B(1)–C(27) 1.659(3), B(1)–C(33) 1.674(4), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 142.0, Ct(1)–V(1)–O(1) 109.5, Ct(2)–V(1)–O(1) 108.5, Ct(1) = Schwerpunkt C(5)-C(9), Ct(2) = Schwerpunkt C(10)-C(14).

Dabei kristallisiert **83** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (siehe Abb. 3.3). Die V(1)–O(1)-Bindung ist mit 2.0838(12) Å signifikant kürzer als im permethylierten Derivat von *Hessen et al.* (2.1189(8) Å). Dies lässt sich mit der Donorwirkung der Methylgruppen des Cp*-Liganden erklären. Durch sie wirkt der Cp*-Ligand auch insgesamt als besserer π -Donor im Komplex, was eine längere V–O-Bindung zur Folge hat.

Des konnten die Zersetzungspunkte der solvatisierten Weiteren und unsolvatisierten Spezies bestimmt werden, wobei der Zersetzungspunkt der unsolvatisierten Verbindung 15 mit 120-121 °C deutlich niedriger liegt, als der des THF-Adduktes 82 (184-186 °C). Diese Diskrepanz kann mit der Elektronendefizienz und der daraus resultierenden geringeren Stabilität des 14e⁻-Komplexes 15 gegenüber dem 16e⁻-Komplex 82 erklärt werden. Dass das Salz mit unkomplexiertem Kation trotzdem eine gewisse Stabilität aufweist, konnte anhand des CI-Massenspektrums bewiesen werden, in dem das Vanadocenium(III)kation (m/z = 181.1) den Basispeak darstellte.

3.1.3 Synthese und Charakteriserung von Vanadocen(IV)ditriflat (81)

Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) wurde bisher fast ausschließlich als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Vanadocen(IV)komplexen mit cancerostatischer oder spermizider Wirkung eingesetzt.^[31, 33, 104-106] Da es zumeist *in-situ* aus Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) und Silbertriflat per Salzmetathese hergestellt und sofort weiterverwendet wurde, sind bisher wenige analytische Daten dieser Verbindung bekannt. Der Komplex ist in THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Aliphaten und Aromaten jedoch wenig löslich.



Abb. 3.4 Synthese von Vanadocen(IV)ditriflat (81) durch Salzmetathese von Silbertriflat und Vanadocen(IV)dichlorid (16)

Aus einer THF-Lösung von **81** konnten nach Abtrennen des entstandenen Silberchlorids für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in guten 66% Ausbeute gewonnen werden. Dies geschah durch Überschichten der Lösung mit der gleichen Menge *n*-Hexan.

Bindung	81	83 ^[107]
M(1)–Ct(1)	1.97	2.04
M(1)–Ct(2)	1.96	2.03
M(1)–O(1)	2.0758(17)	2.021(2)
M(1)–O(4)	2.0625(15)	2.013(2)
Ct(1) Ct(2)'	3.52	3.50
Ct(1)–M(1)–Ct(2)	132.2	131.4
O(1)–M(1)–O(4)	82.42(8)	90.74(9)

Tab. 3.1 Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 81 und 83 im Vergleich.

Der Komplex kristallisiert in Form grün-gelber Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Zellparameter sind nahezu identisch mit denen des bereits bekannten Titanocen(IV)-

ditriflats (**83**).^[107, 108] Aus diesem Grund wurden Bindungslängen und -winkel sowie intermolekulare Abstände dieser Verbindungen miteinander verglichen (siehe Tab. 3.1).



Abb. 3.5 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Vanadocen(IV)ditriflats (**81**) im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–Ct(1) 1.97, V(1)–Ct(2) 1.96, V(1)–O(1) 2.0758(17), V(1)–O(4) 2.0625(15), S(1)–O(1) 1.467(2), S(1)–O(2) 1.443(3), S(1)–O(3) 1.422(2), S(1)–C(1) 1.819(3), S(2)–O(4) 1.4752(16), S(2)–O(5) 1.4311(18), S(2)–O(6) 1.4287(18), S(2)–C(2) 1.827(3), C(1)–F(1) 1.355(4), C(1)–F(2) 1.326(4), C(1)–F(3) 1.339(5), C(2)–F(4) 1.334(3), C(2)–F(5) 1.325(3), C(2)–F(6) 1.321(3), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 132.2, O(1)–V(1)–O(4) 82.42(8), V(1)–O(1)–S(1) 150.19(14), V(1)–O(4)–S(2) 146.63(12), Ct(1) = Schwerpunkt C(3)-C(7), Ct(2) = Schwerpunkt C(8)-C(12).

Die Metallzentren sind jeweils verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben, wobei die O-Brücken zwischen Vanadium und Triflat zum Teil eine Fehlordnung aufweisen.

In beiden Fällen ist die Struktur geprägt von Wechselwirkungen zwischen den Cp-Ringen benachbarter Komplexe. Wie Abb. 3.6 zeigt, ordnen sich die Komplexmoleküle im Kristall so an, dass die Cp-Ringe mit einer Winkelung von $12.00(9)^{\circ}$ (**83**: $11.30(15)^{\circ}$) fast coplanar übereinander liegen. Dies hat eine Art Kettenstruktur zur Folge, mit C–C-Abständen, die zwischen 3.264(4) Å und 3.744(4) Å variieren, was im Bereich von π - π -Wechselwirkungen liegt (**83**: 3.278(4)-3.715(4) Å).^[109] Der intermolekulare Ct(1)^{...}Ct(2)-Abstand ist damit minimal größer als bei der analogen Titanverbindung (V: 3.52 Å, Ti: 3.50 Å).



Abb. 3.6 Kettenartige Struktur von **81** mit fast coplanaren Cp-Ringen benachbarter Komplexe im Kristall. H-Atome und Triflatliganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (*Diamond 3.1* Darstellung).

Im CI-Massenspektrum konnten die Fragmente $Cp_2V(OTf)^+$ sowie dessen einfach geladenes Dimer $[(Cp_2V(OTf))_2]^+$ und Cp_2V^+ beobachtet werden. Der Zersetzungspunkt liegt über 300 °C und ist damit deutlich höher als der Literaturwert (137 °C).^[31] Dort bildet **81** allerdings ein Co-Kristallisat mit mehreren Lösungsmittelmolekülen.

3.2 Umsetzungen von Vanadocen(II) (14)

In diesem Kapitel soll das Reaktionsverhalten von Vanadocen(II) (**14**) mit unterschiedlichen Ligandklassen diskutiert werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen. Da in der Literatur bisher nur ein einziger Komplex mit Vanadocen in dieser Oxidationsstufe von *Floriani et al.* beschrieben wurde,^[35] konnte auf diesem Gebiet auf so gut wie keine Erfahrungswerte zurückgegriffen werden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **14** gegenüber Monoacetylenen durchgeführt, um Vanadocenquellen mit *bent*-Struktur als Alternativen zu den freien Vanadocen(II)derivaten mit Sandwichstruktur in Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen zu untersuchen. Die Bistrimethylsilylacteylenkomplexe **1** und **2** des Titanocens erwiesen sich als hervorragende Precursor für diese Art von Reaktionen.^[14-17] Die *bent*-Geometrie bietet ebenfalls den Vorteil, dass für eine Besetzung der frei werdenden Koordinationsstellen von vornherein mehr Platz zur Verfügung steht, als bei Sandwichkomplexen. Während *Choukroun et al.* detailliert das Reaktionsverhalten von **14** gegenüber Oligoacetylenen untersucht haben,^[63-66] sind von Monoacetylenkomplexen bisher nur eine handvoll, meist wenig charakterisierter Beispiele bekannt.^[59, 61, 62, 110]

Isonitrile reagieren im Gegensatz zu Nitrilen bereits ohne Aktivierung durch Lewissäuren unter terminaler Koordination mit Vanadocen(II)derivaten.^[111] Sie gelten als Carbonylanaloga. Sein vollständig konjugiertes Doppelbindungssystem macht daher 1,4-Diisonitrilbenzol (**84**) zu einem idealen Brückenbaustein zur Darstellung mehrkerniger Vanadocenkomplexe.

3.2.1 Umsetzungen mit chelatisierenden aromatischen *N*-Heterocyclen

Ringslippage von [$(\eta^{3}$ -Cp) $(\eta^{5}$ -Cp)V(2,2⁻-Bipy)] (85) zu [$(\eta^{5}$ -Cp)₂V(2,2⁻-Bipy)] [BPh₄] (86)^[79]

Im einzigen bisher bekannten Vanadocen(II)komplex mit aromatischem *N*-heterocyclischem Liganden **21** postulierten *Floriani et al.* eine monodentate (nicht chelatisierende) Koordination des 2,2'-Bipyridins (**23**, 2,2'-Bipy), um die Bildung eines ungünstigen 19e⁻-Komplexes zu vermeiden (siehe Kap. 1).^[35]



Abb. 3.7 Von *Floriani et al.* postulierter 2,2'-Bipyridinkomplex **21** des Vanadocens(II) mit monodentat koordiniertem 2,2'-Bipyridin (**23**).

Da dieses Postulat nach heutigem Stand der Forschung unsinnig erschien und nie durch Anfertigung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, fand zur Überprüfung der These eine Reproduktion der Verbindung statt. Dazu wurden angelehnt an die Synthesevorschrift von *Floriani et al.* Vanadocen(II) (**14**) und 2,2'-Bipyridin (**23**) in *n*-Hexan gelöst und 18 h bei Raumtemperatur ohne zu rühren stehen gelassen. Die Farbe änderte sich schnell von violett zu schwarz. Durch Kristallisation bei nur -16 °C statt der in der Literatur verwendeten -70 °C konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Anschließend wurde eine weitere Fraktion durch Kristallisation bei -80 °C erhalten. Dabei wurde eine Steigerung der Ausbeute im Vergleich zur Literatur von 44% auf 53% erzielt.



Abb. 3.8 Reaktion von Vanadocen(II) (14) mit 2,2'-Bipyridin (23) zum Ring-Slip-Komplex 85.

Florianis Vermutungen konnten anhand der Kristallstruktur eindeutig widerlegt werden. Der 2,2'-Bipyridinligand (**23**) koordiniert wie erwartet unter Chelatbildung mit beiden Stickstoffatomen an das Vanadiumzentrum. Zur Vermeidung eines 19e⁻-Komplexes rutscht stattdessen ein Cp-Ring des Vanadocens(II) (**14**) von der η^5 - in die η^3 -Koordination, was Ring Slippage genannt wird.

Der entstandene Komplex **85** ist damit eines der wenigen Beispiele einer im Kristall nachgewiesenen η^3 -Cp-Koordination.^[76-78] Er kristallisiert in Form von schwarzen, flachen Prismen in der trigonalen Raumgruppe $R\overline{3}$ mit 18 Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 3.9 gezeigt.

Zur Untersuchung des Ring Slips wurden von Faller, Crabtree und Habib einige Parameter definiert, die bereits in Kap. 2.2 vorgestellt wurden.^[82] Der η^3 -koordinierte Cp-Ring von **85** weist dabei einen Abknickwinkel Ω von 8.3° auf, η^5 -koordinierte Cp-Ring während der nahezu planar ist (1.2°). Der Verschiebungswinkel ψ untermauert mit 21.9° ebenfalls eindeutig die η^3 -Koordination und steht in guter Relation zu den aufgeführten Literaturbeispielen (siehe Tab. 3.2). Genauso verhält es sich mit dem Betrag des Slipvektors Δ (0.876 Å) und dem $\overline{\Delta M-C}$ -Wert (0.56 Å). Die entsprechenden Werte für den η^5 -Cp-Ring sind wie erwartet sehr klein.



Abb. 3.9 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 85 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.0532(13), V(1)–N(2) 2.0358(13), V(1)–Ct(1) 2.01, N(1)–C(1) 1.373(2), C(1)–C(2) 1.368(2), C(2)–C(3) 1.414(3), C(3)–C(4) 1.368(3), C(4)–C(5) 1.420(2), C(5)–N(1) 1.3851(19), C(5)–C(6) 1.423(2), C(6)–N(2) 1.391(2), C(6)–C(7) 1.411(2), C(7)–C(8) 1.369(3), C(8)–C(9) 1.416(3), C(9)–C(10) 1.368(2), C(10)–N(2) 1.372(2), C(11)–C(12) 1.408(2), C(12)–C(13) 1.421(3), C(13)–C(14) 1.376(3), C(14)–C(15) 1.428(3), C(11)–C(15) 1.412(2), N(1)–V(1)–N(2) 77.89(5), Ct(1) = Schwerpunkt C(16)-C(20).

Zum besseren Vergleich sind in Tab. 3.2 die Werte von **85** und bekannten Literaturbeispielen gegenübergestellt.

Verb	indung	$\Delta = \vec{S} [\hat{A}]$	Ψ [°]	<u>ΔΜ-</u> C [Å]	Ω [°]	Referenz
61	$[\eta^3]$ $[\eta^5]$	0.928 0.076	23.4 2.2	0.62 0.10	19.7 (4.9) ^[a]	[76]
63	$[\eta^3]$ $[\eta^5]$	0.798 0.157	20.9 4.6	0.56 0.13	_ _	[81]
85	$[\eta^3]$ $[\eta^5]$	0.876 0.063	21.9 1.5	0.56 0.04	8.3 1.2	[c]
86	$[\eta^5]^{[b]}$	0.110	3.2	0.03	0.1	[c]

Tab. 3.2 Slipparameter für die literaturbekannten Verbindungen Wolframocen(II)dicarbonyl (61) und Bis(indenyl)vanadium(II)dicarbonyl (63) sowie die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $[(\eta^3-Cp)(\eta^5-Cp)V(2,2'-Bipy)]$ (85) und $[(\eta^5-Cp)_2V(2,2'-Bipy)]$ [BPh₄] (86).

[a] Der Wert weist eine große Ungenauigkeit auf. [b] Die Slipparameter nur eines Cp-Ringes wurden angegeben, da die anderen fehlgeordnet sind. [c] Diese Arbeit.

Die allylähnliche Koordination des η^3 -koordinierten Cp-Ringes mit der isolierten Doppelbindung wird auch durch den Vergleich der C–C-Bindungslängen des Cp-Ringes bestätigt. Während die C–C-Bindungen der an der Allylkoordination beteiligten Kohlenstoffatome nahezu gleich lang sind (C(11)–C(12) 1.408(2) Å, C(11)–C(15) 1.412(2) Å), weisen die daran angrenzenden C–C-Bindungen geringe Aufweitungen auf (C(12)–C(13) 1.421(3) Å, C(13)–C(14) 1.428(3) Å). Die isolierte C–C-Doppelbindung zeigt eine signifikante Verkürzung (1.376(3) Å), so dass hier von einer gewissen Verzerrung des Cp-Ringes aufgrund der η^3 -Koordination ausgegangen werden kann.



Abb. 3.10 Vergleich der Bindungslängen im η^3 -koordinierten Cp-Ring in Komplex **85** (*Diamond 3.1* Darstellung).

Die V-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.045 Å etwas verkürzt im Vergleich zum äquivalenten V(IV)-Komplex 19 von Uckun et al. (ø 2.129 Å, siehe Kap. 1). Signifikanter ist allerdings die Verkürzung der C(5)–C(6)-Bindungslänge zwischen den beiden Pyridylringen auf 1.423(3) Å im Vergleich zum freien Liganden 23 (1.490(3) Å).^[112] Diese Verkürzung deutet auf eine Reduktion des Liganden durch das Metall hin. An den Koordinationsmodi ändert sich jedoch nichts, da formal gesehen das Metallzentrum zwar ein Elektron verliert, der 2,2'-Bipyridinligand (23) dafür aber fünf statt vier Elektronen in den Komplex mit einbringt. Der 2,2'-Bipyridinligand ist dabei nur leicht aus der N(1)-V(1)-N(2)herausgedreht (5.35°) im Gegensatz Ebene zum Titananalogon 87 (23.09°).^[113, 114]



Abb. 3.11 2,2'-Bipyridinkomplex 87 des Titanocens(II) mit gekipptem 2,2'-Bipyridinliganden.

Komplex **85** zeichnet sich des Weiteren durch einen niedrigen Zersetzungspunkt von 86 °C aus. Er wurde zudem IR-spektrokopisch untersucht und per Elementaranalyse identifiziert. Im CI-Massenspektrum konnten das Kation von **85** sowie freies protoniertes 2,2'-Bipyridin (**23**) als Fragmente identifiziert werden.

In diesem Kontext soll nun, abweichend von der Gliederung, die Oxidation von **85** behandelt werden, um die Eigenschaften von oxidiertem und nicht oxidiertem Komplex besser vergleichen zu können. Bei einer (formalen) 1e⁻-Oxidation von **85** sollte der η^3 -koordinierte Cp-Ring zurück in die η^5 -Koordination rutschen, da dadurch ein stabiler 18e⁻-Komplex (**86**) entsteht.



Abb. 3.12 Darstellung von **86** durch Reaktion von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) mit 2,2'-Bipyridin (**23**).

Der Versuch, **85** direkt mit dem 1e⁻-Oxidationsmittel Ferrocenium(III)tetraphenylborat (**31**) zum 18e⁻-Komplex **86** zu oxidieren, lieferte aufgrund der geringen Löslichkeit von **31** sowie des Produktes in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nur nicht identifizierbare amorphe Feststoffe. Auch eine Umkristallisation war aus diesem Grund nicht möglich. Komplex **86** konnte letztendlich als Tetraphenylboratsalz durch Überschichten einer THF-Lösung des bereits oxidierten Vanadocenium(III)tetraphenylborats (**15**) mit einer 2,2'-Bipyridinlösung (**23**) in *n*-Hexan in 73% Ausbeute erhalten werden. Die Kristalle bildeten sich an der Phasengrenze in Form von langen, rot-violetten Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abb. 3.13 zeigt die Molekülstruktur von **86** im Kristall.



Abb. 3.13 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **86** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt, nur eins von zwei unabhängigen ionenpaaren abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.161(2), V(1)–N(2) 2.165(2), V(1)–Ct(1) 1.95, N(1)–C(1) 1.335(3), C(1)–C(2) 1.370(4), C(2)–C(3) 1.378(5), C(3)–C(4) 1.386(5), C(4)–C(5) 1.396(4), C(5)–N(1) 1.361(3), C(5)–C(6) 1.466(4), C(6)–N(2) 1.356(3), C(6)–C(7) 1.392(4), C(7)–C(8) 1.375(4), C(8)–C(9) 1.384(4), C(9)–C(10)1.383(4), C(10)–N(2) 1.342(3), N(1)–V(1)–N(2) 74.47(8), Ct(1) = Schwerpunkt C(16)-C(20).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* und enthält acht Ionenpaare der Verbindung pro Einheitszelle, wobei zwei unabhängige Ionenpaare in der asymmetrischen Einheit existieren.

Obwohl drei der vier Cp-Ringe in der asymmetrischen Einheit fehlgeordnet sind, ist doch deutlich zu erkennen, dass beide Cp-Ringe des Komplexes η^5 -koordiniert sind. Die Slipparameter für diese Verbindung sind in Tab. 3.2 angegeben und zeigen Werte einer η^5 -Koordination. Die V–N-Bindungen sind mit durchschnittlich 2.17 Å signifikant länger als im nicht oxidierten Komplex **85** (ø 2.05 Å), ebenso wie die C–C-Bindung zwischen den Pyridylringen (**86**: ø 1.47 Å, **85**: 1.423(3) Å), so dass davon ausgegangen werden kann, dass der 2,2'-Bipyridinligand (**23**) in diesem Fall nicht vom Metallzentrum reduziert wurde. Der Vanadium-Centroid-Abstand des nicht fehlgeordneten Cp-Ringes ist mit 1.95 Å etwas kürzer als im

Vanadium(II)komplex **85** (2.01 Å) und auf den kleineren Ionenradius des Vanadium(III)ions zurückzuführen.

Der Zersetzungspunkt von **86** liegt mit 220-222 °C sehr viel höher als der von **85**, was allerdings der salzartigen Struktur zugeschrieben werden kann. Des Weiteren konnte die Verbindung IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden.

ESI-Massenspektren zeigen eindeutig die Peaks des einfach (m/z = 337.1) und zweifach geladenen Komplexkations (m/z = 168.7) mit ihren charakteristischen Isotopenmustern. Abb. 3.14 zeigt exemplarisch das experimentell bestimmte (**A**) und berechnete Muster (**B**) des einfach geladenen Kations.



Abb. 3.14 A: Experimentell bestimmtes ESI-Massenspektrum des Komplexkations von 86 gelöst in Acetonitril. B: Berechnetes Spektrum desselben Komplexes.

Mit Hilfe der hochaufgelösten ESI-QTOF-Massenspektrometrie wurden diese Ergebnisse im Detail bestätigt.

Umsetzungen mit HATN (88), HATNMe₆ (89) und 2-TPT (72)

1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylen (**88**, HATN), 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-1,6,7,12,13,18-hexaazatrinaphthylen (**89**, HATNMe₆) und 1,3,5-Tris(2-pyridyl)-2,4,6-triazin (**72**, 2-TPT) sind polyaromatische *N*-heterocyclische Verbindungen mit drei Chelatpositionen (siehe Abb. 3.15 und Abb. 3.16).



Abb. 3.15 Vermutete Reaktion der dreifachen Chelatliganden HATN (88) und HATNMe₆ (89) mit Vanadocen(II) (14).

Ziel war es, alle drei Chelatpositionen mit Vanadocen(II)komplexen zu besetzen. Eine vollständige Besetzung und röntgenstrukturanalytische Untersuchung von HATN (**88**) und HATNMe₆ (**89**) gelang bisher nur mit niedervalenten Titanoceneinheiten, was *Ingmar Piglosiewicz* im Rahmen seiner Doktorarbeit bereits untersucht hat (siehe Abb. 1.1).^[16, 17]

Um das Reaktionsverhalten gegenüber Vanadocen(II)derivaten zu untersuchen wurden HATN (88) und HATNMe₆ (89) in allen gängigen Lösungsmitteln zunächst mit drei Äquivalenten Vanadocen(II) (14) umgesetzt. Dabei wechselte die Farbe der Reaktionslösung schnell von violett zu schwarz-grün mit sehr hoher Extinktion. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln bildete sich ein schwarzer, amorpher Feststoff, während in THF eine Lösung entstand. Jedoch konnten in keinem Fall Kristalle der gebildeten Verbindungen erhalten werden, so dass keine über deren Zusammensetzung möglich Aussagen waren. Massenspektrometrische Untersuchungen versagten aufgrund zu geringer Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte, während NMR Untersuchungen aufgrund unzureichender Löslichkeiten nicht möglich waren.

Die freie Drehbarkeit der C–C-Einfachbindung zwischen Pyridylring und Triazin im 2-TPT (**72**) bewirkt eine bevorzugte Terpyridylchelatkoordination (**A**), wie in Abb. 3.16 zu sehen ist, so dass bis heute keine dreifach koordinierten Komplexe des 2-TPT (**B**) erhalten werden konnten.



Abb. 3.16 A: Bevorzugte Chelatkoordination des 2-TPT-Liganden (72). B: Alternative, bisher nicht beobachtete dreifache Chelatkoordination des Liganden.

Die Reaktion von 2-TPT (**72**) mit **14** ergab ebenfalls eine spontane Farbänderung und -intensivierung der Reaktionslösung zu blau unter Bildung eines kupferfarbenen mikrokristallinen Niederschlags, der jedoch aufgrund zu geringer Kristallgröße keine Einkristallröntgenstrukturanalyse zuließ. Alle Versuche, größere Kristalle aus der Lösung zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. Die blaue Färbung der Lösung ist allerdings ein Indiz für eine Oxidation des Vanadocens(II) (**14**) zu einer Vanadocen(III)spezies.

3.2.2 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen

Während die chelatisierenden aromatischen *N*-Heterocyclen bereits bei Raumtemperatur mit Vanadocen(II) (**14**) unter Komplexbildung reagierten, blieben Reaktionen mit terminalen und verbrückenden Analoga auch bei erhöhten Temperaturen zumeist aus. So geschehen bei Pyridin (**10**), 2-Fluorpyridin (**11**) und Perfluorpyridin (**92**) als terminale Liganden sowie Pyrazin (**3**), 4,4'-Bipyridin (**34**), Chinoxalin (**6**), und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethen (**71**) als Beispiele verbrückender Liganden.



Abb. 3.17 Prinzipielles vermutetes Reaktionsschema der Umsetzungen von Vanadocen(II) (14) mit terminalen *N*-Heterocyclen wie Pyridin (10), 2-Fluorpyridin (11) und Perfluorpyridin (92) sowie mit verbrückenden Liganden wie Pyrazin (3), 4,4'-Bipyridin (34), Chinoxalin (6) und 1,2-Bis(4-pyridyl)ethen (71). Eine Reaktion mit 14 konnte jedoch bei keinem Liganden beobachtet werden.

Beide Komponenten weisen eine gewisse Tendenz zur Lewis-Säure-Base-Reaktion auf, wobei die *N*-Heterocyclen mit ihren freien Elektronenpaaren am Stickstoff als Lewis-Base und der elektronendefiziente Metallkomplex **14** als Lewissäure auftreten. Sollte die Säure- bzw. Basenstärke der Reaktanden allerdings zu schwach sein, bleibt eine Reaktion, wie in den oben erwähnten Beispielen aus. Dass die chelatisierenden *N*-Heterocyclen trotzdem mit **14** reagierten, könnte mit der Ausbildung eines resonanzstabilisierten fünfgliedrigen Chelatringes zusammenhängen, was die Reaktion begünstigt.^[69]

Reaktion mit 4,4'-Azobispyridin (69)

4,4'-Azobispyridin (**69**) ist aufgrund seiner unterschiedlichen Koordinationsstellen ein interessanter Reaktionspartner (siehe Abb. 3.18). Neben der *end-on* Koordination beider Pyridylringe kann die Azobrücke, meistens unter *trans/cis*-Isomerisierung, *side-on* koordiniert werden. Je nach Stöchiometrie könnten deshalb ein-, zwei- oder dreikernige Vanadocen(II)komplexe gebildet werden. Ein vierkerniger Komplex unter Bildung eines molekularen Quadrates ist aufgrund der geringen Tendenz des Vanadocens(II) (**14**) zur Koordination zweier Liganden unwahrscheinlich.^[60]



Abb. 3.18 Koordinationsmöglichkeiten am 4,4'-Azobispyridin (69).

Bei der Vereinigung des gelösten Liganden mit gelöstem Vanadocen(II) (14) konnte eine Reaktion beobachtet werden. Es bildete sich in Toluol bzw. bei der Überschichtung einer THF-Lösung von **14** mit einer *n*-Hexanlösung des 4,4'-Azobispyridins (69) sofort ein amorpher schwer löslicher brauner Niederschlag und die Lösung nahm eine braune Färbung an. Allerdings konnten keine Kristalle zur Strukturaufklärung gewonnen werden und auch alle anderen Analyseverfahren lieferten keine verwertbaren über die Ergebnisse Zusammensetzung des entstandenen Komplexes. Der Einsatz von Decamethylvanadocen(II) (**24**), dessen Komplexe aufgrund der methylsubstituierten Cp-Liganden meist besser löslich sind, sollte zur Aufklärung der Reaktion beitragen. Die Ergebnisse dieser Umsetzung und warum mit diesem Liganden überhaupt eine Reaktion stattfindet, werden in Kapitel 3.3.1 diskutiert.

3.2.3 Umsetzungen mit Monoacetylenen

Generell werden bei der Koordination von Acetylenliganden an frühen der Übergangsmetalle Metallocenfragmente zwei mesomere Grenzstrukturen angenommen, denen je nach Metall und Substitutionsmuster des Cp-Liganden mehr oder weniger Gewicht zukommt (siehe Abb. 3.19). Bei der side-on Koordination (Grenzformel I) ist der Acetylenligand nur durch eine π -Hinbindung koordinativ an das Metall gebunden, während es bei Grenzstruktur **II** auch zur Ausbildung einer Rückbindung kommt, die zur Bildung eines Metallacyclopropens führt.



Abb. 3.19 Mesomere Grenzformeln von Acetylenkomplexen früher Übergangsmetalle. I: *side-on* π -Koordination; II: Metallacyclopropenbildung.

Acetylenkomplexe mit Bis(trimethylsilyl)acetylenliganden dienen aufgrund der Labilität der Metall-Ligand-Bindung in der Titanocenchemie als Precursor, um niedervalente hochreaktive Titanocen(II)fragmente freizusetzen (siehe Abb. 1.1).^[14-18] Mit der gleichen Intention sollte der analoge Vanadocen(II)komplex hergestellt werden. Zusätzlich sollte die Reaktivität des Vanadocens(II) (14) gegenüber aromatischen *N*-Heterocyclen durch die Erzwingung einer bent-Struktur erhöht werden. Eine Reaktion mit diesem Liganden blieb allerdings auch bei erhöhten Temperaturen bis 70 °C aus. Das ist auf die sterisch Trimethylsilylreste die anspruchsvollen am Acetylen sowie kleinere Koordinationssphäre am Vanadocen(II) (14) aufgrund des kleineren Ionenradius der Vanadium(II)- im Vergleich zu den Titan(II)ionen zurückzuführen. Eine Substitution der Silylgruppen durch Phenylreste führt zu einem sterisch weitaus weniger anspruchsvollen Acetylenliganden, wodurch eine Koordination möglich wird.

Synthese und Charakterisierung von $[Cp_2V(\eta^2-C_2Ph_2)]$ (93)

Die Synthese des Tolankomplexes **93** des Vanadocens(II) wurde bereits 1980 von *Petersen* und *Griffith* beschrieben, analytische Daten dazu jedoch nie veröffentlicht.^[59] Auch *Henderson et al.*, die über diesen Komplex das Tolan (**94**, C₂Ph₂) stereospezifisch zum *cis*-Alken umsetzten, verweisen nur auf die Arbeit von *Petersen* und *Griffith*.^[115] Die vollständige Charakterisierung ist daher neben der Herstellung alternativer Ausgangsverbindungen für die Reaktion von **14** mit aromatischen *N*-Heterocyclen ein weiterer Grund zur Reproduktion des bereits veröffentlichten Komplexes.



Abb. 3.20 Reaktion von Vanadocen(II) (14) mit Tolan (94) zum Metallacyclopropen 93.

Dazu wurde Tolan (**94**) äquimolar mit **14** in Toluol gelöst und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung änderte sich von violett zu braun-gelb. Um geeignete Kristalle der entstandenen Verbindung für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde die Aufarbeitung im Vergleich zur Literatur etwas modifiziert. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, der zurückgebliebene lackartige Rückstand in Cyclohexan aufgenommen und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Cyclohexan im Vakuum entfernt, um Spuren an überschüssigem Tolan auszutragen. Dann wurde der amorphe Rückstand in wenig *n*-Hexan gelöst. Bei -16 °C bildeten sich nun dunkelbraune Kristalle von **93** in 65% Ausbeute.



Abb. 3.21 Gruppierung von sechs Komplexmolekülen 93 um ein Cyclohexanmolekül im Kristall (*Diamond 3.1* Darstellung)

Komplex **93** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\overline{3}$ mit 18 Komplex- und drei Cyclohexanmolekülen pro Elementarzelle. Dabei gruppieren sich im Kristall immer sechs Komplexe um ein Cyclohexanmolekül wie Abb. 3.21 verdeutlicht. Die Molekülstruktur von **93** im Kristall ist in Abb. 3.22 gezeigt.



Abb. 3.22 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **93** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–C(1) 2.0898(15), V(1)–C(2) 2.1027(15), V(1)–Ct(1) 1.97, V(1)–Ct(2) 1.96, C(1)–C(2) 1.292(2), C(1)–C(3) 1.454(2), C(3)–C(4) 1.401(2), C(4)–C(5) 1.396(2), C(5)–C(6) 1.389(3), C(6)–C(7) 1.387(3), C(7)–C(8) 1.394(2), C(8)–C(3) 1.406(2), C(2)–C(9) 1.458(2), C(9)–C(10) 1.405(2), C(10)–C(11) 1.391(2), C(11)–C(12) 1.395(3), C(12)–C(13) 1.382(3), C(13)–C(14) 1.392(2), C(14)–C(9) 1.404(2), C(1)–V(1)–C(2) 35.91(6), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 138.7, Ct(1) = Schwerpunkt C(15)-C(19), Ct(2) = Schwerpunkt C(20)-C(24). Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) x-y+1, x+1, -z; b) y-1, -x+y, -z

Die C(1)–C(2)-Bindung zeigt mit 1.292(2) Å eine deutliche Aufweitung im Vergleich zum freien Tolan (94, 1.204(2) Å),^[116] so dass von der Bildung eines Metallacyclopropens ausgegangen werden kann, was durch die vergleichbaren Vanadocen(II)acetylenkomplexe von *Foust et al.* (95: 1.269(9) Å)^[62] und *Floriani et al.* (96: 1.287(4) Å)^[61] bestätigt wird. Auch die V–C-Bindungen sind mit 2.0989(15) Å und 2.1027(15) Å unsignifikant länger als in vergleichbaren Komplexen (95: 2.077(5) Å; 96: 2.097(3) Å und 2.084(3) Å).

Die Phenylringe sind im Kristall gegeneinander verdrillt, wobei die in die Ringe gelegten Ebenen einen Winkel von 19.5° aufspannen.

Das IR-Spektrum zeigt eine deutliche Verschiebung der Streckschwingung der C–C-Dreifachbindung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum freien Tolan (94). Während diese charakteristische Bande bei 94 aufgrund seines

symmetrischen Baus nur im Ramanspektrum bei 2223 cm⁻¹ beobachtet werden kann,^[12] reduziert sich dieser Wert in **93** durch die Koordination des Tolans (**94**) auf 1767 cm⁻¹, was wiederum eine Aufweitung der koordinierten C–C-Mehrfachbindung bestätigt. Da bei einer Koordination des Acetylenliganden an ein Metall die Symmetrie aufgehoben wird, taucht diese Bande nun auch im IR-Spektrum auf. *Foust et al.* fanden eine ähnliche Verschiebung der Schwingungsbande auf 1750 cm⁻¹ im Komplex **95** mit perfluoriertem Tolan.^[62]

In der analogen Titanverbindung **97** ist die Bande weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben (1713 cm⁻¹),^[117] so dass die Aufweitung der C–C-Dreifachbindung dort etwas größer sein muss, was allerdings aufgrund fehlender kristallographischer Daten nicht nachvollzogen werden konnte.

Der Zersetzungspunkt von **93** ist mit 116-118 °C nahezu identisch mit dem des Titananalogons **97** (117-119 °C),^[117] allerdings erheblich niedriger als der des bereits erwähnten Perfluortolankomplexes **95** von *Foust et al.* (231 °C).^[62]

Im CI-Massenspektrum stellt **93** als kationischer Komplex den Basispeak dar. Außerdem bestätigten ein hoch aufgelöstes Massenspektrum, das durch chemische Ionisation mit *iso*-Butan erhalten wurde, sowie eine Elementaranalyse die Zusammensetzung des Komplexes.

Synthese und Charakterisierung von $[Cp_2V(\eta^2-C_2Py_2)]$ (98)

Ob sich Acetylenkomplexe aus oben genannten Gründen wirklich als Ausgangsverbindungen in Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen eignen, wurde in der Reaktion von Vanadocen(II) (14) mit Bis(4-pyridyl)acetylen (68, C₂Py₂) überprüft. Dieser Ligand besitzt beide Koordinationsmöglichkeiten in einem Molekül. Bei einem Überschuss Ligand sollte das Acetylen nach den bisher beschriebenen Ergebnissen das Vanadocen (II) (14) durch seine Koordination aktivieren und dadurch die Komplexierung der Pyridylgruppen eines freien Liganden 68 bei eigener Dissoziation vom Metallzentrum begünstigen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Stattdessen erweist sich die Acetylenkoordination als überaus stabil, so dass für die Pyridylsubstituenten keine Komplexierung nachgewiesen werden konnte. Auch bei einem Überschuss 14 bildete sich ausschließlich der Acetylenkomplex 98.



Abb. 3.23 Reaktion von Vanadocen(II) (14) mit Bis(4-pyridyl)acetylen (68) zu Komplex 98.

Bei der 1:1-Umsetzung beider Komponenten konnten allerdings die besten Ausbeuten erzielt werden. Dazu wurden sie in Toluol für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, wobei rasch eine Farbänderung von violett zu braun-gelb auftrat. Anschließend wurde der entstandene Komplex **98** bei -40 °C in Form von dunkelbraunen Platten kristallisiert. Abb. 3.24 zeigt die Molekülstruktur von **98** im Kristall.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab eine Kristallisation von 98 in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit vier Komplexmolekülen pro Einheitszelle. Dabei existieren zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die V–C-Bindungslängen weisen unsignifikante Abweichungen zu den entsprechenden Bindungen im Tolankomplex 93 auf (ø 2.10 Å). Auch die C-C-Bindungen der koordinierten Acetylenbrücke verhalten sich analog zu 93 (C(1)–C(2) 1.290(3) Å und C(23)–C(24) 1.295(3) Å), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Substitution der Phenylgruppen durch Pyridyleinheiten keine Auswirkungen auf das Bindungsverhalten des Acetylens hat. Die Pyridylreste sind wie beim Tolananalogon im Kristall gegeneinander verdrillt. Die Verdrillungen sind mit 32.6° und 83.2° sehr viel ausgeprägter, was höchstwahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist.



Abb. 3.24 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **98** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt, nur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–C(1) 2.129(2), V(1)–C(2) 2.080(2), V(1)–Ct(1) 1.97, V(1)–Ct(2) 1.97, C(1)–C(2) 1.290(3), N(1)–C(3) 1.351(3), C(3)–C(4) 1.379(3), C(4)–C(5) 1.400(3), C(5)–C(1) 1.460(3), C(5)–C(6) 1.396(3), C(6)–C(7) 1.386(3), C(7)–N(1) 1.337(3), C(2)–C(10) 1.468(3), N(2)–C(8) 1.343(3), C(8)–C(9) 1.385(3), C(9)–C(10) 1.385(3), C(10)–C(11) 1.397(3), C(11)–C(12) 1.383(3), C(12)–N(2) 1.338(3), Ct(1) = Schwerpunkt C(13)-C(17), Ct(2) = Schwerpunkt C(18)-C(22).

Das Infrarotspektrum zeigt drei Banden im für koordinierte C≡C-Bindungen charakteristischen Bereich. Sie liegen bei 1782 cm⁻¹, 1771 cm⁻¹ und 1745 cm⁻¹. Das Auftreten von mehr als einer Bande ist zwar ungewöhnlich, aber für Acetylenkomplexe früher Übergangsmetalle nicht vollkommen unbekannt. So beobachteten *Shur et al.* im IR-Spektrum des Bistrimethylsilylacetylenkomplexes des Decamethyltitanocens(II) (**2**) eine Doppelbande der C≡C-Streckschwingung bei 1598 cm⁻¹ und 1563 cm⁻¹.^[12] Die C≡C-Bande des freien Bis(4-pyridyl)acetylens (**68**) liegt im Vergleich dazu im Ramanspektrum bei ungefähr 2235 cm⁻¹.^[118]

Der Zersetzungspunkt von **98** befindet sich mit 134-136 °C im gleichen Bereich wie andere Verbindungen dieser Klasse.

Die CI-Massenspektren zeigen das Molekülion als Basispeak. Im hoch auflösenden Modus wurde das Ergebnis bestätigt und auch die Elementaranalyse stützte dies.

Umsetzungen mit [Cp₂V(η^2 -C₂Py₂] (98)

Komplex **98** ist einer von nur zwei bekannten Metallkomplexen mit diesem *N*-heterocyclischen Acetylenliganden, in denen ausschließlich die Acetylenbrücke koordiniert wird.^[119] Ansonsten überwiegt in der Literatur die alleinige Koordination der Pyridylringe.

Im Acetylenkomplex **98** spannen die freien Koordinationsstellen der Pyridylsubstituenten einen Winkel α (Definition: siehe Abb. 3.25) von 75.4° auf und stellen somit einen idealen Baustein zum Aufbau mehrkerniger heteronuklearer Architekturen wie beispielsweise Vierecke dar.



Abb. 3.25 Definition des Winkels α , den die freien Koordinationsstellen des Acetylenliganden in Komplex **98** aufspannen.

Vanadocen(II) (**14**) verhält sich also gegenüber den *N*-Heterocyclen des Acetylenliganden vollkommen inert und koordiniert ausschließlich an die Acetylenbrücke. Von Titanocenacetylenkomplexen, die als Titanocenquellen dienen, ist hingegen weithin bekannt, dass die Bindung zu Acetylenliganden eher labil ist und diese leicht durch aromatische *N*-Heterocyclen verdrängt werden können (siehe Kap. 1). Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Titanocen(II)fragmente und des Vanadocens(II) (**14**) gegenüber den verschiedenen Koordinationsstellen wurde der Aufbau einer solchen Architektur in Form eines molekularen Vierecks versucht (siehe Abb. 3.26).

Die durchgeführten Untersuchungen lieferten jedoch keine verwertbaren Ergebnisse. Zwar konnten durch Überschichten einer toluolischen Lösung von **98** mit einer *n*-Hexanlösung von **1** braune Kristalle erhalten werden, doch waren diese qualitativ zu schlecht, um die Molekülstruktur der Verbindung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmen zu können. Auch massen-

spektrometrische Untersuchungen gaben keinerlei Aufschluss über die Zusammensetzung der Kristalle.



Abb. 3.26 Postulierte Bildung eines heteronuklearen molekularen Vierecks 99 mit Vanadocen- und Titanocenzentren.

Die Eignung des Bis(4-pyridyl)acetylenligandens (**68**) zum Aufbau heteronuklearer molekularer Vierecke wiesen allerdings bereits *Song et al.* mit ihren Cobalt/Platinund Cobalt/Palladium-Vierecken nach.^[119] Dabei koordiniert Dicobaltoctacarbonyl (**100**) unter Verlust zweier CO-Liganden an die C–C-Dreifachbindung, während die Platinmetallkomplexe ausschließlich an die Stickstoffatomen der Pyridylringe komplexierten.



Abb. 3.27 Prinzipieller Aufbau der heteronuklearen molekularen Vierecke von Song et al..[119]

Aus diesem Grund wären vor allem die Platinmetalle geeignet, um heteronukleare Polygone aus Komplex **98** aufzubauen. Cyclische Komplexe mit alternierenden Metallzentren von frühen und späten Übergangsmetallen könnten interessante elektronische und elektrochemische Eigenschaften aufweisen.

Synthese und Charakterisierung von $[Cp_2V(\eta^2-C_2(SiMe_3)(Py))]$ (101)

Da Bistrimethylsilylacetylen im Gegensatz zu Tolan (**94**) und Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**) mit Vanadocen(II) (**14**) keinerlei Reaktion eingeht, wurde überprüft, wie viel sterische Hinderung erlaubt ist, so dass ein substituiertes Acetylen noch mit dem Metallkomplex reagiert. Nach *Choukroun et al.* reicht bereits die Verlängerung der Kohlenstoffkette um eine C=C-Bindung zum 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**52**), um beide Dreifachbindungen mit **14** zu komplexieren (siehe Kap. 2.1.3).^[65] Doch auch ohne Kettenverlängerung reicht die Substitution einer SiMe₃-Gruppe durch einen aromatischen in diesem Fall *N*-heterocyclischen Sechsring aus, um eine Reaktion mit **14** zu ermöglichen (siehe Abb. 3.28).



Abb. 3.28 Reaktion von 2-(Bis(trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (103) mit Vanadocen(II) (14) zum Vanadacyclopropen 102.

Dazu wurde kommerziell erhältliches 2-(Bis(trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (**102**, C₂(SiMe₃)(Py)) mit Vanadocen(II) (**14**) bei Raumtemperatur in Toluol unter ständigem Rühren umgesetzt. Auch hier wurde der charakteristische Farbwechsel von violett zu braun-gelb beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein braunes Öl zurück, das sich nach massenspektrometrischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen als der erwünschte Acetylen-komplex **101** erwies.

Im CI-Massenspektrum war der Basispeak bei m/z = 356.2 eindeutig dem Molekülion zuzuordnen. Zudem konnten Cp_2V^+ (181.1) sowie der protonierte Acetylenligand (176.1) als Fragmente identifiziert werden. Ein Ausschnitt des Massenspektrums ist in Abb. 3.29 gezeigt. Das hoch aufgelöste Massenspektrum des Molekülions durch chemische Ionisation mit *iso*-Butan untermauert diese Ergebnisse.



Abb. 3.29 CI-Massenspektrum von 101 (m/z = 356.2) mit iso-Butan als Reaktandgas.

Das Infrarotspektrum des Komplexes zeigte noch den Überschuss des freien Acetylens **102**, das anhand seiner C=C-Streckschwingungsbande (2165 cm⁻¹) als Verunreinigung nachgewiesen werden konnte. Doch war eine Aufreinigung der Verbindung aufgrund des Aggregatzustandes und der Luftund Feuchtigkeitsempfindlichkeit von 101 nicht möglich. Die Bildung des in Abb. 3.28 dargestellten Vanadacyclopropens konnte anhand der charakteristischen Verschiebung der C=C-Streckschwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen bestätigt werden. Sie lag mit 1763 cm⁻¹ im dem Bereich bereits bekannter bzw. diskutierter Acetylenkomplexe.

Eine Kristallisation der Verbindung, um die Ergebnisse mit Hilfe einer Kristallstruktur zu bestätigen, blieb bisher allerdings ohne Erfolg. Die Verbindung, ähnlich dem Tolankomplex **93**, mit Hilfe anderer Lösungsmittel als Co-Kristallisat zu erhalten, schlug bislang ebenfalls fehl.

3.2.4 Umsetzung mit 1,4-Diisonitrilbenzol (84)

In der Reaktion von 1,4-Diisonitrilbenzol (**84**) mit Vanadocen(II) (**14**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln fiel bei der Vermischung beider gelösten Komponenten sofort ein schwarzer amorpher in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff aus. Massenspektrometrische und IR-Untersuchungen gaben keinen Aufschluss über die tatsächliche Zusammensetzung der Verbindung.

3.3 Umsetzungen von Decamethylvanadocen(II) (24)

Um die Löslichkeitseigenschaften der hergestellten Komplexe zu verbessern, bietet sich einzig und allein eine Modfikation der Cp-Liganden an. Die Komplexe des Decamethylvanadocens(II) (**24**) mit permethylierten Cp-Liganden sollten deutlich bessere Löslichkeiten aufweisen, als die des Vanadocens(II) (**14**).

Prinzipiell werden permethylierten Metallocenen aufgrund der ausgeprägteren Elektronendonoreigenschaften der Cp*-Liganden bessere Oxidierbarkeiten bescheinigt. Decamethylvanadocen(II) (**24**) weist allerdings ein geringfügig postiveres Redoxpotential als Vanadocen(II) (**14**) auf und sollte deshalb etwas schwieriger zu oxidieren sein (siehe Kap. 3.1.1).

Ein Nachteil in den Umsetzungen könnte der sterische Anspruch der Cp*-Liganden sein, wodurch der Raum zur Koordination am Vanadiumzentrum kleiner wird. Im diesem Kapitel soll deshalb das Reaktionsverhalten von **24** näher beleuchtet werden.

Die Experimente mit Decamethylvanadocen(II) (**24**) umfassen die gleichen Ligandklassen wie beim unsubstituierten Vanadocen(II) (**14**). Mit Hilfe der Erfahrungen aus den Reaktionen mit **14**, konnten die Reaktionspartner hier gezielter ausgewählt werden. Beispielsweise wurden nicht alle aromatischen *N*-Heterocyclen aus Kapitel 3.2.2 auch in Umsetzungen mit **24** überprüft, sondern gezielt Liganden ausgesucht. Ähnliches wurde bei den Umsetzungen mit den Acetylenliganden praktiziert.

3.3.1 Umsetzungen mit chelatisierenden und verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen

Im Gegensatz zum unsubstituierten Vanadocen(II) (14) findet bei der Umsetzung von 2,2'-Bipyridin (23) mit Decamethylvanadocen(II) (24) auch bei erhöhten Temperaturen keine Reaktion statt. Begründet werden kann dies ausschließlich mit starken sterischen Hinderungen durch den Cp*-Liganden. Bereits beim wird Einfluss Periodennachbarn Titan der des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylliganden auf die Koordination des 2,2'-Bipyridins (23) an das Metallzentrum deutlich.^[114] Während beim Titanocenkomplex **87** das 2,2'-Bipyridin (23) in einem Winkel von 23.2(4)° zur N(1)-Ti-N(2)-Ebene koordiniert wird, drücken die Methylsubstituenten im permethylierten Analogon 103 den Chelatliganden in diese Ebene, so dass lediglich eine Winkelung von 2.5° beobachtet wurde. Des Weiteren kommt es zu einer leichten Ti–N-Bindungsaufweitung im permethylierten Komplex **103**. Unter weiterer Berücksichtigung des kleineren Kovalenzradius des Vanadiums im Vergleich zum Titan,^[60] wodurch sich der Abstand der Cp^(*)-Ringe zum Metallzentrum verringert, kommt es zur weiteren Verkleinerung der Koordinationssphäre am Metallzentrum. Dadurch kann es beim Übergang zur *bent*-Struktur zur gegenseitigen Behinderung der Cp*-Liganden durch die Methylgruppen kommen, so dass eine Koordination des 2,2'-Bipyridins behindert wird.

Während Decamethylvanadocen(II) (**24**) mit 2,2'-Bipyridin (**23**) nicht reagiert, lassen sich mit den mehrfach chelatisierenden Liganden HATN (**88**), HATNMe₆ (**89**) und 2-TPT (**72**) Reaktionen beobachten

So erfolgte bei der Umsetzung von **24** mit 2-TPT (**72**) eine charakteristische Farbänderung von rot zu blau und es fiel wie in der analogen Reaktion mit Vanadocen(II) (**14**) ein mikrokristalliner kupferfarbener Feststoff aus. Auch hier wurde die Bildung eines dreikernigen Chelatkomplexes erhofft (siehe Abb. 3.16 B), die analytischen Daten gaben jedoch keinen Aufschluss über das Reaktionsgeschehen. Einzig und allein die Blaufärbung der Lösung ist ein Indiz für eine Oxidation des Decamethylvanadocens(II) (**24**). Die Züchtung größerer Kristalle zur Aufklärung der Zusammensetzung des mikrokristallinen Feststoffs durch Einkristallröntgenstrukturanalyse schlug ebenfalls fehl.
Die Reaktionen mit HATN (**88**) und HATNMe₆ (**89**) werden aufgrund der ungewöhnlichen Ergebnisse und deren schlechter Einordbarkeit in den Kontext gesondert in Kapitel 3.7 behandelt.

Vanadocen(II) (**14**) zeigte nur gegenüber 4,4'-Azobispyridin (**69**) Reaktivität. Um nicht alle in Kapitel 3.2.2 eingesetzten *N*-Heterocyclen erneut zu überprüfen, wurden einige ausgewählte Verbindungen getestet. Pyrazin (**3**) und 1,3,5-Tris(4-pyridyI)-2,4,6-triazin (**104**, 4-TPT) reagierten genauso wenig mit **24** wie 3,3'-Azobispyridin (**70**). Eine Reaktion des 4,4'-Derivates **69** mit dem Metallocen fand wie schon beim Vanadocen(II) (**14**) statt.

Synthese und Charakterisierung von $[(Cp_2^*V)_2(\mu_2-Py_2N_2)]$ (105)

Durch Vermischung von **24** und 4,4'-Azobispyridin (**69**, N₂Py₂) in Toluol kam es zur Reaktion und dabei zur Entstehung einer braunen Lösung, aus der sich ein brauner amorpher Feststoff abschied. Um die Molekülstruktur der ausgefallenen Verbindung zu ermitteln, war die Züchtung von Einkristallen notwendig.



Abb. 3.30 Reaktion von Decamethylvanadocen(II) (**24**) mit 4,4'-Azobispyridin (**69**) zum zweikernigen Vanadium(II)komplex **105**.

Dazu wurde eine toluolische Lösung des Decamthylvanadocens(II) (**24**) mit einer Lösung des 4,4'-Azobispyridins (**69**) in *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich schwarze Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Reaktionsprodukt konnte als der erste zweikernige über einen aromatischen *N*-heterocyclischen Liganden verbrückte Vanadocen(II)komplex **105** identifiziert werden (siehe Abb. 3.30). Die Ausbeute an kristallinem Produkt wurde daraufhin auf 56% bestimmt.

Komplex **105** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen **105** in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül **105** und ein Molekül Toluol.



Abb. 3.31 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **105** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.126(2), V(1)–Ct(1) 2.01, V(1)–Ct(2) 2.01, N(1)–C(1) 1.383(4), C(1)–C(2) 1.370(4), C(2)–C(3) 1.436(5), C(3)–C(4) 1.461(5), C(4)–C(5) 1.396(4), C(5)–N(1) 1.368(4), C(3)–N(2) 1.365(4), N(2)–N(2) 1.372(6), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 145.9, Ct(1) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)-C(20). Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x+1, -y+1, -z.

Die eingesetzte *trans*-Modifikation des 4,4'-Azobispyridins (**69**) koordiniert unter Erhalt der Konfiguration über die Stickstoffatome der Pyridylringe an die Decamethylvanadoceneinheiten. Die Azobrücke des Liganden wurde also nicht koordiniert. Auch bei einem Überschuss von **24** konnte keine Koordination der Azogruppe beobachtet werden.

Dies ist allerdings nicht ungewöhnlich, da nach heutigem Stand der Forschung eine solche Koordination ausschließlich von Metallkomplexen der Gruppe 4 bekannt ist. Oliver Theilmann aus dem Arbeitskreis Beckhaus gelang die Herstellung molekularer Vierecke auf Basis des 4,4'-Azobispyridins (69) mit koordinierten Titanoceneinheiten an den Pyridylstickstoffen und der Azobrücke unter trans/cis-Isomerisierung derselben (siehe Abb. 3.32).^[120] Die Verwendung von substituierten Cp-Liganden wie Cp* stellte sich dabei als notwendige Bedingung zur Herstellung der Polygone heraus. Mit unsubstituierten Cp-Liganden am Titanocenfragment kommt es wohl auch zunächst zur Bildung des Vierecks, doch durch einen Wasserstofftransfer vom Metallocenfragment auf die Azobrücke des Liganden findet eine Zerstörung des molekularen Vierecks unter Bildung des Bis(4-pyridyl)hydrazins (106), was durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen und so erstmals charakterisiert werden konnte.



Abb. 3.32 Beispiel eines von *Theilmann* synthetisierten molekularen Vierecks (**107**) basierend auf 4,4'-Azobispyridin (**69**) mit Decamethyltitanoceneinheiten als Ecken.^[120]

Der Vanadium(II)komplex **105** zeigt nicht diese Reaktivität. Allerdings ist eine deutliche Aufweitung der N(2)–N(2)'-Bindung von 1.251(2) Å im freien 4,4'-Azobispyridin (**69**)^[120] zu 1.372(6) Å in **105** zu erkennen, was eindeutig auf eine Reduktion des Liganden durch die Vanadium(II)zentren hinweist. Die Azobrücke hat hier fast die Länge der N–N-Einfachbindung im von *Theilmann* hergestellten Bis(4-pyridyl)hydrazin (**106**, 1.393(2) Å).^[120] Eine Isomeriserung der N–N-Bindung zum *cis*-Azobispyridin wie in **107** erfolgt bei **105** allerdings nicht.



Abb. 3.33 Komplex 105 mit reduziertem chinoidem Brückenliganden.

Die signifikante Verkürzung der C(3)–N(2)-Bindung sowie die Verlängerungen von N(1)-C(1), N(1)-C(5), C(2)-C(3) und C(3)-C(4) belegen den reduzierten chinoiden Charakter des Brückenliganden, so dass dessen Reduktion als Triebkraft für die Komplexbildung angenommen werden kann. Zum Vergleich sind

die Bindungslängen des freien und des in **105** komplexierten 4,4´-Azobispyridins (**69**) in Tab. 3.3 aufgelistet.

Bindung	69 [Å] ^[120]	105 [Å]
N(1)–C(1)	1.340(2)	1.383(4)
N(1)–C(5)	1.336(2)	1.368(4)
C(1)–C(2)	1.384(2)	1.370(4)
C(2)–C(3)	1.393(2)	1.436(5)
C(3)–C(4)	1.383(2)	1.461(5)
C(4)–C(5)	1.388(2)	1.396(4)
C(3)–N(2)	1.444(2)	1.365(4)
N(2)–N(2)´	1.251(2)	1.372(6)

Tab. 3.3 Vergleich der Bindungslängen des freien 4,4'-Azobispyridins (69) mit denen des komplexierten in **105**.

Die Azobrücke liegt in beiden Molekülen auf einem Symmetriezentrum, ist also symmetrieerzeugt. Aufgrund dessen sind die Werte für die N–N-Bindungslängen mit einem gewissen Fehler behaftet, was in **105** auch anhand des hohen Standardfehlers sichtbar wurde. Da die Ellipsoidrichtungen in beiden Fällen jedoch nicht mit der Bindungsrichtung übereinstimmen, sollte der Bindungslängenwert der Azobrücke recht zuverlässig sein.

Eine Rückbindung vom Metall zum Liganden mit Reduktion desselben scheint die Reaktivität der Vanadocen(II) derivate gegenüber N-Heterocyclen zu erhöhen, so dass eine Reaktion beider Komponenten stattfinden kann. Diese Reduktion ist allerdings nur möglich, da das 4,4'-Azobispyridin (69) mit -0.750 V (SCE) ein ähnliches Redoxpotential aufweist wie die Vanadocen(II)derivate bei ihrer Oxidation zu Vanadocenium(III)kationen (14: -0.55 V (SCE)). Normalerweise wird die Komponente mit dem positiveren Redoxpotential reduziert, während die andere im Gegenzug oxidiert wird. Hier muss ein Grenzfall vorliegen, der eine Reduktion des Liganden durch das Metall trotzdem zulässt. Da alle anderen eingesetzten N-Heterocyclen sehr viel negativere Redoxpotentiale besitzen als die Vanadocen(II)derivate (siehe Tab. 2.3), konnten Reaktionen dort nicht beobachtet werden. Zur Verifizierung dieser These die Darstellung ist weiterer Vanadocen(II)komplexe mit N-Heterocyclen, die positivere Redoxpotentiale als die Vanadocen(II)derivate aufweisen, notwendig.

Die V–N-Bindung (2.126(2) Å) kann aufgrund fehlender Vergleichswerte für diese Verbindungsklasse als Richtwert für weitere Komplexe dieser und anderer Oxidationsstufen angesehen werden. Der Vanadium-Centroid-Abstand ist mit 2.01 Å identisch mit dem im 2,2'-Bipyridinkomplex **85**.

Ein Parameter, der die Problematik der gegenseitigen sterischen Hinderung der Cp*-Liganden verdeutlicht, ist der Abknickwinkel β der in der *bent*-Struktur sich räumlich am nächsten stehenden Methylgruppen in Relation zur Cp-Ringebene. Je kleiner der Ct–V–Ct-Winkel wird, desto näher kommen sich die Methylsubstituenten der Cp*-Liganden und umso größer wird β (graphische Definition: siehe Abb. 3.34).



Abb. 3.34 Graphische Definition des Abknickwinkels β der sich am nächsten stehenden Methylgruppen benachbarter Cp*-Liganden aus der Cp-Ebene in *bent*-Metallocenen.

Ab einem bestimmten Winkel würden sich die Cp*-Liganden so sehr behindern, dass eine Koordination des Liganden, der diesen Winkel verursachen würde, nicht mehr möglich ist. In Komplex **105** sind zwar alle Methylgruppen der Cp*-Liganden etwas gewinkelt zur Cp-Ebene, doch vor allem die C(13)-Methylgruppe (9.6°) des einen sowie die C(24)-Methylgruppe (12.9°) des anderen Liganden, die sich im Komplex am nächsten stehen, zeigen deutlich stärkere Abknickungen. Die Cp*-Ringe stehen dabei in einer gestaffelten Konformation zueinander.

Dass die Aufweitung der N–N-Doppelbindung in gewisser Weise auch eine Aktivierung der Bindung bewirkt, wird im CI-Massenspektrum deutlich. Mit *iso*-Butan als Reaktandgas kommt es zu einer Protonierung der Azobrücke, die zu einer N–N-Bindungsspaltung unter Entstehung von 4-Aminopyridin (**108**) führt, das über den Pyridinstickstoff weiterhin an das Decamethylvanadocen(II) (**24**) komplexiert ist (m/z = 415.2). Das Molekülion konnte auch nicht im hoch aufgelösten Modus identifiziert werden, in dem schon Spuren der Verbindung zur Identifizierung reichen. Von dem Spaltungsprodukt konnte allerdings eine hoch aufgelöste Masse durch chemische Ionisation erhalten werden. Das

Metallocenfragment sowie das protonierte 4-Aminopyridin (**108**) sind ebenfalls als einzelne Fragmente im Massenspektrum vorhanden.

Im Gegensatz dazu ist der Komplex **107** im Kristall so stabil, dass der Feststoff ohne Zersetzung bei 165-166 °C schmilzt. Infrarotspektrum und Elementaranalyse vervollständigten die Charakterisierung.

Eine ESR-Untersuchung wurde ebenfalls durchgeführt. Diese und die Ergebnisse anderer Komplexe werden zum besseren Vergleich in Kapitel 3.8 gesondert behandelt.

3.3.2 Umsetzungen mit Monoacetylenen

In der Umsetzung von Tolan (**94**) mit **24** war keine Reaktion zu beobachten. Die sterisch anspruchsvollen Cp*-Liganden scheinen bereits eine Koordination des planar gebauten Tolans zu verhindern. Aus diesem Grund wurde das Reaktionsverhalten gegenüber Acetylenen nicht weiter untersucht.

3.3.3 Synthese und Charakterisierung von [(Cp*₂V)₂(μ₂-(CN)₂Ph)] (109)

Bei der Umsetzung von Vanadocen(II) (14) mit 1,4-Diisonitrilbenzol (84, 1,4-(NC)₂Ph) kam es zur Bildung eines schwerlöslichen amorphen schwarzen Feststoffs. Die Substitution von 14 durch das permethylierte Analogon 24 sollte eine Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften des entstehenden Komplexes bedingen. Die Reaktion erfolgte unter Zusammengabe äquimolarer Mengen beider gelöster Komponenten in Toluol und anschließender Erhitzung auf 60 °C für zwei Tage. Die Lösung wurde dabei nicht gerührt. Sie änderte sofort ihre Farbe von rot zu dunkelbraun und mit der Zeit fiel ein ebenfalls amorpher und schlecht löslicher brauner Feststoff aus der Lösung aus. An der Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze bildeten sich jedoch an der Kolbenwand einzelne schwarze Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Abb. 3.35 Reaktion von Decamethylvanadocen(II) (24) und 1,4-Diisonitrilbenzol (84) zum dinuklearen Vanadium(II)komplex 109.

Die röntgenographische Analyse ergab die Bildung eines dinuklearen Vanadium(II)komplexes (**109**), bei dem 1,4-Diisonitrilbenzol (**84**) über die Kohlenstoffatome der Isonitrilgruppen *end-on* an zwei Metalloceneinheiten koordiniert ist (siehe Abb. 3.35). Die Gesamtausbeute wurde auf 75% bestimmt.



Abb. 3.36 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **109** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–C(1) 1.887(9), C(1)–N(1) 1.275(12), N(1)–C(2) 1.434(12), V(1)–C(1)–N(1) 172.9(10), C(1)–N(1)–C(2) 129.5(10). Symmetrietrans-formationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x, -y+1, -z+1. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes, sind Angaben weiter Bindungslängen und -winkel nicht sinnvoll.

Komplex **109** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Der Komplex liegt auf einer zweizähligen Drehspiegelachse, die sich im Zentrum des zentralen Phenylrings befindet. Das Molekül ist also symmetrieerzeugt. Aufgrund der mäßigen Qualität der Kristalle und des Datensatzes sind alle Cp*-Liganden sowie der Benzolring des 1,4-Diisonitrilbenzols (84) fehlgeordnet. Die Bindungslängen und -winkel können deshalb nur sehr eingeschränkt diskutiert werden.

Das π -Akzeptorvermögen von Isocyaniden ist wohl bekannt, vor allem für π -Elektronen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen, wie hier beispielsweise Vanadium(II).^[121] Ihr Verhalten ist ganz analog zu dem des Kohlenstoffmonoxids zu sehen. Bei der Komplexierung des Diisonitrils kommt es daher neben der C–V-Hinbindung zu einer V–C-Rückbindung. Dies wird durch die Winkelung der Isonitrilgruppen im Komplex deutlich. Während im freien Liganden 84 die funktionelle Gruppe linear vorliegt, erfährt sie im Komplex eine Abwinkelung auf 129°, so dass es zu einer verzerrt trigonal planaren Geometrie kommt, die der ähnelt. Außerdem eines Imins ist eine C–N-Bindungsaufweitung von 1.1747(5) Å^[122] im nicht koordinierten Liganden auf 1.275(12) Å im Komplex 109 zu beobachten, was fast der durchschnittlichen Länge einer C-N-Doppelbindung entspricht (1.279 Å).^[123]

Abb. 3.37 Reaktion von Decamethylvanadocen(II) (24) mit Cyclohexylisonitril (110) nach Floriani et al..

Floriani et al. konnten Decamethylvanadocen(II) (**24**) mit Cyclohexylisocyanid (**110**) umsetzen und erhielten durch Dealkylierung eines Isocyanidliganden bei erhöhten Temperaturen den oxidierten Komplex **112**, in dem das Vanadium aufgrund der erhöhten Oxidationsstufe nicht oder nur wenig zur Rückbindung fähig ist.^[111] Indizien dafür sind der lineare Bau der Isonitrilgruppe und die unsignifikante Aufweitung der C–N-Dreifachbindung auf 1.19(2) Å im Kristall.

Dass die Rückbindung in **109** eindeutig vorhanden ist, beweist abschließend die kürzere V–C-Bindung von 1.887(9) Å im Vergleich zu Vanadocenkomplexen mit V–C-Einfachbindungen (2.075(5)-2.221(5) Å),^[54, 124, 125] so dass der Bindung ein gewisser Doppelbindungscharakter zuzuschreiben ist.

Das zum Kohlenstoffmonoxid analoge Donor-Akzeptor-Verhalten der Isocyanide lässt eine Einordnung der Stärke der Rückbindung über die Verschiebung der C–N-Valenzfrequenz im Infrarotspektrum zu. Eine Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen bedeutet eine Erniedrigung der C-N-Bindungsordnung, was wiederum eine Erhöhung der M–C-Bindungsordnung voraussetzt. Das IR-Spektrum von **109** zeigt zwei charakteristische Banden bei 2079 cm⁻¹ und 2037 cm⁻¹. Das IR-Spektrum des freien 1,4-Diisonitrilbenzol (84) weist nur eine C-N-Bande bei 2132 cm⁻¹ auf. Das Ramanspektrum der Verbindung zeigt allerdings eine weitere IR-inaktive C–N-Bande bei 2127 cm⁻¹, die im Komplex **109** aufgrund der Komplexierung wieder IR-aktiv ist.^[126] Die Verschiebung dieser Banden zu niedrigeren Wellenzahlen um 53 cm⁻¹ bzw. 90 cm⁻¹ bestätigt eindeutig die These, dass eine π -Rückbindung vom Metall zum Liganden vorhanden ist.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben keine verwertbaren Ergebnisse. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 300 °C.

3.4 Umsetzungen von Vanadocen(III)verbindungen

Reaktionsmöglichkeiten von Vanadocen(II)derivaten mit aromatischen Die N-Heterocyclen sind nach den bisherigen Ergebnissen sehr beschränkt auf Liganden mit gleichem oder positiverem Redoxpotential als die Metallocenderivate. Da Vanadocen(II) (14) und Decamethylvanadocen(II) (24) selber nur negative Redoxpotentiale Vergleich wenig im zu den aromatischen N-Heterocyclen aufweisen, konnte bisher nur eine Verbindung dieser Klasse, der zweikernige Decamtehylvanadocen(II)komplex **105** mit 4,4⁻-Azobispyridin (69) als Brückenligand, realisiert werden.

Die Oxidation der Vanadocen(II)derivate zu Vanadocenium(III)kationen sollte eine deutliche Reaktivitätssteigerung gegenüber den *N*-Heterocyclen bewirken. Zwar liegt deren Redoxpotential deutlich im positiven Bereich, so dass eine Reduktion der *N*-Heterocyclen auf keinen Fall möglich ist, doch sollten die zum hochreaktiven Titanocen(II)fragment isoelektronischen 14e⁻-Komplexe so lewissauer sein, dass sie die lewisbasischen *N*-Heterocyclen über eine Säure-Base-Reaktion komplexieren können. In den nachfolgenden Unterkapiteln soll dieses Reaktionsverhalten näher beleuchtet werden.

3.4.1 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen in Salzmetathesen

In Salzmetathesen tauschen die Kationen und Anionen zweier Salze wechselseitig aus, so dass zwei neue Salze entstehen (siehe Abb. 3.38). Die Triebkraft solcher Reaktionen kann die Bildung stabilerer Salze oder aber die Entfernung eines Reaktionsproduktes aus dem Gleichgewicht beispielsweise durch Ausfällen sein.

NaCl + AgNO₃ → NaNO₃ + AgCl ↓

Abb. 3.38 Beispiel einer Salzmetathese von Natriumchlorid und Silbernitrat zu Natriumnitrat und Silberchlorid, welches aufgrund seiner geringen Löslichkeit durch Ausfällung aus dem Gleichgewicht entfernt wird und dadurch das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt.

Die eingesetzten Verbindungen müssen nicht zwangsläufig Salze sein, doch eine gewisse Polarität oder Affinität einer Komplexkomponente zur Salzbildung sollte in der Verbindung vorhanden sein. In den folgenden Unterkapiteln wird Vanadocen(III)monochlorid (**66**) diese Rolle spielen. Die Polarität der Vanadium-Chlor-Bindung, aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede beider Elemente, macht einen Einsatz als Metathesereagenz möglich. Der größere Teil der Elektronendichte der V-CI-Bindung befindet sich eindeutig am Chloroliganden, so dass die Bindung stark polarisiert ist. Bei Zugabe eines Alkalimetallsalzes mit schwach koordinierendem Anion, in dem die negative Ladung stark abgeschirmt und/oder delokalisiert vorliegt, wie beispielsweise im Natriumtetraphenylborat (113), kann es unter bestimmten Bedingungen zur Metathesereaktion durch Bildung von Natriumchlorid kommen. Dieses fällt aufgrund seiner geringen Löslichkeit in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln als Feststoff aus und wird somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Dabei entstünde Vanadocenium(III)-tetraphenylborat (15) als korrespondierendes Salz. Eine Reaktion beider Komponenten ist allerdings nur mit einem Aktivierungsreagenz zu beobachten.

Synthese und Charakterisierung von [Cp₂V(Py)][BPh₄] (22)

Floriani et al. stellten 1972 so den einzigen bisher bekannten Vanadocenium(III)komplex mit *N*-Heterocyclen her.^[35] Dazu versetzten sie eine

Suspension von Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und Natriumtetraphenylborat (**113**) in THF mit einem Überschuss Pyridin (**10**, Py). Dieses löste die Metathesereaktion unter Ausfall von Natriumchlorid aus und stabilisierte das entstandene Vanadocenium(III)kation durch Bildung des 16e⁻-Komplexes **22**.

Da sich die Formulierung des Komplexes von *Floriani et al.* allein auf Elementaranalysen, magnetische Messungen und IR-Daten stützte, wurde diese Reaktion reproduziert, um die Ergebnisse anhand einer Kristallstruktur zu überprüfen.



Abb. 3.39 Salzmetathese von Vanadocen(III)monochlorid (66) und Natriumtetraphenylborat (113) unter Einwirkung von Pyridin (10) zu Komplex 22 nach *Floriani et al.*.

Dabei änderte sich nach Zugabe des Pyridins (**10**) und kurzem Rühren langsam die Farbe der Reaktionslösung von blau zu blau-violett und ein weißer voluminöser NaCl-Niederschlag fiel aus. Es kam außerdem zur Bildung blau-violetter Kristalle in Form von Plättchen. Die Aufarbeitung der Reaktion bedurfte gewisse Modifizierungen der Originalvorschrift, da sich die entstandenen Kristalle in der Hitze nicht wieder im THF lösten. Stattdessen war eine heiße Filtration über eine großporige Fritte notwendig, so dass die Kristalle nach Abfiltrieren des feinen NaCl-Niederschlags und des THF darauf isoliert werden konnten. Das Salz **22** wurde in 41% Ausbeute erhalten. Die Kristalle waren zur Anfertigung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet.

Die dadurch ermittelte Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abb. 3.40 dargestellt. Sie bestätigt die von *Floriani et al.* beschriebene Zusammensetzung des Komplexes. Dabei koordiniert ein Pyridinligand (**10**) über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Vanadocenium(III)kation.

Komplex **22a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Ionenpaaren pro Einheitszelle. Die Zellparameter sind nahezu identisch mit denen des THF-Adduktes **82**. Aufgrund des etwas größeren Pyridinliganden (**10**) im

Vergleich zum THF ist auch das Zellvolumen entsprechend größer. Ein Vergleich folgt in Kapitel 3.4.3 mit einem weiteren, fast identischen Komplex.



Abb. 3.40 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.1389(18), N(1)–C(1) 1.350(3), C(1)-C(2) 1.377(3), C(2)–C(3) 1.378(3), C(3)–C(4) 1.382(3), C(4)–C(5) 1.374(3), C(5)–N(1) 1.341(2), B(1)–C(16) 1.655(3), B(1)–C(22) 1.649(4), B(1)–C(28) 1.669(3), B(1)–C(34) 1.651(3), V(1)–Ct(1) 1.94, V(1)-Ct(2) 1.94, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 143.1, Ct(1) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)-C(15).

Die V(1)–N(1)-Bindung ist mit 2.1389(18) Å unsignifikant länger als im Vanadocen(II)komplex **105** (2.126(2) Å). Die höhere Oxidationsstufe des Vanadiums in **22** bewirkt eine Verkleinerung des Ionenradius, was wiederum die kürzeren V–Ct-Abstände von 1.94 Å im Vergleich zu **105** (2.01 Å) bedingt. Auch hier koordiniert trotz der Zugabe eines Überschusses an Pyridin (**10**) nur ein *N*-heterocyclischer Ligand an den Metallkomplex.

Es wird deutlich, dass die Verwendung des höher oxidierten Vanadocenium(III)kations eine Reaktivitätserhöhung der Metallocenkomplexe gegenüber *N*-Heterocyclen bewirkt. Eine Reaktion von Pyridin (**10**) mit Vanadium(II)sandwichkomplexen blieb bekanntlich aus.

Die Reaktivität des isoelektronischen Titanocen(II)fragmentes ist dennoch deutlich höher. So kommt es selbst mit einem Überschuss an Pyridin (**10**) zu einer α -C–H-Aktivierung unter Bildung des zweikernigen Titankomplexes **12** (siehe Abb. 1.1).^[18, 127] Die Ti–N-Bindungslänge ist in diesem Komplex mit 2.202(2) Å signifikant länger als in **22**. Dies ist auch eine Folge der formalen Oxidation des Titanzentrums durch die C–H-Aktivierung.



Abb. 3.41 Pyridinkomplex 114 des Titanocenium(III)tetraphenylborats von Rosenthal et al..

Titanocenium(III)kation ist nicht mehr zur C–H-Aktivierung imstande, Das koordiniert aber im Gegensatz zum Vanadocenium(III)kation zwei Pyridinliganden (10). Dies konnten Rosenthal et al. mit der Kristallstruktur des Komplexes 114 eindeutig belegen.^[128] Die Ti-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.272 Å noch etwas länger in Komplex 12. Die Koordinationssphäre des Titanocenium(III)kations ist trotz des kleineren Ionenradius des Titanzentrums im Vergleich zum Titanocen(II)fragment immer groß genug, zwei aromatische noch um *N*-heterocyclische koordinieren, Liganden zu im Gegensatz zum Vanadocenium(III)kation.

Der Zersetzungspunkt des Salzes **22** liegt mit 210-212 °C im gleichen Bereich wie das Salz des analogen 2,2'-Bipyridinkomplexes **86** (220-222 °C).

Die Stabilität des 16e⁻-Komplexes wurde im CI-Massenspektrum deutlich, in dem das Kation von **22** neben dem protonierten Pyridin (**10**) den Basispeak bildete. Als weiteres Fragment konnte das Vanadocenium(III)kation identifiziert werden. Ein hoch aufgelöstes Massenspektrum des Molekülions durch chemische Ionisation mit *iso*-Butan bestätigte die Ergebnisse der vorangegangenen Massenspektrometrie. Infrarotspektrokopische und elementaranalytische Untersuchungen vervollständigen die Charakterisierung.

Die Durchführung der Reaktion ohne jegliches Rühren führte zur Bildung einer weiteren Kristallmodifikation der Verbindung **22**. Dabei kam es während einer etwa 24 h dauernden Reaktionszeit zur Bildung langer, hellblauer Nadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse mäßig geeignet waren. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes, was anhand der hohen Standardfehler ersichtlich wird, sind Vergleiche der Bindungslängen und -winkel von geringer Aussagekraft. Die Struktur von **22b** im Kristall ist in Abb. 3.42 zu sehen.



Abb. 3.42 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.133(8), V(2)–N(2) 2.139(9), V(3)–N(3) 2.153(8), V(1)–Ct(1) 1.94, V(1)–Ct(2) 1.93, V(2)–Ct(3) 1.92, V(2)–Ct(4) 1.94, V(3)–Ct(5) 1.94, V(3)–Ct(6) 1.94, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 142.4, Ct(3)–V(2)–Ct(4) 141.6, Ct(5)–V(3)–Ct(6) 143.0, Ct(1) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)-C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(21)-C(25), Ct(4) = Schwerpunkt C(26)-C(30), Ct(5) = Schwerpunkt C(36)-C(40), Ct(6) = Schwerpunkt C(41)-C(45).

22b kristallisiert hier in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ mit sechs Ionenpaaren in der Einheitszelle sowie einem Molekül THF pro Ionenpaar. In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei unabhängige Ionenpaare, die alle speziell liegen. Die Bindungslängen der drei unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und weisen auch nur unsignifikante Abweichungen zu den Molekülparametern in Kristallstruktur **22a** auf. Im Prinzip kann die Kristallstruktur **22b** als THF-Co-Kristallisat von **22** angesehen werden. Da die Molekülzusammensetzungen und -strukturen von **22** aber in beiden Fällen identisch waren, wurde aufgrund der zu erwartenden analogen Ergebnisse auf eine umfassende Charakterisierung der Verbindung mit den gängigen Analyseverfahren verzichtet.

Umsetzungen mit Pyrazin (3) und 4,4⁻Bipyridin (34)

Das Hauptziel dieser Doktorarbeit war es, mehrkernige Vanadocenkomplexe mit aromatischen *N*-heterocyclischen Brückenliganden herzustellen. Aus diesem Grund wurde der viel versprechende Salzmetatheseansatz auf eben solche verbrückende Bisazine wie Pyrazin (**3**) und 4,4'-Bipyridin (**34**) angewendet. Da es sich hierbei um Feststoffe handelt, wurden diese vorher in THF gelöst und anschließend mit der Suspension von Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und Natriumtetraphenylborat (**113**) in THF vereinigt. Bei identischer Durchführung und Verdünnung der Reaktionslösung fand mit beiden Liganden eine Reaktion statt.



Abb. 3.43 Erhoffte Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und Natriumtetraphenylborat (**113**) mit Pyrazin (**3**) und 4,4⁻Bipyridin (**34**).

Es kam zum Ausfall von grauen, amorphen und schwer löslichen Feststoffen. Durch die gleichzeitige Entstehung von festem Natriumchlorid war eine Isolierung und Charakterisierung des Produktes jedoch unmöglich. Die erhofften Reaktionsprodukte sind in Abb. 3.43 dargestellt. Auch höhere Verdünnungen führten nicht zu einer Kristallisation des Produktes, wie es beim Pyridinaddukt **22** der Fall war. Das Problem dieser Reaktionsführung ist sicherlich die Bildung amorphen Natriumchlorids, welches wiederum den amorphen Ausfall des gewünschten Produktes bedingt. Die Bildung von kristallinem **22** stellte in diesem Zusammenhang wohl eine seltene Ausnahme dar, die vielleicht durch die unverdünnte Zugabe des Pyridins (**10**) in Verbindung mit dessen flüssigen Aggregatzustand begünstigt wurde.

Dieses Problem umgangen werden, indem vornherein kann von Vanadocenium(III)salze ohne stabilisierende Liganden und mit wenig koordinierenden Anionen wie Tetraphenylborat eingesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Studien werden im folgenden Kapitel detailliert behandelt.

3.4.2 Umsetzungen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15)

Für die folgenden Untersuchungen bot sich das Tetraphenylboratsalz des Vanadocens(III) (**15**) aus mehreren Gründen an:

- Die Ergebnisse sind besser mit denen der Salzmetathesereaktionen zu vergleichen.
- Die Darstellung des Vanadocenium(III)tetraphenylborats (15) ist die einzige effiziente, literaturbekannte Synthese f
 ür Salze unkomplexierter Vanadocenium(III)kationen.^[47]
- 3) Die Löslichkeitseigenschaften von Metallocentetraphenylboratsalzen sind weitaus besser als die anderer Salze mit häufig verwendeten nicht oder wenig koordinierenden Anionen wie Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat. Trotzdem ist **15** nur in THF unter Bildung des Solvats **82** (siehe Kap. 3.1.2) mäßig löslich, in allen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln jedoch nahezu unlöslich.

Ein großer Vorteil dieser Ausgangsverbindung ist allerdings, dass in den Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen keinerlei Nebenprodukte anfallen, welche die Kristallisation stören, als Konkurrenzliganden auftreten oder später nicht mehr vom Reaktionsprodukt abzutrennen sind.

Umsetzungen mit chelatisierenden aromatischen N-Heterocyclen

Die Umsetzung von chelatisierendem 2,2'-Bipyridin (**23**) mit **15** führte zur Bildung des Chelatkomplexes **86** und wurde bereits in Kapitel 3.2.1 in anderem Kontext ausführlich behandelt, weshalb auf eine erneute Beschreibung an dieser Stelle verzichtet wird.

Bei der Umsetzung von HATNMe₆ (**89**) mit **15** in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kam es zur Bildung eines amorphen unlöslichen Niederschlags, der allerdings vergesellschaftet mit dem ebenfalls schwerlöslichen HATNMe₆ Rückstand auftrat. Die Analysen ließen dadurch keine Aussagen über die Zusammensetzung des entstandenen Niederschlags zu.

Synthese und Charakterisierung von [Cp₂V(Pz)][BPh₄] (115)

Die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von 15 mit verbrückenden aromatischen N-Heterocyclen wurden mit Pyrazin (3, Pz) als einfachstem Vertreter dieser Klasse begonnen, auch um einen Vergleich mit den Salzmetathesereaktionen zu haben. Zunächst wurden Bisazin und 3 Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15) jeweils in THF gelöst und die Lösungen über eine Kanüle miteinander vereinigt. Die Reaktionslösung änderte Ihre Farbe von blau-violett zu schwarz und ein amorpher grauer Feststoff fiel aus. Auch eine Erhöhung der Verdünnung brachte nicht die erwünschte Kristallisation des Produktes, die zur Identifizierung hilfreich gewesen wäre. Die Reaktion erfolgte zu schnell, um eine Kristallbildung zu begünstigen.

Sie konnte mit Hilfe eines Diffusionreaktionsansatzes jedoch soweit verlangsamt werden, dass Kristalle direkt aus dem Reaktionsansatz erhalten wurden. Dazu wurde eine THF-Lösung von **15** mit einer dünnen Sperrschicht aus Diethylether überschichtet, die wiederum mit einer Pyrazinlösung (**3**) in *n*-Hexan überschichtet wurde. Die langsame Diffusion der Lösungen ineinander sowie die Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel begünstigten die Bildung dunkelblauer Kristalle des Produktes an der Kolbenwand auf Höhe der Phasengrenze, welche in 43% Ausbeute isoliert werden konnten.



Abb. 3.44 Reaktion von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15) mit einem Überschuss Pyrazin (3) zum Salz 115.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser Kristalle ergab die Bildung des Komplexes **115**, in dem das Pyrazin (**3**) terminal an nur ein Vanadocenium(III)-kation koordiniert (siehe Abb. 3.45).



Abb. 3.45 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **115** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.135(3), N(1)–C(1) 1.372(4), C(1)–C(2) 1.398(6), C(2)–N(2) 1.300(6), N(2)–C(3) 1.295(6), C(3)–C(4) 1.373(6), C(4)–N(1) 1.372(4), B(1)–C(15) 1.702(4), B(1)–C(21) 1.709(4), B(1)–C(27) 1.717(3), B(1)–C(33) 1.707(4), V(1)–Ct(1) 1.94, V(1)–Ct(2) 1.95, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 142.6, Ct(1) = Schwerpunkt C(5)-C(9), Ct(2) = Schwerpunkt C(10)-C(14).

Das Salz **115** kristallisiert genauso wie **22** und **82** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Ionenpaaren pro Einheitszelle. Ihre Zellparameter sind nahezu identisch. Ein Vergleich der Strukturen findet im Anschluss an dieses

Unterkapitel statt. Die V–N-Bindungslänge ist mit 2.135(3) Å fast genauso lang wie in **22**, ebenso wie die V–Ct-Abstände (1.94 Å). Während die B–C-Bindungen mit durchschnittlich 1.709 Å im Vergleich dazu etwas aufgeweitet sind (1.656 Å), fallen vor allem die signifikant kürzeren N(2)–C(2)- und N(2)–C(3)-Bindungslängen auf. Sie weisen Werte von 1.300(6) Å bzw. 1.295(6) Å auf, während vergleichbare Bindungen in **22** und **82** zwischen 1.341(2) Å und 1.372(4) Å liegen.

Das Salz zersetzt sich bei einer Temperatur von 197-199 °C, womit es ungefähr im Bereich des Zersetzungspunktes von **22** liegt.

Das CI-Massenspektrum zeigt bis auf das Vanadocenfragment (m/z = 181.1) keine verwertbaren Signale. Das Gleiche gilt für den EI-Modus.

Des Weiteren konnte ein Infrarotspektrum der Verbindung erhalten werden, das bei 1477 cm⁻¹ und 1426 cm⁻¹ zwei für das Pyrazin charakteristische Banden zeigt, die aufgrund der Komplexierung etwas verschoben sind (Pyrazin (**3**): 1493 cm⁻¹, 1418 cm⁻¹).

Die Umsetzung des isoelektronischen Titanocen(II)fragmentes mit Pyrazin (3) führt zur Ausbildung des molekularen Quadrates 4, bei dem 3 als Brückenligand fungiert (siehe Abb. 1.1). Bei 115 kommt es jedoch zur Koordination nur eines Pyrazinliganden (3), der im Komplex nicht mehr in der Lage ist, als Brückenligand zu fungieren. Die Koordination nur eines Liganden ist für Vanadocenderivate nicht ungewöhnlich und wurde bereits im Grundlagen- und Ergebnisteil näher erläutert. Für die Koordination von 3 an nur ein Vanadocenium(III)kation muss es jedoch auch andere Gründe geben. Die Koordination des stark elektronendefizienten Vanadocenium(III)kations scheint soviel Elektronendichte aus dem Liganden abzuziehen, dass die Lewisbasizität des zweiten Stickstoffatoms zu weit herab gesetzt wird, um die Koordination eines zweiten Vanadocenium(III)kations zu ermöglichen. Gegensatz begünstigt die Im dazu Rückbindung des Titanocen(II)fragmentes zum Brückenliganden und die damit verbundene Reduktion desselben, eine verbrückende Koordination des Pyrazins in niedervalenten Titanocenkomplexen.

Obwohl die Reaktion nicht zu dem gewünschten Ergebnis, der Darstellung verbrückter Vanadocenkomplexe, führte, ergeben sich doch einige interessante Nutzungsmöglichkeiten dieses Strukturmotivs. Die freie Koordinationsstelle am

Pyrazin scheint ideal zum Aufbau verschiedenster mehrkerniger homo- und heteronuklearer Komplexe.



Abb. 3.46 Komplex **115** als Strukturmotiv zum Aufbau unterschiedlichster homo- oder heterobimetallischer Komplexe mit Pyrazin (3) als Brückenligand.

Dies beinhaltet z. B. den Aufbau Creutz-Taube-Ion ähnlicher Strukturen mit gleichen Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufen (siehe Abb. 2.5). Außerdem bildet 115 ein ideales Strukturmotiv zum Aufbau heterobinuklearer Komplexe. Der begrenzende Faktor hierbei ist sicherlich die geringe Löslichkeit des Vandocenium(III)tetraphenylborats (15) sowie des entstehenden Pyrazinkomplexes **115** selbst in THF. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eduktes können nur Reaktionen mit kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, was wiederum die Isolierung nur geringer Produktmengen nach sich zieht (siehe Kap. 5.3.3). Komplex **115** ist noch schwerer löslich als **15**, so dass eine Verwendung "Buildingblock" limitiert Eine als sehr ist. Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften war also unumgänglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen durch Verwendung des Cp*-Liganden folgen in Kapitel 3.5

Umsetzungen mit 4,4⁻-Bipyridin (34), Chinoxalin (6) und 4-TPT (104)

Die erfolgreiche Isolierung des Pyrazinkomplexes **115** machte weitere Umsetzungen von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) mit aromatischen *N*-Heterocyclen erforderlich. Die Hoffnung bestand, die in Abb. 3.43 gezeigten Reaktionsprodukte der Salzmetathesereaktion ohne Nebenprodukte in kristalliner Form zu isolieren. Zu diesem Zweck wurden 4,4'-Bipyridin (**34**) und Chinoxalin (**6**) zunächst gelöst in THF und jeweils mit einer Lösung von **15** in THF vereinigt. Während sich in der Reaktion mit **34** ein schwer löslicher amorpher grauer Feststoff bildete, dessen Charakterisierung keinerlei Anhaltspunkte auf die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung gab, blieb eine Reaktion mit **6** auch bei erhöhten Temperaturen aus. Der Versuch der Kristallisation des

4,4'-Bipyridinadduktes über einen Reaktionsdiffusionsansatz analog zu dem von **115** misslang ebenfalls. An der Phasengrenze bildete sich sofort ein farbloser voluminöser fraktaler Niederschlag. Auf eine Analyse des Niederschlags wurde aufgrund der fehlenden Farbigkeit der Verbindung und der damit vermuteten Abwesenheit von Vanadium verzichtet.

Der Diffusionsreaktionsansatz bei der Umsetzung mit Chinoxalin führte zu einer Kristallisation des THF-Adduktes **82** des Vanadocenium(III)tetraphenylborats. Hier blieb also eine Reaktion aus. Der annelierte Benzolring des Chinoxalins könnte trotz seines planaren Baus eine sterische Hinderung bewirken, die eine Reaktion mit dem Vanadiumkomplex **15** unmöglich macht. Dies ist in gewissem Sinne erstaunlich, da das isoelektronische Titanocen(II)fragment in Reaktionen mit Chinoxalin durch mehrfache dehydrierende C–C-Kupplung die Bildung der Hexaazatrinaphthylenkomplexe **8** und **9** bewirkt und somit als hochreaktiv angesehen werden kann (siehe Abb. 1.1).

Die Reaktion mit 4-TPT (**104**) war aufgrund der geringen Löslichkeit des *N*-Heterocyclus in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nur über eine Suspension des *N*-Heterocyclus in THF möglich. Nach Vereinigung mit einer THF-Lösung des Vanadocenium(III)tetraphenylborats (**15**) und mehrtägigem Erhitzen auf 60 °C ohne zu rühren, entstand mit der Zeit ein grauer, amorpher Niederschlag neben nicht umgesetztem ungelöstem 4-TPT (**104**), so dass eine Charakterisierung des Feststoffs keinen Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung brachte.

Das Hauptproblem der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Reaktionen ist die schlechte Löslichkeit der Edukte und Produkte. Eine Beeinflussung der Löslichkeitseigenschaften in Metallocenkomplexen ist vor allem durch die Änderung der Substitutionsmuster der Cp-Liganden möglich. Die Verwendung des Cp*-Derivates von **15** sollte eine bessere Löslichkeit der hergestellten Komplexe bewirken, was wiederum ihre Kristallisation positiv beeinflussen kann. In Kapitel 3.5 werden deshalb die Reaktionen der aromatischen *N*-Heterocyclen mit Decamethyl-vanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) eingehend behandelt.



3.4.3 Vergleichende Strukturdiskussion

Abb. 3.47 Strukturformeln der Komplexe 22, 82 und 115.

Die Komplexe **22**, **82** und **115** kristallisieren alle in der Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier lonenpaaren pro Einheitszelle und nahezu identischen Zellparametern. Obwohl bereits bei den jeweiligen Strukturdiskussionen Vergleiche zwischen den angeführten Komplexen gezogen wurden, sollen in diesem Kapitel alle drei Strukturen noch einmal gegenüber gestellt werden. Die Zellparameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

Zellparameter	22	82	115
a [Å]	19.5674(14)	20.988(2)	20.7795(10)
b [Å]	9.8425(5)	9.7275(11)	9.4920(6)
c [Å]	15.7720(9)	15.2056(15)	15.3284(14)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3037.6(3)	3104.4(6)	3023.4(4)

Tab. 3.4 Zellparameter der Verbindungen 22, 82 und 115.

Vor allem anhand der Zellvolumina lassen sich sehr gut die sterischen Ansprüche der verwendeten Liganden vergleichen. So nimmt die C(3)–H-Gruppe des Pyridinkomplexes **22** im Kristall ein um etwa 3.5 Å³ größeres Volumen ein als das freie Stickstoffatom des Pyrazinkomplexes **115**. Da beide Strukturen sich nur in dieser Position unterscheiden, muss deren Zellvolumenunterschied von 14.2 Å³ darauf zurückzuführen sein. Bei vier Ionenpaaren pro Einheitszelle ergibt sich eine Volumendifferenz von etwa 3.5 Å³ pro Ionenpaar.

Das THF-Addukt **82** nimmt mit 3104.4(6) Å³ das größte Zellvolumen ein, obwohl der THF-Ring ein Kohlenstoffatom weniger aufweist als Pyridin (**10**) oder Pyrazin (**3**). Diese Differenz ergibt sich allerdings aus dem Bau der Liganden. Während **3** und **10** planare starre Sechsringe mit einem konjugierten Doppelbindungssystem sind, ist das THF-Molekül als gesättigter Fünfring variabel in seiner Struktur, was durch die fast immer auftretende Fehlordnung des THF im Kristall deutlich wird.

Die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen soll im Folgenden auch anhand struktureller Parameter diskutiert werden. Tab. 3.5 zeigt charakteristische Bindungslängen und -winkel der Komplexe **22**, **82** und **115** im Vergleich.

Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	22	82	115
V(1)–Ct(1)	1.94	1.95	1.94
V(1)–Ct(2)	1.94	1.95	1.95
V(1)–N(1)	2.1389(18)	-	2.135(3)
V(1)–O(1)	_	2.0838(18)	-
B–C (Ø)	1.656	1.661	1.709
Ct(1)-V(1)-Ct(2)	143.1	142.0	142.6

 Tab. 3.5 Charakteristische Bindungslängen und -winkel der Verbindungen 22, 82 und 115.

Die strukturellen Parameter sind Komplexen vor allem in den mit *N*-heterocyclischen Liganden (22 und 115) nahezu identisch. Die V–N-Bindungslängen weisen nur unsignifikante Abweichungen auf und auch die V-Ct-Abstände sowie die Ct-V-Ct-Winkel sind so gut wie identisch. Die in Komplex 82 vorliegende V–O-Bindung ist signifikant kürzer als die V–N-Bindungen der Komplexe 22 und 115, was für eine M–O-Bindung allerdings auch zu erwarten war.

Die B–C-Bindungslängen des Tetraphenylboratanions weisen im Pyrazinkomplex **115** eine signifikante Verlängerung im Vergleich zu den anderen beiden Strukturen auf. Bei allen drei Komplexen ist deutlich die mehr oder weniger verzerrte tetraedrische Geometrie der Phenylsubstituenten am Boratom zu erkennen.

3.5 Umsetzungen von Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32)

Zur Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften von Metallocenkomplexen hat sich vor allem die Substitution der Wasserstoffatome des Cp-Liganden durch Kohlenwasserstoffreste wie z. B. Methylgruppen bewährt. Die Verwendung von Decamethylvanadocen(II) (24) ermöglichte bereits die Kristallisation zweier dinuklearer Vanadium(II)komplexe, welche mit Vanadocen(II) (14) nicht kristallisiert werden konnten. Die guten Löslichkeitseigenschaften des Decamethylvanadocenium(III)kations gepaart mit denen des Tetraphenylboratanions machen 32 zu einer idealen Ausgangsverbindung für die Reaktionen mit aromatischen N-Heterocyclen. Im diesem Kapitel soll das Reaktionsverhalten terminaler, verbrückender und chelatisierender aromatischer N-Heterocyclen gegenüber Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32) näher beleuchtet werden. Decamethylvanadocen(II) (24) weist genauso wie Vanadocen(II) (14) für die Oxidation von V(III) zu V(IV) ein positives Potential auf, wodurch eine Reduktion des N-heterocyclischen Liganden in Reaktionen mit 32 nicht stattfinden kann. Die Reaktivität der oxidierten Spezies beruht also auch hier hauptsächlich auf dem Säure-Base-Verhalten des Vanadium(III)komplexes, der aufgrund seiner Elektronendefizienz als starke Lewissäure auftritt. Mit ihren Methylgruppen fungieren die Cp*-Liganden zwar in gewisser Weise als Elektronendonatoren, die den Elektronenmangel etwas abfangen, doch wird die Reaktivität des Kations dadurch nicht zu allzu sehr verringert. Der größere sterische Anspruch der Cp*-Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Cp könnte aber möglicherweise Reaktionen mit sperrigeren Liganden verhindern.

3.5.1 Umsetzungen mit chelatisierenden aromatischen *N*-Heterocyclen

Da bei der Umsetzung von 2,2'-Bipyridin (23) mit Decamethylvanadocen(II) (24) vermutlich aus sterischen Gründen keine Reaktion zustande kam, wurde auf eine Überprüfung mit 32 verzichtet, da die noch enger zusammen stehenden Cp*-Liganden eine Reaktion höchstwahrscheinlich verhindert hätten.

Die Reaktion von **32** mit HATNMe₆ (**89**) in THF unter Erhitzung auf 60 °C ohne zu rühren, führte zu einem amorphen Produkt/Edukt-Gemisch, dass keine eindeutige Charakterisierung des entstandenen Komplexes zuließ. Das Hauptproblem war dabei die schlechte Löslichkeit des HATNMe₆-Liganden (**89**) in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, so dass durch die Anwesenheit des Liganden als amorpher Feststoff eine Kristallisation des Produktes verhindert wurde. Für Reaktionen zweier Lösungen waren die Konzentrationen des gelösten Liganden zu gering, als dass eine Kristall- geschweige denn Feststoffbildung beobachtet werden konnte.

Die Umsetzung von **32** mit 2-TPT (**72**) führte wie bei den anderen Umsetzungen mit diesem Liganden zur Bildung einer blauen Reaktionslösung, aus der ein mikrokristalliner, kupferglänzender Feststoff ausfiel, der aufgrund seiner geringen Menge nicht zur Charakterisierung ausreichte. Auch die Analyse der Reaktionslösung brachte keinen Aufschluss über die stattgefundene Reaktion.

3.5.2 Umsetzungen mit terminalen und verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen

Die Umsetzung dieser *N*-Heterocyclen sollte zunächst einen Vergleich zu den mit Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) hergestellten Pyridin- (**22**) und Pyrazinkomplexen (**115**) geben. Außerdem sollten weitere Erkenntnisse zum Reaktionsverhalten der *N*-Heterocyclen gegenüber Vanadocenium(III)derivaten gewonnen werden, die aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften des Vanadocenium(III)tetraphenylborats (**15**), beispielsweise in der Reaktion mit 4,4'-Bipyridin (**34**), nicht erhalten werden konnten.

Synthese und Charakterisierung von [Cp*₂V(Py)][BPh₄] (116)

Durch Hinzufügen von 2.3 Äguivalenten Pyridin (10, Py) zu einer Suspension von Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32) in THF und Erhitzen der Reaktionslösung für mehrere Tage auf 60 °C, ohne diese zu rühren, kommt es mit der Zeit zu einer Farbänderung von braun zu grün und nicht gelöstes 32 geht langsam in Lösung. Nach Abtrennen des restlichen Feststoffs wurde die Lösung mit der gleichen Menge n-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich mit der Zeit Kristalle in Form von grünen Plättchen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung der Kristallstruktur Pyridins ergab eine einfache Koordination des (10) an das Decamethylvanadocenium(III)kation zum Salz 116. Es konnte in 48% Ausbeute bezogen auf 32 isoliert werden.



Abb. 3.48 Darstellung von Komplex 116 durch Reaktion von 32 mit Pyridin (10) in THF.

Auffällig ist die gute Löslichkeit des Komplexes. Während das Derivat mit unsubstituierten Cp-Liganden **22** bereits aus THF auskristallisierte, ist die Löslichkeit von **116** sogar besser als die der Ausgangsverbindung **32** in THF. Erst durch Zugabe von *n*-Hexan fand eine Kristallisation statt.

Das Salz **116** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Ionenpaaren in der Einheitszelle. Die Molekülstruktur von **116** im Kristall ist in Abb. 3.49 gezeigt.

Die V–N-Bindung ist trotz des höheren sterischen Anspruchs der Cp*-Liganden mit 2.1261(11) Å signifikant kürzer als im nicht methylierten Pyridinkomplex **22** (2.1389(18) Å). Der Ct–V–Ct-Winkel ist dagegen mit 147.7° deutlich größer als in **22**, was eine Folge der Sperrigkeit der Cp*-Liganden ist. Die beiden Pentamethylcyclopentadienylliganden nehmen eine gestaffelte Konformation ein, wobei die sich am nächsten stehenden Methylgruppen C(12) und C(23) eine

Abknickung β (Definition: siehe Abb. 3.34) von 10.6° und 11.7° aus den Ringebenen erfahren. Aus diesem Grund sind die V–Ct-Abstände mit 1.98 Å etwas größer als in den Vanadocenium(III)komplexen, wo sie bei durchschnittlich 1.94 Å lagen.



Abb. 3.49 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **116** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.1261(11), N(1)–C(1) 1.3448(18), C(1)–C(2) 1.3839(19), C(2)–C(3) 1.385(2), C(3)–C(4) 1.377(2), C(4)–C(5) 1.3832(19), C(5)–N(1) 1.3476(18), B(1)–C(26) 1.6536(19), B(1)–C(32) 1.647(2), B(1)–C(38) 1.6494(19), B(1)–C(44) 1.6516(19), V(1)–Ct(1) 1.98, V(1)–Ct(2) 1.98, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 147.7, Ct(1) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)-C(20).

Das CI-Massenspektrum von **116** zeigt bei m/z = 400.3 deutlich das Molekülkation mit einer Intensität von 68%, was durch eine hoch aufgelöste Masse bestätigt wurde. Des Weiteren sind das Decamethylvanadocenium(III)kation als Basispeak und das protonierte Pyridin (**10**) als charakteristische Fragmente des Molekülions zu erkennen.

Komplex **116** schmilzt unter Zersetzung bei 217-219 °C ähnlich dem nichtmethylierten Analogon **22** (210-212 °C). Infrarotspektrum und Elementaranalyse vervollständigen die Charakterisierung.

Da ein analoger Decamethyltitanocenkomplex mit Pyridin (**10**) bisher nicht bekannt ist, ist kein direkter Vergleich zur Titanchemie möglich. Allerdings veröffentlichten *Chirik et al.* 2007 den ähnlichen Komplex **117**, in dem 4-*N*,*N*-Dimethylaminopyridin (**118**) an ein hoch substituiertes Titanocen(II)fragment koordiniert (siehe Abb. 3.50).^[129]



Abb. 3.50 Von *Chirik et al.* veröffentlichter Titanocen(II)komplex **117** mit koordiniertem 4-*N*,*N*-Dimethylaminopyridin (**118**).^[129]

Die Ti–N-Bindung in diesem Komplex ist mit 2.2437(11) Å weitaus länger als die V–N-Bindung in Komplex **116**, doch aufgrund der Aminogruppe und der differenten Substitution der Cp-Ringe sind die Strukturen nicht direkt miteinander vergleichbar. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der Cp-Liganden des Titankomplexes **117** ist allerdings genauso wie beim Vanadiumkomplex **116** nur die Koordination eines Pyridinliganden (**10**) möglich. Es sind also sehr sperrige Cp-Liganden am Titan notwendig, um die zweifache Koordination der Pyridinliganden (**10**) zu verhindern. Beim Vanadium reichen jedoch bereits unsubstituierte Cp-Liganden aus, die Koordinationssphäre so weit zu verkleinern, dass nur eine einfache Koordination von aromatischen *N*-heterocyclischen Liganden zustande kommt.

Synthese und Charakterisierung von [Cp*₂V(Pz)][BPh₄] (119)

Die Reaktion von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) mit Pyrazin (**3**, Pz) ergab Komplex **115**, der sich hervorragend als Baustein zum Aufbau heterodinuklearer Komplexe eignen würde. Der limitierende Faktor hierbei ist allerdings die geringe Löslichkeit des Eduktes **15**, aufgrund dessen nur die Herstellung kleiner Mengen des Produktes möglich ist, sowie die schlechte Löslichkeit des Produktes **115** selber, welche die Weiterverwendung unmöglich macht.



Abb. 3.51 Reaktion von 32 mit Pyrazin (3) zu Komplex 119 mit terminal koordiniertem Liganden 3.

Durch Verwendung des permethylierten Vanadocenium(III)tetraphenylborats (32) konnten diese Probleme weitgehend umgangen werden. Die Vereinigung von 32 und Pyrazin (3) in THF sowie Erhitzen der Reaktionssuspension für zwei Wochen auf 60 °C ohne zu rühren, ergab die Bildung einer grünen Reaktionslösung. Das Produkt ist auch hier besser in THF löslich als 32. Die Lösung wurde von noch gering vorhandenen Mengen Feststoff abfiltriert und anschließend mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich Kristalle des Produktes in Form von gelb-braunen Platten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser Kristalle ergab den zu Komplex 115 analogen Komplex 119, in dem die zweite N-Koordinationsstelle ebenfalls durch die Koordination des kationischen Decamethylvanadocen(III)komplexes deaktiviert ist (siehe Kap. 3.4.2). Er konnte in 32% Ausbeute isoliert werden. Das ist zwar formal gesehen weniger als bei 115, doch aufgrund der guten Löslichkeit von Edukten und Produkt ist die Herstellung weitaus größerer Mengen der Verbindung möglich (siehe Kap. 5.3.3). Zudem gibt es noch Optimierungspotential, vor allem die verwendeten Lösungsmittelmengen betreffend. Die Molekülstruktur von 119 im Kristall ist in Abb. 3.52 gezeigt. Komplex **119** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Ionenpaaren sowie vier fehlgeordneten Molekülen n-Hexan pro Einheitszelle. Dabei existieren zwei unabhängige lonenpaare inklusive einem fehlgeordneten Molekül n-Hexan in der asymmetrischen Einheit.

Die V–N-Bindungen in Komplex **119** sind mit 2.145(3) Å und 2.158(2) Å nur unwesentlich länger als im analogen Vanadocenium(III)komplex **115** (2.135(3) Å), jedoch signifikant länger als im Pyridinkomplex **116** des permethylierten Vanadocenium(III)kations (2.1261(11) Å). Die V–Ct-Abstände befinden sich mit 1.98 Å im Bereich vergleichbarer Verbindungen. In dem *bent*-Komplex nehmen die Cp*-Liganden wieder eine gestaffelte Konformation ein, wobei die sich am nächsten stehenden Methylgruppen benachbarter Cp*-Liganden im Schnitt eine etwas größere Abknickung β von der Cp-Ringebene erfahren als im Pyridinkomplex **116**. Während die Winkel im Kation von **116** bei 10.6° und 11.7° lagen, schließen die Methylgruppen im Kation von **119** etwas größere Winkel von 12.1° (C14), 12. 9° (C20), 12.2° (C36) und 11.5° (C48) ein.



Abb. 3.52 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **119** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt, nur eines von zwei unabhängigen Ionenpaaren abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.145(3), N(1)–C(1) 1.358(4), C(1)–C(2) 1.388(5), C(2)–N(2) 1.324(4), N(2)–C(3) 1.333(4), C(3)–C(4) 1.401(5), C(4)–N(1) 1.338(4), V(1)–Ct(1) 1.98, V(1)–Ct(2) 1.99, B(1)–C(49) 1.658(4), B(1)–C(55) 1.654(5), B(1)–C(61) 1.653(5), B(1)–C(67) 1.648(5), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 147.7, Ct(1) = Schwerpunkt C(5)-C(9), Ct(2) = Schwerpunkt C(15)-C(19).

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung durch chemische lonisation zeigte mit m/z = 399.1 das Molekülkation von **119** unter Verlust zweier Protonen. Ob es dabei zur Bildung des Bisfulven- (**A**) oder des *ansa*-Metallocenkomplexes (**B**) kommt, wie in Abb. 3.53 aufgezeigt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Als Fragment wurde eindeutig Cp*₂V⁺ identifiziert. Im hoch aufgelösten CI-Massenspektrum konnte die Molekülmasse des Kations allerdings eindeutig nachgewiesen werden.

Massenspektrometrische Untersuchungen von **119** mit Hilfe des Elektronensprayionisationverfahrens (ESI) zeigten bei m/z = 385.2 das

Molekülkation unter Verlust einer CH₂-Gruppe sowie zweier Protonen als Basispeak.



Abb. 3.53 Mögliche Reaktionsprodukte des Kations von **119** im CI-Massenspektrum mit *iso*-Butan bei Verlust von Wasserstoff. **A**: Bisfulvenkomplex, **B**: *ansa*-Metallocenkomplex.

Das Salz **119** schmilzt bei 211-212 °C unter Zersetzung und liegt damit im gleichen Bereich wie die anderen bisher diskutierten Vanadium(III)salze. Des Weiteren konnten ein Infrarotspektrum und eine Elementaranalyse des Salzes angefertigt werden. Das von dieser Verbindung erhaltene ESR-Spektrum, wird in Kapitel 3.8 diskutiert.

Die Eignung von **119** als Synthesebaustein zum Aufbau heterodinuklearer Komplexe (siehe Kap. 3.4.2) ist aufgrund seiner guten Löslichkeit in THF prinzipiell gegeben. Doch nach der Kristallisation aus THF mit Hilfe von *n*-Hexan, ist es ungleich schwerer, die Kristalle wieder zu lösen. Daher empfiehlt sich eine *in-situ* Umsetzung der THF-Lösung von **119** mit der gewünschten Komponente. Untersuchungen zu dieser Thematik sind allerdings nicht mehr Teil dieser Arbeit.

Ein Blick auf vergleichbare Reaktionen des Periodennachbarn Titan zeigen die drastischen Reaktivitätsunterschiede der isoelektronischen Titanocen(II)- und Vanadocenium(III)komplexe. Während mit Decamethylvanadocenium(III)kationen keine verbrückende Koordination von Pyrazin (3) möglich ist, reagiert die Titanocenquelle 2 mit dem *N*-Heterocyclus in einer radikalinduzierten C–C-Kupplungsreaktion unter Bildung des Hexaazatriphenylenderivatkomplexes 5

mit zentralem Cyclohexanring (siehe Abb. 1.1). Dabei koordinieren die Decamethyltitanoceneinheiten an die drei neu entstandenen Chelatpositionen des Liganden.

Die Umsetzungen von Pyrazin (3) und Pyridin (10) mit Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32) verliefen vollkommen analog zu den Reaktionen mit Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15). Die prinzipielle Koordination von N-Heterocyclen an Vanadocenium(III)kationen ist damit bewiesen. Ob allerdings auch die Darstellung mehrkerniger Komplexe mit verbrückenden *N*-heterocyclischen Liganden möglich ist, in denen die koordinierenden Stickstoffatome räumlich weiter voneinander entfernt sind, soll in den folgenden Kapiteln geklärt werden.

Synthese und Charakterisierung von [(Cp_2^V)₂(μ_2 -4,4[']-bipy)][BPh₄]₂ (120)

Eine der einfachsten Erweiterungen des Bisazinligandsystems stellt in diesem Zusammenhang das 4,4'-Bipyridin (**34**, 4,4'-bipy) dar. Die Umsetzung mit Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) ergab einen nicht zu charakterisierenden, schwer löslichen amorphen Feststoff. Die Verwendung des permethylierten Vanadocenium(III)kations führte auch hier zur Kristallisation der entstandenen Verbindung.

Die äquimolare Umsetzung von **32** mit 4,4'-Bipyridin (**34**) in THF bei 60 °C ergab innerhalb von drei Tagen eine grüne Reaktionslösung. Auch hier zeigte der Komplex mit koordiniertem *N*-Heterocyclus bessere Löslichkeitseigenschaften als das freie Salz **32**. Die Lösung wurde zur Entfernung etwaiger, die Kristallisation störender Rückstände filtriert und mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet.

An der Phasengrenze bildeten sich mit der Zeit Kristalle in Form von grün-braunen Blöcken. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte die Koordination zweier Decamethylvanadocenium(III)kationen an die beiden Stickstoffatome des 4,4'-Bipyridins (**34**). Damit konnte erstmals ein binuklearer *N*-heterocyclisch verbrückter Vanadocenium(III)komplex (**120**) mit einer Ausbeute von 51% bezogen auf **32** hergestellt werden. Die Struktur von **120** im Kristall ist in Abb. 3.56 gezeigt.



Abb. 3.54 Darstellung des zweikernigen Decamethylvanadocenium(III)komplexes 120 ausgehend von 32 und 4,4⁻-Bipyridin (34).

Komplex **120** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier lonenpaaren sowie 16 fehlgeordneten Molekülen THF pro Einheitszelle. In der asymmetrischen Einheit existiert ein halbes Molekülkation sowie ein Anion, ein ganzes und zwei halbe fehlgeordnete THF-Moleküle.

Die V–N-Bindungslänge liegt mit 2.142(2) Å im gleichen Bereich bereits diskutierter, vergleichbarer Komplexe. Auch die V–Ct-Abstände weisen mit 1.99 Å keine ungewöhnliche Länge auf.



Abb. 3.55 Reduktion des 4,4'-Bipyridins (34) unter Ausbildung eines chinoiden Bindungssystems.

Der verbrückende 4,4'-Bipyridinligand (**34**) wird durch die beiden koordinierten Vanadium(III)zentren nicht reduziert. Dies lässt sich zum einen anhand der C(3)-C(3)'-Bindungslänge nachweisen, die mit 1.495(5) Å nur unsignifikant länger ist, als im freien 4,4'-Bipyridin (1.489(2) Å).^[85] Bei einer Reduktion des Liganden käme es aufgrund der Ausbildung eines chinoiden Bindungssystems zu einer Verkürzung der Bindung (siehe Abb. 3.55).



Abb. 3.56 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **120** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.142(2), N(1)–C(1) 1.360(3), C(1)–C(2) 1.389(3), C(2)–C(3) 1.394(4), C(3)–C(4) 1.403(3), C(4)–C(5) 1.382(4), C(5)–N(1) 1.351(3), C(3)–C(3) 1.495(5), V(1)–Ct(1) 1.99, V(1)–Ct(2) 1.99, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 147.5, B(1)–C(26) 1.656(4), B(1)–C(32) 1.655(4), B(1)–C(38) 1.662(4), B(1)–C(44) 1.664(4), Ct(1) = Schwerpunkt C(6)-C(10), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)-C(20). Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x+1, y, -z+¹/₂.

Zum anderen sind die beiden Pyridylringe im Komplex um 32.1° gegeneinander verdreht, was ebenfalls gegen die reduzierte chinoide Form spricht, in der beide Ringe coplanar wären. Eine Deaktivierung der zweiten *N*-Koordinationsstelle wie in den Pyrazinkomplexen **115** und **119** ist hier nicht zu beobachten, da sich die beiden koordinierenden Stickstoffatome in zwei separaten Pyridylringen befinden und dadurch für eine Beeinflussung zu weit auseinander liegen. Komplex **120** lässt sich aus dieser Sicht sehr gut mit seinem neutralen, aber isoelektronischen Titananalogon **121** vergleichen, welches *Susanne Kraft* in ihrer Doktorarbeit vorgestellt hat (siehe Abb. 3.57).^[85]



Abb. 3.57 Von *Susanne Kraft* dargestellter binuklearer Decamethyltitanocen(II)komplex **121** mit 4,4'-Bipyridin (**34**) als verbrückendem Liganden.

Die C–C-Bindung erfährt in **121** eine deutliche Verkürzung auf 1.392(7) Å. Da beide Pyridylringe coplanar sind, kann bei dem Komplex von einer Reduktion des Liganden durch die beiden Titanoceneinheiten ausgegangen werden. Aufgrund dessen sind die Ti–N-Bindungen mit 2.082(3) Å sogar kürzer als die äquivalenten V–N-Bindungen (2.142(2) Å) in Komplex **120**. In nicht reduzierten Titankomplexen mit *N*-Heterocyclen liegen die Ti–N-Bindungen dagegen bei ungefähr 2.28 Å.^[130] Auch hier zeigen sich wieder die enormen Unterschiede des Redoxpotentials zur isolektronischen Vanadocenkomponente.

Die Cp*-Liganden in **121** nehmen eine gestaffelte Position ein, wobei die beiden räumlich sich am nächsten stehenden Methylgruppen benachbarter Pentamethylcyclopentadienylliganden Abwinkelungen β von 12.2° (C(12)) und 12.8° (C(22)) erfahren.

Das CI-Massenspektrum zeigt als Basispeak bei m/z = 839.7 das einfach geladene Molekülkation mit einem aggregierten C₃H₆-Fragment, welches wahrscheinlich aus dem Reaktandgas *iso*-Butan stammt. Im hoch aufgelösten CI-Massenspektrum konnte das zweifach geladene Molekülkation nachgewiesen werden.

Der Zersetzungspunkt dieser zweikernigen Vanadiumverbindung liegt mit 258-260 °C merklich höher als in den vergleichbaren einkernigen Komplexen **116** (217-219 °C) und **119** (211-213 °C).

Des Weiteren konnten ein Infrarotspektrum und eine Elementaranalyse der Verbindung erhalten werden. Die Elementaranalyse deutet auf den Verlust von ca. zwei kristallgebundenen THF-Molekülen pro Ionenpaar nach Trocknung der Kristalle im Vakuum hin.

Auch diese Verbindung weist nach der Kristallisation aus THF und *n*-Hexan eine deutlich schlechtere Löslichkeit in THF auf als vorher. Deshalb konnte von ihr nur durch starke Modulation ein ESR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Die Aufnahme eines Niedrigtemperaturspektrums schlug jedoch fehl. Wie bereits erwähnt, findet die Diskussion der ESR-Spektren in einem separaten Kapitel statt.

Synthese und Charakterisierung von $[(Cp_2^*V)_2(\mu_2-Py_2C_2)][BPh_4]_2$ (122)

Die Verwendung des Vanadacyclopropens **98**, bestehend aus Vanadocen(II) (**14**) und Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**, C₂Py₂), als Synthesebaustein zum Aufbau mehrkerniger heteronuklearer Komplexe wurde bereits in Kapitel 3.2.3 angedacht. Dieser Komplex eignet sich jedoch auch zum Aufbau mehrkerniger Vanadocenderivate mit Vanadiumzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen, die als Creutz-Taube-Ion ähnliche Moleküle aufgefasst werden können (siehe Abb. 2.5).



Abb. 3.58 Darstellung des zweikernigen Vanadium(III)komplexes 122 aus 98 und 32. Die vermutete Bildung des dreikernigen gemischtvalenten Vanadium(II/III)komplexes 123 wurde nicht beobachtet.
Vor allem die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, mit möglichen Elektronentransfers zwischen den Vanadiumzentren über den Brückenliganden, wären von starkem Interesse. Die Umsetzung mit Decamethylvanadocenium(III)-tetraphenylborat (**32**) sollte die Bildung des dreikernigen Komplexes **123** ergeben, der zwei Vanadium(III)zentren und ein Vanadium(II)zentrum enthält (siehe Abb. 3.58). Die in vorangegangenen Kapiteln erörterten unterschiedlichen Reaktivitäten der oxidierten und nicht oxidierten Vanadocenspezies gegenüber der Acetylenbrücke (V(II), nicht V(III)) bzw. den Pyridylstickstoffen (V(III), nicht V(II)) sollten diese Reaktion begünstigen.

Zunächst wurde Komplex 98 in-situ aus Vanadocen(II) (14) und Bis(4-pyridyl)acetylen (68) als Lösung in THF bei Raumtemperatur hergestellt. Die Zugabe von zwei Äquivalenten Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32) in der gleichen Menge THF und anschließendes Erhitzen auf 60 °C über einen Zeitraum von 14 Tagen, ohne die Lösung zu rühren, führte zur Bildung von Kristallen in Form von langen, braunen Nadeln. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab ein unerwartetes Ergebnis. Eine Koordination der Decamethylvanadocenium(III)kationen an die Pyridylstickstoffe ist zu beobachten, doch im Zuge dessen kommt es zur Abspaltung des Vanadocens(II) (14) aus 98 unter Rückbildung der C-C-Dreifachbindung. Die Molekülstruktur des gebildeten binuklearen homovalenten Decamethylvanadocenium(III)komplexes 122 ist in Abb. 3.59 gezeigt.



Abb. 3.59 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **122** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.1311(13), N(1)–C(1) 1.3468(19), C(1)–C(2) 1.378(2), C(2)–C(3) 1.399(2), C(3)–C(4) 1.403(2), C(3)–C(6) 1.432(2), C(4)–C(5) 1.378(2), C(5)–N(1) 1.350(2), C(6)–C(6) 1.197(3), V(1)–Ct(1) 1.99, V(1)–Ct(2) 1.99, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 148.1, B(1)–C(27) 1.648(2), B(1)–C(33) 1.6564(19), B(1)–C(39) 1.651(2), B(1)–C(45) 1.638(2), Ct(1) = Schwerpunkt C(7)-C(11), Ct(2) = Schwerpunkt C(17)-C(21). Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x, -y+2, -z.

Die Koordination der Vanadocenium(III)kationen scheint eine Deaktivierung der C=C-Bindung zu bewirken, so dass ein Wechsel des Koordinationsmodus im Komplexierungsverhalten des Bis(4-pyridyl)acetylenliganden (**68**) gegenüber unterschiedlich oxidierten Vanadocenderivaten beobachtet werden kann.

Komplex **122** konnte in 42%iger Ausbeute isoliert werden und ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Ionenpaaren pro Einheitszelle. In der asymmetrischen Einheit existieren ein halbes Molekülkation sowie ein Gegenion.

Die V–N-Bindung liegt mit 2.1311(13) Å im gleichen Bereich wie alle bisher diskutierten Decamethylvanadocenium(III)komplexe mit *N*-Heterocyclen. Im Brückenliganden liegen beide Pyridylringe zwar völlig planar vor, der Ligand wird jedoch wie 4,4'-Bipyridinkomplex **120** nicht durch die Metalloceneinheiten reduziert. Bei einer Reduktion müsste es nach theoretischen Berechnungen von Geoffroy et al. aufgrund des dann entstehenden chinoiden Bindungssystems zu einer Verkürzung der C(3)–C(6)-Bindung sowie zu einer Verlängerung der C(6)–C(6)'-Dreifachbindung kommen,^[89] die allerdings mit 1.432(2) Å und 1.197(3) Å fast die gleichen Werte wie der freie Ligand 68^a aufweisen (1.434(3) Å und 1.188(5) Å).^[131] Beim 4,4'-Bipyridinkomplex **120** sowie dem freien 4,4'-Bipyridin (**34**) tritt zwar eine deutliche Verdrillung der Pyridylringe gegeneinander auf, dies ist jedoch Folge der gegenseitigen Behinderung der ortho zur verknüpfenden C-C-Brücke stehenden Wasserstoffatome beider Pyridylringe. Durch den Acetylenspacer ist die freie Drehbarkeit der Pyridylringe im Bis(4-pyridyl)acetylen (68) gegeben, so dass sich das Molekül im Kristall in die platzsparende planare Vorzugskonformation begeben kann, wie es auch in Komplex 122 der Fall ist.

Die V–Ct-Abstände befinden sich mit 1.99 Å im gewohnten Bereich, wobei die Cp*-Liganden eine fast ekliptische Konformation einnehmen. Dadurch sind die C(15)- und C(25)- bzw. die C(16)- und C(26)-Methylgruppen jeweils nahezu gleich weit voneinander entfernt (3.23 Å bzw. 3.34 Å), wodurch die β -Winkel aller vier Methylgruppen bestimmt wurden auf 8.7° (C(15)), 10.1° (C(25)), 11.9° (C(16)) und 9.7° (C(26)).

^a Als Co-Kristallisat mit 3,6-Dihydroxy-1,4-benzochinon (**124**).

Die direkte Darstellung des Komplexes **122**, durch Vermischung von **32** und Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**) in THF unter den gleichen Reaktionsbedingungen, führte ebenfalls zur Bildung brauner Nadeln identischer Zusammensetzung (siehe Abb. 3.60). Allerdings waren die Ausbeuten mit 6% deutlich schlechter und die Kristalle so klein, dass gerade noch die Gitterkonstanten bestimmt werden konnten. Es ist also eindeutig die Herstellung über den Umweg des Acetylenkomplexes **98** zu präferieren.



Abb. 3.60 Darstellung von 122 durch Reaktion von 32 mit Bis(4-pyridyl)acetylen (68).

Das CI-Massenspektrum von **122** zeigt das einfach geladene Molekülkation mit aggregiertem CH₄ und Wasserstoff aus der *iso*-Butan Fragmentierung sowie das Vanadocenium(III)kation, einfach protoniertes Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**), den kationischen Cp*-Liganden sowie mehrere Fragmente des Tetraphenylboratanions. Ein hoch aufgelöstes Massenspektrum des zweifach geladenen Kations konnte trotz Nachweis im normalen CI-Massenspektrum nicht erhalten werden. Vermutlich bewirkt die Zugabe des für diese Messungen notwendigen Standards eine Zersetzung des Komplexes.

Das Infrarotspektrum zeigt, wie schon im freien Liganden, aufgrund der Symmetrie des Komplexes, keine charakteristischen Banden für die C≡C-Streckschwingung. Auch hier bestätigt sich die vollkommene Rückbildung der in Komplex **98** noch

koordinierten C–C-Dreifachbindung, die dort aufgrund der Komplexierung noch drei Banden zwischen 1782 cm⁻¹ und 1744 cm⁻¹ aufwies.

Der Zersetzungspunkt von **122** liegt mit 265-267 °C etwas höher, aber immer noch im Bereich des vergleichbaren 4,4'-Bipyridinkomplexes **120**.

Ein ESR-Spektrum der Verbindung konnte aufgrund der geringen Löslichkeit von **122** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nicht angefertigt werden.

Synthese, Charakterisierung und Vergleich von $[(Cp_2^V)_3(\mu_3-4-TPT)][BPh_4]_3$ (125) und $[Cp_2^Ti(4-TPT)]$ (126)

Die letzten beiden Kapitel haben gezeigt, dass die Bildung zweikerniger Vanadocenium(III)komplexe mit verbrückenden aromatischen N-heterocyclischen Liganden möglich ist. Die Nutzung dieser Liganden zum Aufbau molekularer Quadrate, wie es in der Titanocenchemie der Fall ist, konnte bisher nicht beobachtet werden, da aufgrund der kleineren Koordinationssphäre der Vanadocenderivate nur die Komplexierung eines *N*-Heterocyclus pro Vanadiumzentrum möglich ist. Um die Zahl der Metallzentren im Komplex zu erhöhen, sind also aromatische N-heterocyclische Liganden mit mehr als zwei terminalen Pvridylringen notwendig. Eine solche Verbindung ist das 1,3,5-Tris(4-pyridyl)-2,4,6-triazin (**104**, 4-TPT), welches relativ leicht durch Trimerisierung von 4-Cyanopyridin (**127**) herzustellen ist (siehe Abb. 3.61).^[132]



Abb. 3.61 Darstellung von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)-2,4,6-triazin (**104**, 4-TPT) durch Trimerisierung von 4-Cyanopyridin (**127**).

Es weist drei Pyridylringe auf, die in *para*-Position über das konjugierte Doppelbindungssystem des zentralen 1,3,5-Triazinrings miteinander verbrückt sind. 4-TPT (**104**) ist schwer löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.



Abb. 3.62 Darstellung des dreikernigen Decamethylvanadocenium(III)komplexes **125** durch Reaktion von **32** mit 4-TPT (**104**).

Da sich 4-TPT (**104**) in THF zumindest in geringem Maße löst, wurde der Ligand in einer heterogenen Reaktion mit drei Äquivalenten **32** in diesem Lösungsmittel umgesetzt. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde die Reaktionslösung für zwei Wochen auf 60 °C erhitzt, wobei auf das Rühren der Lösung verzichtet wurde. Ähnlich den zuvor diskutierten Decamethylvanadocenium(III)komplexen mit *N*-heterocyclischen Liganden ist auch hier der entstandene Komplex deutlich

besser löslich als die Edukte. Mit der Zeit wechselte die zu Anfang braune Reaktionslösung ihre Farbe zu grün. Insgesamt kam es zu keinem vollständigen Umsatz der Edukte, da noch restliches, nicht umgesetztes 4-TPT (**104**) zuvor durch Filtration entfernt werden musste. Die dann klare grüne Lösung wurde anschließend mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich grün-gelbe Kristalle, die zur Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall allerdings nur mäßig geeignet waren. Trotzdem konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung angefertigt werden.



Abb. 3.63 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **125a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Eine vergleichende Diskussion von Bindungslängen und -winkeln ist aufgrund großer Standardfehler nicht sinnvoll.

Sie ergab die Koordination der Decamethylvanadocenium(III)kationen an die Stickstoffatome der drei Pyridylringe des 4-TPT (**104**). So konnte die Bildung des ersten dreikernigen Vanadocenium(III)komplexes **125** mit einem *N*-heterocyclischen Liganden in 11% Ausbeute nachgewiesen werden. Auch hier sind alle Pyridylstickstoffatome mit Decamethylvanadocenium(III)kationen komplexiert, da die *N*-Koordinationsstellen für eine Deaktivierung wie in den Pyrazinkomplexen **115** und **119** zu weit auseinander liegen. Die Molekülstruktur von **125a** im Kristall ist in Abb. 3.63 gezeigt.

Komplex **125a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülkationen, deren Gegenionen und 20 Molekülen THF in der Einheitszelle. Die geringe Qualität des erhaltenen Datensatzes schließt jegliche Diskussion von Bindungslängen und -winkeln aufgrund hoher Standardfehler aus. Die Strukturanalyse ist in diesem Fall als Bildungsnachweis des dreikernigen Komplexes **125a** anzusehen.

Interessant ist allerdings die Anordnung der Tetraphenylboratanionen im Kristall. Sie befinden sich in den Lücken, die zwei benachbarte Pyridyleinheiten des 4-TPT (**104**) aufspannen. Die Borzentren der Anionen liegen alle versetzt zu einer Seite der Ebene, welche die drei Vanadiumatome aufspannen. Ihr Abstand zur Ebene liegt zwischen 1.48 Å und 1.94 Å.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei einer Temperatur von 250-252 °C, was im Bereich vergleichbarer Decamethylvanadocenium(III)komplexe mit *N*-heterocyclischen Liganden liegt. Des Weiteren konnte ein Infrarotspektrum der Verbindung erhalten werden.

Das entscheidende Problem bei der Kristallisation war sicherlich die Verwendung von THF als Lösungsmittel. Es ist im Kristall zumeist fehlgeordnet, aufgrund der Beweglichkeit seines gesättigten Fünfringes. Da es deshalb oft der Fall ist, dass THF aus dem Kristall entweicht, werden die Lücken im Kristallgitter größer und dadurch aber auch der Spielraum der verbliebenen Komponenten. Dies erhöht wiederum den Standardfehler. Beim Einbau von 20 Molekülen THF pro Einheitszelle sind die Auswirkungen auf die Qualität der Kristallstruktur dementsprechend groß. Aus diesem Grund musste ein Ersatzlösungsmittel ungefähr die gefunden werden, das gleiche oder bessere Polarität (Dielektrizitätskonstante ϵ) als THF ($\epsilon = 7.4$)^[133] aufweist, nicht als starker Konkurrenzligand auftritt und zudem fester im Kristall gebunden wird. Als Alternative bot sich 1,2-Difluorbenzol an, welches bereits von *Bouwkamp* erfolgreich zur Kristallisation des unsolvatisierten Decamethylvanadocenium(III)-tetraphenylborats (**32**) eingesetzt wurde.^[48, 49] Es besitzt mit ε = 14.3 eine deutlich höhere Dielektrizitätskonstante als THF,^[133] reagiert nicht mit dem Decamethylvanadocenium(III)-tetraphenylborats und sollte aufgrund seines starren aromatischen Sechsrings deutlich fester im Kristall eingebaut werden.

Die Reaktion beider Komponenten in 1,2-Difluorbenzol wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die vorangegangene Reaktion in THF. Die Lösung wurde anschließend wieder mit *n*-Hexan überschichtet und an der Phasengrenze bildeten sich Kristalle in Form von langen, schwarz-grünen Nadeln.



Abb. 3.64 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **125b** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome, Lösungsmittelmoleküle und Anionen gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(2) 2.135(3), N(2)–C(2) 1.360(5), C(2)–C(3) 1.379(6), C(3)–C(4) 1.374(6), C(4)–C(5) 1.386(7), C(5)–C(6) 1.386(6), C(6)–N(2) 1.348(5), C(4)–C(1a) 1.526(8), C(4)–C(1b) 1.543(9), C(1a)–N(1a) 1.351(9), C(1b)–N(1b) 1.331(10) V(1)–Ct(1) 1.98, V(1)–Ct(2) 2.00, Ct(1)–V(1)–Ct(2) 148.1, Ct(1) = Schwerpunkt C(7)-C(11), Ct(2) = Schwerpunkt C(17)-C(21). Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) -y, x-y, z; b) -x+y, -x, z.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab die gleiche Zusammensetzung des Komplexes **125** wie schon in der Kristallstruktur **125a**, allerdings unter Einbau anderer Lösungsmittelmoleküle sowie anderer räumlicher Anordnungen der einzelnen Ionen und Moleküle im Kristall. Abb. 3.64 zeigt die Molekülstruktur von **125b** im Kristall.

Die Verbindung wurde in 26% Ausbeute erhalten und kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *P*3*c*1 mit zwei Molekülkationen, den entsprechenden Gegenionen sowie acht fehlgeordneten Molekülen 1,2-Difluorbenzol und zwei fehlgeordneten Molekülen *n*-Hexan pro Einheitszelle. Der zentrale Triazinring und je zwei Phenylringe der Tetraphenylboratanionen weisen ebenfalls Fehlordnungen auf. Das Zentrum des Triazinrings liegt auf einer dreizähligen Achse, so dass in der asymmetrischen Einheit nur ein Drittel des Molekülkations existiert. Dazu kommen ein Tetraphenylboratanion, ein ganzes und ein Drittel Molekül 1,2-Difluorbenzol sowie zwei Drittel eines *n*-Hexanmoleküls. Zwar sind auch hier sehr viele Fehlordnungen zu finden, doch war dieser Datensatz qualitativ erheblich besser, so dass anhand der Kristallstruktur eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel des Molekülkations größtenteils möglich ist.

Die V–N-Bindungen sind mit 2.135(3) Å fast genauso lang wie in den bereits diskutierten Decamethylvanadocenium(III)komplexen mit *N*-Heterocyclen. Der 4-TPT-Ligand (**104**) liegt im Komplex in einer stark verzerrten Struktur vor. Zum einen erfahren die Pyridylliganden eine Abwinkelung von 13.4° zur Triazinebene und liegen damit unter dieser, zum anderen sind ihre Ringebenen mit 11.9° zur Triazinebene stärker verdreht als im freien Liganden (6.8° bzw. 7.9°).^[134] Eine signifikante Aufweitung der C(4)-C(1a)-Bindung zwischen Pyridyl- und Triazinring auf 1.526(8) Å ist zwar im Komplex zu beobachten (freier Ligand: 1.487(1) Å bzw. 1.493(2) Å), doch sind die Angaben mit hohen Standardfehlern behaftet und deshalb nur eingschränkt verwertbar. Dies ist Folge der Fehlordnung des zentralen Triazinringes.

Die Tetraphenylboratanionen liegen in **125b** im Gegensatz zu Struktur **125a** etwas versetzt unterhalb der Vanadiumzentren. Im Packungsdiagramm ist jedoch zu erkennen, dass sie den Raum zwischen zwei "Pyridylarmen" des nächsten um ca. 60° gedrehten Molekülkations ausfüllen, was wiederum eine gewisse Ähnlichkeit zu **125a** darstellt.

- 107 -

Die Cp*-Liganden nehmen eine gestaffelte Konformation ein und haben mit 1.98 Å (Ct(1)) und 2.00 Å (Ct(2)) charakteristische Abstände zum Vanadiumzentrum. Die β -Winkel der C(13)- und C(24)-Methylgruppen zeigen mit 11.2° und 11.6° keine signifikanten Abweichungen zu vergleichbaren Komplexen.

Zentral über dem oberen der beiden Cp*-Liganden der drei Vanadocenium(III)zentren befindet sich jeweils ein 1,2-Difluorbenzolmolekül (vgl. Abb. 3.65). Dieses ist zwar mit einem Winkel von 17.1° nicht ganz parallel zum Fünfring orientiert, doch weisen die Abstände der einzelnen Atome mit Werten zwischen 3.35 Å und 4.14 Å auf gewisse π - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Ringsystemen hin (" π -stacking"). Eindeutige π - π -Wechselwirkungen sind dagegen zwischen dem zentralen Triazinring und dem sich darunter befindlichen 1,2-Difluorbenzolmolekül zu beobachten. Eine perfekt parallele und gestaffelte ("face-to-face") Orientierung beider Ringe zueinander konnte hier festgestellt werden. Außerdem befinden sich die Ringe mit einem Abstand von 3.35 Å innerhalb des für π - π -Wechselwirkungen definierten Bereichs (3.3-3.8 Å).^[109]



Abb. 3.65 *Diamond 3.1* Darstellung des Molekülkations von **125b** inklusive Tetraphenylboratanionen (violette Bindungen) und 1,2-Difluorbenzolmolekülen (grüne Bindungen).

Das Molekülkation konnte unter Verlust zweier CH_2 -Gruppen und zweier Protonen als dreifachgeladener Difulvenkomplex bei m/z = 415.1 detektiert werden. Im hoch aufgelösten Massenspektrum konnte das dreifach geladene Molekülkation identifiziert werden.

Der Zersetzungspunkt von 248-250 °C liegt nur knapp unter dem des THF-Solvats **125a** (250-252 °C).

Mit der Elementaranalyse konnte bewiesen werden, dass die Trocknung der Kristalle von **125b** im Vakuum einher geht mit dem Verlust der 1,2-Difluobenzolmoleküle sowie eines *n*-Hexanmoleküls.



Abb. 3.66 Infrarotspektren des dreikernigen Decamethylvanadocenium(III)komplexes **125** als Co-Kristallisat mit THF (**125a**, schwarze Linie) und mit 1,2-Difluorbenzol und *n*-Hexan (**125b**, rote Linie) sowie des freien Liganden (**104**, blaue Linie).

Die Infrarotspektren von **125a** und **125b** sind nahezu identisch. Abb. 3.66 zeigt die beiden Spektren sowie ein Spektrum des freien Liganden **104**. Die charakteristischen Banden des Liganden sind mit kleinen Verschiebungen in den beiden Komplexspektren sehr gut wiederzufinden.

Da vergleichbare Komplexe auf Titanocenbasis bis dato nicht existierten, wurden Versuche unternommen, analoge Titanocenkomplexe mit 4-TPT (104) herzustellen, auch hier das Reaktionsverhalten des um mit dem Vanadocenium(III)kations vergleichen zu können. Da dies jedoch nicht das Hauptthema dieser Arbeit war, wurden nur vereinzelte Untersuchungen durchgeführt.

Im Zuge dessen konnte die Kristallstruktur des 1:1-Komplexes von 4-TPT (**104**) mit dem Decamethyltitanocen(II)fragment erhalten werden. Dazu wurden der Decamethyltitanocen(II)acetylenkomplex **2** und 4-TPT (**104**) äquimolar in THF suspendiert und mehrere Tage ohne zu rühren auf 60 °C erhitzt. Dabei wechselte die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach blau-grün und Kristalle in Form von blauen Nadeln schieden sich ab.



Abb. 3.67 Reaktion von 2 mit 104 zum Decamethyltitanocen(II)komplex 126.

Die Einkristallröntgenstrukturananlyse ergab die Bildung von Komplex **126** mit oben erwähnter Zusammensetzung. Die Kristallstruktur ist in Abb. 3.68 gezeigt.

Komplex **126** kristallisiert in monoklinen Raumgruppe *I*2/*a* mit acht Molekülen pro Einheitszelle. Ein Molekül **126** existiert in der asymmetrischen Einheit. Der Cp*-Ligand C(29)–C(38) liegt fehlgeordnet vor. Der andere weist einen Ti–Ct-Abstand von 2.07 Å auf. Die Ti-N-Bindung ist mit 2.154(3) Å sogar länger als die V-N-Bindungen der hier (2.13-2.14 Å), beschriebenen Komplexe was für Titankomplexe eher ungewöhnlich Bei solchen großen Bindungslängen ist. können d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern ausgeschlossen werden.^[135]



Abb. 3.68 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 126 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.154(3), N(1)–C(1) 1.375(6), C(1)–C(2) 1.370(6), C(2)–C(3) 1.422(6), C(3)–C(4) 1.421(6), C(4)–C(5) 1.371(6), C(5)–N(1) 1.365(6), C(3)–C(6) 1.422(6), C(6)–N(3) 1.383(5), N(3)–C(18) 1.331(5), C(18)–N(4) 1.359(6), N(4)–C(12) 1.366(5), C(12)–N(2) 1.330(5), N(2)–C(6) 1.383(6), C(9)–C(12) 1.494(6), C(15)–C(18) 1.499(6), N(5)–C(7) 1.357(6), C(7)–C(8) 1.377(7), C(8)–C(9) 1.393(6), C(9)–C(10) 1.395(6), C(10)–C(11) 1.399(7), C(11)–N(5) 1.331(7), N(6)–C(13) 1.331(8), C(13)–C(14) 1.396(7), C(14)–C(15) 1.383(6), C(15)–C(16) 1.399(7), C(16)–C(17) 1.381(7), C(17)–N(6) 1.344(7), Ti(1)–Ct(1) 2.07, Ct(1) = Schwerpunkt C(29)-C(33).

Auch hier zeigen sich wieder die stärkeren reduzierenden Eigenschaften des Titanocen(II)fragmentes gegenüber den Vanadocenium(III)kationen. Es findet eine Reduktion des Liganden durch das Metallzentrum statt, was an den charakteristischen Bindungsverkürzungen und -verlängerungen des 4-TPT Liganden (**104**) nachzuvollziehen ist. Am deutlichsten wird diese Reduktion an der Verkürzung der C(3)–C(6)-Bindung zwischen koordiniertem Pyridylrest und zentralem Triazinring. Die Bindungen der nicht koordinierten Pyridylreste (C(9)–C(12) und C(15)–C(18)) gleichen im Gegensatz dazu denen des unkomplexierten Liganden (siehe Tab. 3.6).

In Tab. 3.6 ist auch deutlich die chinoide Verzerrung des komplexierten Pyridylrestes mit Bindungsverlängerungen bei N(1)-C(1), N(1)-C(5), C(2)-C(3) und C(3)-C(4) sowie Bindungsverkürzungen bei C(1)-C(2) und C(4)-C(5) im

Vergleich zum freien 4-TPT (**104**) zu erkennen. Die Pyridylringe sind zur Triazinebene zwischen 3.7° und 11.4° verdreht.

Bindungen	104 [Å] ^[134]	126 [Å]
N(1)–C(1)	1.337(1)	1.375(6)
C(1)–C(2)	1.397(1)	1.370(6)
C(2)–C(3)	1.392(1)	1.422(6)
C(3)–C(4)	1.389(1)	1.421(6)
C(4)–C(5)	1.391(1)	1.371(6)
C(5)–N(1)	1.335(1)	1.365(6)
C(3)–C(6)	1.493(2)	1.422(6)
C(9)–C(12)	1.487(2)	1.494(6)
C(15)–C(18)	1.487(2)	1.499(6)

Tab.3.6Vergleich ausgewählterBindungslängen des freien (104) und des mitDecamethyltitanocen(II) komplexierten 4-TPT-Liganden (126).

Im Kristall stehen zwei Komplexmoleküle in einem Winkel von exakt 80.0° annähernd senkrecht zueinander, wobei die verwendeten Ebenen durch den Triazinring sowie die in *para*-Stellung zum Stickstoffatom der Pyridylreste befindlichen C-Atome aufgespannt werden.



Abb. 3.69 Im Kristall zu beobachtendes Strukturmotiv des Komplexes **126** mit C–H[…]N-Kontakten zwischen H(10) und N(4) (rote gestrichelte Linie, 2.76 Å). Die H(14)[…]N(4)-Abstände (grüne gestrichelte Linie, 3.17 Å) sind größer als die Summe der van-der-Waals-Radien beider Atome, so dass sich hier keine C–H[…]N-Kontakte ausgebildetet haben (*Diamond 3.1 Darstellung*).

Dabei stehen sich jeweils die zwei unkomplexierten Pyridylreste des einen Komplexes mit dem Triazinring des anderen Komplexes räumlich so nahe, dass attraktive Wechselwirkungen in Form von C–H^{...}N-Kontakten für mindestens zwei H^{...}N-Paare angenommen werden können. Während die beiden

H(10)^{...}N(4)-Abstände mit 2.76 Å (rote gestrichelte Linie in Abb. 3.69) nur minimal größer als die van-der-Waals Radien der beiden Atome sind (2.75 Å),^[136] liegen die Abstände zwischen H(14) und N(4) mit 3.17 Å (grüne gestrichelte Linie in Abb. 3.69) allerdings deutlich außerhalb beschriebener Wechselwirkung.

Als weiteres strukturbildendes Motiv im Kristall konnte eine Schichtstruktur von parallel, aber versetzt angeordneten Komplexmolekülen identifiziert werden, die aufgrund des geringen Abstands der 4-TPT-Liganden (**104**) von durchschnittlich 3.42 Å über diese in π - π -Wechselwirkungen miteinander treten.

Weitere analytische Daten der Verbindung konnten bislang nicht gewonnen werden.

Gegenüberstellung struktureller Merkmale

Die Umsetzungen von Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32) mit *N*-Heterocyclen führten einaromatischen zu und mehrkernigen Vanadium(III)komplexen, in denen das Decamethylvanadocenium(III)kation einen *N*-Heterocyclus koordiniert. Der Aufbau ieweils nur molekularer Architekturen war so zwar nicht möglich, doch konnten zwei- und dreikernige Komplexe des Decamethylvanadocenium(III)kations mit dieser Ligandklasse als Brückenliganden erstmals erhalten werden.

Zum besseren Vergleich sind in der folgenden Tab. 3.7 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aller in diesem Kapitel hergestellten Vanadium(III)komplexe vergleichend zusammengefasst. Abb. 3.70 zeigt die den Nummern zugeordneten Komplexe.

Insgesamt werden doch große Ähnlichkeiten zwischen den synthetisierten Komplexen deutlich. Die V–N-Bindungslängen variieren nur um etwa 0.02 Å zwischen 2.1261(11) Å (**116**) und 2.145(3) Å (**119**). Dass die kürzeste und längste V–N-Bindung in den einkernigen Komplexen mit Pyridin (**116**) und Pyrazin (**119**) zu beobachten sind, zeigt den elektronischen Einfluss eines weiteren Heteroatoms im aromatischen Liganden.



Abb. 3.70 Hergestellte Decamethylvanadocenium(III)komplexe mit (verbrückenden) *N*-heterocyclischen Liganden.

Da die Ct–V–Ct-Winkel und die V–Ct-Abstände in allen Komplexen nahezu identisch sind, können die Abweichungen der β-Winkel der am engsten zusammenstehenden Methylgruppen benachbarter Cp*-Liganden nur mit den variierenden Konformationen der Cp*-Liganden (annähernd ekliptisch bis gestaffelt) erklärt werden.

Verbindung	V–N [Å]	V–Ct [Å] ^a	Ct–V–Ct [°]	β [°] ^b
116	2.1261(11)	1.98	147.7	10.6 11.7
119 ^c	2.145(3)	1.98	147.7	12.1 12.9
120 ^d	2.142(2)	1.99	147.5	12.2 12.8
122 ^d	2.1311(13)	1.99	148.1	11.9 9.7
125 ^d	2.135(3)	1.99	148.1	11.2 11.9

Tab. 3.7 Vergleichbare Bindungslängen und -winkel aller hergestellten Decamethylvanadocenium(III)komplexe mit aromatischen *N*-Heterocyclen.

a) Durchschnittswert aller V–Ct-Abstände. b) Definition siehe Abb. 3.34. c) Nur die Werte eines von zwei unabhängigen Ionenpaaren der asymmetrischen Einheit angegeben. d) Aufgrund von Symmetrieerzeugung zwei bzw. drei äquivalente Vanadiumzentren.

3.6 Umsetzungen von Vanadocen(IV)verbindungen

Ähnlich den anderen Oxidationsstufen, sind vom Vanadocenium(IV)kation nur wenige strukturell charakterisierte Komplexe mit aromatischen N-heterocyclischen Liganden bekannt. So stellen der 2,2'-Bipyridinkomplex **19** und dessen dieser 1,10-Phenantrolinanalogon die einzigen beiden Chelatkomplexe Ligandklasse dar, [31, 33] während Komplexe mit terminalen oder verbrückenden *N*-Heterocyclen vom Vanadocen(IV) überhaupt nicht bekannt sind. Da Vanadocenium(IV)kationen als 13e⁻-Komplexe ohne stabilisierende Donorliganden nicht existent sind, mussten Ausgangskomplexe gefunden werden, deren Stabilisierungsliganden auch gleichzeitig als gute Abgangsgruppen fungieren. In diesem Zusammenhang stellte das Vanadocen(IV)ditriflat (81) die naheliegendste Alternative dar. Bereits Uckun et al. haben es zur Herstellung der oben erwähnten Chelatkomplexe verwendet, in denen die Triflatliganden durch einen *N*-heterocyclischen Liganden ersetzt wurden (siehe Abb. 3.71).^[33]



Abb. 3.71 Reaktion von Vanadocen(IV)ditriflat (81) mit 2,2'-Bipyridin (23) zum zweifach kationischen Chelatkomplex 19 nach *Uckun et al.*.

Da dieses Konzept bisher nur für chelatisierende *N*-Heterocyclen genutzt wurde, wurden Versuche unternommen, dieses Konzept auf verbrückende aromatische *N*-Heterocyclen wie Pyrazin (**3**) und 4,4'-Bipyridin (**34**) auszuweiten, um mehrkernige Vanadocen(IV)komplexe zu erhalten.

3.6.1 Umsetzung von Vanadocen(IV)ditriflat (81) mit Pyrazin (3)

Für die Umsetzungen wurde das Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) direkt durch Salzmetathese von Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) mit Silbertriflat gewonnen (siehe Abb. 3.4) und nach dem Protokoll von *Uckun et al. in-situ* weiter mit dem entsprechenden *N*-Heterocyclus umgesetzt.^[33] Dazu wurde vorher das entstandene Silberchlorid durch Filtration entfernt und das in THF gelöste Reaktionsprodukt mit einer Lösung von zwei Äquivalenten Pyrazin (**3**) in der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet. Eine Reaktion beider Komponenten blieb jedoch aus und es konnte in hohen Ausbeuten das Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) in Form grüner Kristalle zurückgewonnen werden.

3.6.2 Synthese und Charakterisierung von [Cp₂V(4,4⁻-BipyH)(OTf)] [OTf]₂ (128)

Bei der Überschichtung einer Lösung von **81** in THF mit einer äquimolaren Menge an 4,4'-Bipyridin (**34**) gelöst in *n*-Hexan, wobei ein kleines Volumen einer 1:1-Mischung aus THF und *n*-Hexan als Sperrschicht diente, kam es zur Bildung von braun-gelben Kristallen an der Phasengrenze.



Abb. 3.72 Reaktion von Vanadocen(IV)ditriflat (81) mit 4,4´-Bipyridin (34) zum einkernigen, aber zweifach positiv geladenen Vanadocen(IV)komplex 128.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab die Substitution eines Triflatliganden durch das 4,4'-Bipyridin (**34**), welches am anderen Stickstoffatom protoniert war. Dabei bildeten zwei Triflatanionen das Gegenionenpaar (siehe Abb. 3.72). Dieser Komplex **128** konnte erstaunlicherweise in mehreren Versuchen auch unter Verwendung unterschiedlicher Chargen Vanadocen(IV)dichlorid (**16**), Silbertriflat, 4,4'-Bipyridin (**34**) und Lösungsmittel als einziges Reaktionsprodukt in kristalliner Form in maximal 25% Ausbeute gewonnen werden.

Vor allem die Protonierung des 4,4'-Bipyridinliganden (**34**) ist ungewöhnlich, da keinerlei Protonenquellen der Reaktion beigemengt wurden. Sie muss also durch die Reaktionskomponenten selber oder die verwendeten Lösungsmittel geschehen. Da die Lösungsmittel aufgrund der Trocknung über Natrium/Kalium-

Legierung frei von Protonenquellen sein sollten, bleibt nur noch folgende Möglichkeit, die im Zuge der Untersuchungen beobachtet wurde:

Eine THF-Lösung von **81** polymerisiert bei längeren Standzeiten bereits bei Raumtemperatur. Der Metallocenkomplex muss diese Reaktion katalysieren, da reine THF-Lösungen ansonsten nicht zur Polymeristion neigen. Dies muss im geringen Maße auch bei der Bildung von **128** geschehen, in der **81** als Edukt eingesetzt wurde. Dabei kam es zur Freisetzung der CH-aciden Protonen des THF in der Nachbarschaft zum Sauerstoff, die wiederum mit Triflatliganden von **81** zur Trifluormethansulfonsäure reagierten. Diese protonierte dann das basische 4,4'-Bipyridin (**34**) unter Bildung eines Triflatanions. Durch Ligandenaustausch mit einem intakten Vanadocen(IV)ditrifaltkomplex (**81**) kam es zur Bildung des zweifach geladenen, mononuklearen 4,4'-Bipyridiniumkomplexes **128**. Andere Metallkomplexe mit partiell protonierten *N*-heterocyclischen Liganden sind bisher nicht bekannt.

Die Molekülstruktur von **128** im Kristall ist in Abb. 3.73 gezeigt. Komplex **128** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülkationen, deren insgesamt acht Gegenionen sowie vier Molekülen fehlgeordnetem THF pro Einheitszelle. In einem Triflatanion ebenso wie im koordinierten Triflatliganden sind die CF₃-Gruppen fehlgeordnet.

Die V–N-Bindungslänge ist mit 2.194(3) Å signifikant länger als die der Vanadium(III)komplexe, welche Bindungslängen zwischen 2.126 und 2.154 Å aufweisen. Der 4,4'-Bipyridinligand (**34**) wird auch vom V(IV)-Zentrum nicht reduziert, was an den verdrehten Pyridylringen (32.6°) sowie der nicht verkürzten C(3)–C(8)-Bindung (1.486(5) Å) zu erkennen ist. Dabei gleichen die Werte etwa denen des Decamethylvanadocenium(III)komplexes **120** (32.1°, 1.495(5) Å).

Die V–O-Bindung des Triflatliganden zum Vanadiumzentrum ist mit 2.066(4) Å ähnlich ausgeprägt wie in der Ausgangsverbindung **81** (2.062(5) Å), ebenso wie die V–Ct-Abstände, die mit 1.98 Å und 1.97 Å denen von **81** (1.97 Å, 1.96 Å) fast gleich kommen.



Abb. 3.73 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **128** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome bis auf das am N(2) gezeigt, Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.194(3), V(1)–O(1) 2.062(3), V(1)–Ct(1) 1.98, V(1)–Ct(2) 1.97, N(1)–C(1) 1.350(5), C(1)–C(2) 1.378(6), C(2)–C(3) 1.394(6), C(3)–C(4) 1.382(5), C(4)–C(5) 1.392(5), C(5)–N(1) 1.339(5), C(3)–C(8) 1.486(5), N(2)–C(6) 1.346(8), C(6)–C(7) 1.374(6), C(7)–C(8) 1.392(6), C(8)–C(9) 1.392(6), C(9)–C(10) 1.383(6), C(10)–N(2) 1.333(8), S(1)–O(1) 1.474(3), S(1)–O(2) 1.423(3), S(1)–O(3) 1.421(4), S(1)–C(21a) 1.866(16), C(21a)–F(1a) 1.313(18), C(21a)–F(2a) 1.411(15), C(21a)–F(3a) 1.288(17), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 133.6, O(1)–V(1)–N(1) 83.12(11), V(1)–O(1)–S(1) 143.05(17), Ct(1) = Schwerpunkt C(11)-C(15), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)-C(20).

Das Molekülkation konnte im CI-Massenspektrum bei m/z = 487.2 als Basispeak nachgewiesen werden. Zudem wurden das Molekülkation unter Verlust des Triflatliganden sowie das protonierte 4,4-Bipyridin (**34**) als charakteristische Fragmente identifiziert. Ein hoch aufgelöstes Massenspektrum des Molekülkations konnte durch chemische Ionisation erhalten werden.

Der Zersetzungspunkt von **128** liegt mit 122-124 °C sehr niedrig. Ein Infrarotspektrum und eine Elementaranalyse der Verbindung vervollständigen die Charakterisierung.

3.6.3 Herstellung und Umsetzung von Vanadocen(IV)chlorotriflat (129) zu [(Cp₂VCI)₂(μ₂-Pz)][OTf]₂ (130)

Das im vorherigen Kapitel beschriebene Konzept der Verwendung von Triflatliganden als Abgangsgruppen für die Herstellung von Vanadocen(IV)komplexen mit *N*-Heterocyclen schien vielversprechend. Eine Übertragung auf Vanadocenkomplexe der Oxidationsstufe III war daher angedacht. Zu diesem Zweck sollte das Vanadocen(III)monotriflat (**131**) in einer Reaktion von Vanadocen(III)monochlorid (**66**) mit Silbertriflat hergestellt werden (siehe Abb. 3.74). Die äquimolare Umsetzung in THF führte jedoch zu einer Farbänderung der Lösung von blau zu einem für Vanadocen(IV)verbindungen charakteristischen Grün. Zudem wurde ein schwarzer Niederschlag statt des erwarteten weißen Silberchloridniederschlags beobachtet. Die anschließende *in-situ* Umsetzung mit Pyrazin (**3**), nach Entfernung des Niederschlags durch Filtration, ergab den zweikernigen pyrazinverbrückten Vanadocen(IV)komplex **130**, der an beiden Vanadium(IV)zentren noch zusätzlich einen Chloroliganden besitzt (siehe Abb. 3.74).

Das auf den ersten Blick unerwartete Endprodukt **130** lässt zunächst einige Rückschlüsse auf die Reaktion des Vanadocen(III)monochlorids (**66**) mit Silbertriflat zu. In dieser Reaktion kam es zu einer 1e⁻-Oxidation von **66** zum Vanadocen(IV)chlorotriflat (**129**), statt der gewünschten Salzmetathese unter Bildung von **131**. Aus diesem Grund änderte die Lösung im Laufe der Reaktion ihre Farbe von blau zum für Vanadocen(IV)komplexe charakteristischen Grün. Der schwarze Feststoff, der sich dabei bildete, war dementsprechend elementares Silber, dass sich durch die zwangsläufige Reduktion der Ag⁺-Ionen bildete. Diese Redoxreaktion war im Nachhinein betrachtet unumgänglich, aufgrund des negativeren Redoxpotentials des Vanadocen(III)monochlorides (**66**, -1.63 V)^[87] gegenüber den Ag⁺-Ionen (+0.80 V).^[102]



Abb. 3.74 Darstellung des zweikernigen Vanadocen(IV)komplexes **130**, ausgehend von Vanadocen(III)monochlorid (**66**) durch Umsetzung mit Silbertriflat über Vanadocen(IV)chlorotriflat (**129**). Die Darstellung von Vanadocen(III)monotriflat (**131**) gelingt über diese Route nicht.

Eine Isolierung des Vanadocen(IV)chlorotriflats (**129**) konnte bisher jedoch noch nicht realisiert werden. Statt der gewünschten Verbindung wurde aus jedem Kristallisationsansatz ausschließlich das Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) isoliert. Das legt nahe, dass **129** in Lösung in einem Gleichgewicht mit Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) und Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) vorliegt (siehe Abb. 3.75).



Abb. 3.75 Lösungsgleichgewicht zwischen Vanadocen(IV)chlorotriflat (129) und Vanadocen(IV)dichlorid (16) und -ditriflat (81) in THF.

Wird dieses gestört, z. B. durch die Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels, ist die Kristallisation des Vanadocen(IV)ditriflats (81) scheinbar bevorzugt. Bei Zugabe eines Konkurrenzliganden wie beispielsweise Pyrazin (3) kann die Existenz von 129 durch Bildung des zweikernigen pyrazinverbrückten Vanadocen(IV)chlorokomplexes 130 indirekt bewiesen werden.

Komplex **130** konnte durch Überschichtung einer THF-Lösung von **129** mit einer Pyrazinlösung (**3**) in Cyclohexan in Form gelb-grüner Kristalle mit 62% Ausbeute isoliert werden. Das entstandene Salz ist selbst in THF nur mäßig löslich. Die Struktur von **130** im Kristall ist in Abb. 3.76 gezeigt.



Abb. 3.76 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **130** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome und Lösungsmittelmoleküle gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(1)–N(1) 2.239(4), V(1)–Cl(1) 2.3807(15), N(1)–C(1) 1.329(6), N(1)–C(2) 1.354(6), C(1)–C(2)' 1.394(6), C(2)–C(1)' 1.394(6), V(1)–Ct(1) 1.97, V(1)–Ct(2) 1.97, C(13)–F(1) 1.336(5), C(13)–F(2) 1.327(8), C(13)–S(1) 1.816(7), S(1)–O(1) 1.441(5), S(1)–O(2) 1.427(4), C(14)–F(3) 1.411(17), C(14)–F(4) 1.46(2), C(14)–F(5) 1.393(16), C(14)–S(2) 1.780(14), S(2)–O(3) 1.394(13), S(2)–O(4) 1.377(15), S(2)–O(5) 1.376(12), Ct(1)–V(1)–Ct(2) 132.7, Cl(1)–V(1)–N(1) 86.97(10), Ct(1)–V(1)–Cl(1) 107.1, Ct(1)–V(1)–N(1) 106.8, Ct(2)–V(1)–N(1) 107.9, Ct(2)–V(1)–Cl(1) 106.0, Ct(1) = Schwerpunkt C(3)-C(7), Ct(2) = Schwerpunkt C(8)-C(12), Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x^{+1}/_2$, $-y^{+1}/_2$; b) x, -y, z.

Die Verbindung **130** ist der erste zweikernige über einen *N*-Heterocyclus verbrückte Vanadocen(IV)komplex und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/m* mit vier Molekülkationen, deren insgesamt acht Gegenionen sowie zwei Molekülen THF pro Einheitszelle. In der asymmetrischen Einheit existiert nur ein halbes Molekülkation. Aufgrund der geringen Größe der Kristalle und des daraus folgenden geringen Datensatzes sind vor allem die Triflatanionen und das THF nicht exakt bestimmbar und somit mit großen Fehlern behaftet.

Deshalb werden an dieser Stelle nur Bindungslängen und -winkel des Molekülkations diskutiert.

Die V–N-Bindung ist mit 2.239(4) Å noch länger als im Vanadocen(IV)komplex **128** mit 4,4'-Bipyridin (2.194(4) Å). Sie erfährt aufgrund des Elektronenzuges des koordinierten Chloroliganden eine Aufweitung, wobei die V–Cl-Bindung sich mit 2.3807(15) Å im für diese Art von Bindung erwarteten Bereich befindet. Der Chloroligand ist um 6.4° oberhalb der Pyrazinebene lokalisiert.

Im Gegensatz zu den Vanadocen(II)- (keine Reaktion) und Vanadocen(III)verbindungen (terminale einfache Koordination) ist das Vanadocen(IV)chlorofragment in der Lage mit dem kleinsten verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclus Pyrazin (**3**) mehrkernige Komplexe zu bilden, da der Chloroligand die Acidität des Metallkomplexes so erhöht, dass auch eine Komplexierung der zweiten *N*-Koordinationsstelle möglich wird.

Das Molekülkation unter Verlust eines Protons konnte bei m/z = 511.0 als Basispeak im CI-Massenspektrum identifiziert werden. Daneben waren eine Reihe charakteristischer Fragmente vorhanden. Unter anderem Cp₂V⁺, Cp₂VCl⁺, Cp₂V(OTf)⁺, [(M-H+CI)]⁺ und [(M-H+2CI)]⁺. Das Molekülkation konnte außerdem im hoch aufgelösten CI-Massenspektrum identifiziert werden.

Des Weiteren konnte ein Infrarotspektrum der Verbindung erhalten werden. Die Verbindung zersetzt sich erst oberhalb von 300 °C.

Die gleiche Reaktion mit 4,4'-Bipyridin führte in allen Fällen zu einem in THF unlöslichen amorphen grünen Niederschlag, dessen Zusammensetzung allerdings mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht geklärt werden konnte.

3.6.4 Synthese und Charakterisierung von [Cp₂VCl(μ-NCMe)][OTf] (132)

Die Kristalle des zweikernigen Vanadocen(IV)komplexes **130** ließen sich in Acetonitril (MeCN) wieder lösen. Die Lösung wurde bis zur Sättigung eingeengt und durch umgekehrte Dampfdiffusion mit höher siedendem Toluol langsam über die Sättigungsgrenze hinaus verdampft. Dabei bildeten sich Kristalle in Form von langen, grünen Nadeln. Die Nadeln waren jedoch um die Längsachse verdreht, so dass nur mit Mühe eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Selbst mehrfache Reproduktion der Verbindung führte zu demselben Ergebnis. Die Kristallstruktur zeigte die Substitution des Pyrazins (**3**) durch Acetonitril unter Bildung des einkernigen Vanadocen(IV)komplexes **132** (siehe Abb. 3.77).



Abb. 3.77 Darstellung von Komplex 132 durch Ligandenaustausch von 130 in Acetonitril.

Die Ausbeute konnte daraufhin auf 78% bestimmt werden. Versuche, diesen Komplex direkt durch Einengen einer Vanadocen(IV)chlorotriflatlösung (**129**) und Aufnehmen des Rückstandes in Acetonitril zu erhalten, schlugen aufgrund des oben erwähnten Gleichgewichts in Lösung allesamt fehl. Eine vorherige Besetzung der Triflatkoordinationsstelle durch andere Liganden ist daher zur Darstellung des hier beschriebenen Koordinationsmusters zwingend erforderlich.

132 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit acht Ionenpaaren pro Einheitszelle. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes kann diese Kristallstruktur nur als Beweis der Bildung dieses Komplexes herangezogen werden, eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist dagegen nicht sinnvoll. Abb. 3.78 zeigt eine *Diamond 3.1* Darstellung der Molekülstruktur im Kristall.



Abb. 3.78 Diamond 3.1 Darstellung der Molekülstruktur von Komplex 132 im Kristall. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes ist eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln nicht sinnvoll.

Dieses Bindungsmotiv ist sowohl in der Vanadocen- als auch in der Titanocenchemie bereits bekannt. Bereits Mitte der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts konnten *Neuse* und *Meirim* das Titananalogon **133**, allerdings mit Tetrachloroferratanion durch Reaktion von Titanocen(IV)dichlorid (**17**) mit Eisen(III)trichlorid (**134**) in Acetonitril darstellen.^[137] Kurz darauf konnte die Kristallstruktur von *Thewalt* und *Berhalter* aufgeklärt werden.^[138] Anfang diesen Jahrhunderts wurde die zu **133** analoge Vanadium(IV)verbindung **18** über die gleiche Syntheseroute von *Uckun et al.* synthetisiert.^[31] *Vinklarek et al.* konnten inzwischen die Struktur der Verbindung im Kristall aufklären.^[139] Diese Komplexe zeigen aufgrund des Tetrachloroferratanions gute Wasserlöslichkeiten und waren auch deshalb die Objekte eingehender Forschungen auf dem Gebiet der Antitumorwirkstoffe (siehe Kap. 1). Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Verbindung **132** stellt somit eine Erweiterung dieser Produktpalette dar. Eine Testung dieses Komplexes bezüglich der oben genannten Eigenschaften fand bisher jedoch noch nicht statt.



Abb. 3.79 Darstellung des zu **132** analogen Titankomplexes **133** mit Tetrachloroferratanion durch Reaktion von Titanocen(IV)dichlorid **17** mit Eisen(III)trichlorid (**134**) durch *Neuse* und *Meirim*.

Die Verbindung konnte massenspektrometrisch durch chemische Ionisation mit dem Reaktandgas *iso*-Butan eindeutig identifiziert werden. Zwar waren von dem Molekülkation nur Peaks von etwa zwei Prozent Intensität zu beobachten, doch konnte die Bildung einer Reihe charakteristischer Fragmente die beschriebene Zusammensetzung untermauern. So konnten Fragmente unter Verlust des Chloro-(*m*/*z* (%) = 222.1 (100)) als auch des Acetonitrilliganden (*m*/*z* (%) = 216.0 (11)), genauso wie das freie einfach geladenene Vanadocenkation beobachtet werden. Das Molekülkation wurde ebenfalls im hoch aufgelösten Modus identifiziert.

Das Infrarotspektrum von 132 zeigt die charakteristische Doppelbande von koordiniertem Acetonitril bei 2319 cm⁻¹ und 2290 cm⁻¹, die auch im Komplex **18** bei nahezu gleichen Wellenzahlen zu beobachten ist (2318 cm⁻¹, 2289 cm⁻¹).^[31] Das bedeutet eine Verschiebung der Banden um 26 bzw. 36 cm⁻¹ im Vergleich zum freien Acetonitril (2293 cm⁻¹, 2254 cm⁻¹). Für den Titanocen(IV)komplex **133** ist nur ein Mittelwert für beide Banden in der Literatur bekannt.^[137] Mit 2285 cm⁻¹ ist dieser deutlich niedriger als in den Vanadocen(IV)komplexen **18** und **132** (2304 cm⁻¹), aber höher als im freien Acetonitril (2274 cm⁻¹). Die C≡N-Bande im kationischen rein organischen N-Methylacetonitriliumtriflat **135** mit kovalent gebundener Methylgruppe ist im Vergleich dazu zu noch höheren Wellenzahlen verschoben (2400 cm⁻¹).^[140] Da die C≡N-Banden der Vanadium(IV)komplexe **18** und **132** bei höheren Wellenzahlen liegen als die des Titan(IV)komplexes 133, aber bei niedrigeren Wellenzahlen als kovalent substituierte Nitrilgruppen (135), ist von einer stärkeren Koordination des Acetonitrils durch das Vanadiumzentrum als Titan auszugehen. Dies wird bestätigt durch die kürzere durch das M–N-Bindungslänge des Vanadocen(IV)komplexes **18** (2.087(2) Å) im Vergleich zum Titan(IV)komplex 133 (2.135(7) Å). M–N-Werte von 132 konnten aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Der Zersetzungspunkt von **132** ist mit 129 °C ungewöhnlich niedrig für eine salzartige Verbindung, liegt aber im gleichen Bereich wie der einkernige Vanadocen(IV)komplex **128** mit koordiniertem 4,4'-Bipyridin (122-124 °C).

3.7 Decamethylvanadocen(II) (24) als selektives *N*-Hydrierungsmittel für HATN-Derivate

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 der Grundlagen erwähnt, lassen sich Phenazinderivate zu stabilen an den Stickstoffen hydrierten 5,10-Dihydrophenazinderivaten reduzieren.^[141]



Abb. 3.80 Reduktion des Phenanzins (75) zum antiaromatischen 5,10-Dihydrophenazin (136).

Obwohl der *N*-heterocyclische Ligand HATN (**88**) und seine Derivate auf den ersten Blick eindeutig als Chelatliganden identifiziert werden können, enthalten sie insgesamt dreimal das Phenazinstrukturmotiv, was in Abb. 3.81 rot hervorgehoben ist.



Abb. 3.81 Strukturformel des HATN-Liganden (88) mit rot hervorgehobenen Phenazinstrukturmotiv, welches sich in allen drei "Armen" des Moleküls wiederholt.

Zwar konnte *Ingmar Piglosiewicz* in elektrochemischen Untersuchungen die Möglichkeit der zweifachen Reduktion des HATNMe₆-Liganden (**89**) nachweisen,^[17] doch wurde bis heute kein reduziertes Dihydro-HATNMe₆ nach dem Vorbild des Phenazins in Substanz isoliert. Dass dies möglich sein sollte, zeigte die photochemische Reduktion des verwandten Dipyridophenazins **137** durch *Kelly et al.*^[142] Durch Bestrahlung mit monochromen UV-Licht der Wellenlänge λ = 365 nm in Ethanol erhielten sie das 9,14-Dihydrodipyridophenazin **138**, welches NMR- und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.



Abb. 3.82 Photochemische Reduktion von Dipyridophenazin **137** in Ethanol zu 9,14-Dihydrodipyridophenazin **138**.

Im Zuge dieser Doktorarbeit erstmals die Isolierung gelang und röntgenographische Charakterisierung der durch chemische Reduktion hergestellten antiaromatischen Dihydroverbindungen von HATN (88) und HATNMe₆ (89).

3.7.1 Synthese und Charakterisierung von Dihydro-HATN (139)

Zur Darstellung des Dihydro-HATN (**139**) wurden drei Äquivalente Decamethylvanadocen(II) (**24**) mit einem Äquivalent HATN (**88**) in Toluol suspendiert und für mehrere Tage auf 60 °C erhitzt, ohne die Lösung zu rühren. Dabei änderte sich ihre Farbe von leichtem Rot zu einem kräftigen Blau-grün. Neben einer großen Menge amorphen Feststoffs bildeten sich vereinzelt blaue, nadelförmige Kristalle. Diese konnten per Einkristallröntgenstrukturanalyse als das reduzierte, dihydrierte HATN-Molekül **139** identifiziert werden.



Abb. 3.83 Darstellung des reduzierten Dihydro-HATN (139) durch Reduktion von HATN (88) mit Decamethylvanadocen(II) (24).

Eine Isolierung der Kristalle aus dem amorphen Festsoff stellte sich als unmöglich heraus, weshalb die Verbindung nur über ihre Kristallstruktur charakterisiert werden konnte. Abb. 3.84 zeigt die Molekülstruktur von **139** im Kristall.

Verbindung **139** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen pro Einheitszelle. In der asymmetrischen Einheit existiert ein halbes Molekül des Dihydro-HATN (**139**).

Die Reduktion fand selektiv an nur einer Phenazineinheit des HATN-Moleküls statt (N(1) und N(1)'). Dabei kommt es zu einer Verkürzung der C(3)–C(3)'-(1.408(3) Å) und C(4)–C(4)'-Bindungen (1.370(3) Å) im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen der nicht reduzierten Phenazineinheiten (C(5)-C(6): 1.4431(19) Å; C(7)–C(12) 1.4310(19) Å). Diese Werte unterscheiden sich zwar signifikant und deuten auf eine chinoidartige Verzerrung hin, sind aber aufgrund der Symmmetrierzeugung des Moleküls mit gewisser Vorsicht zu genießen. Für die Ausbildung eines chinoiden antiaromatischen Bindungssystems spricht allerdings der planare Bau des Moleküls auch nach der Reduktion. Das reduzierte 5,10-Dihydrophenazin (**136**) weist im Vergleich dazu eher eine Diaminstruktur auf, in dem die beiden Hälften des Moleküls an den Stickstoffatomen eine Winkelung von 158.3° aufweisen.



Abb. 3.84 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **139** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)–C(2) 1.399(2), C(1)–C(1)′ 1.386(3), C(2)–C(3) 1.3883(19), C(3)–C(3)′ 1.408(3), C(3)–N(1) 1.4075(19), N(1)–C(4) 1.3837(17), C(4)–C(4)′ 1.370(3), C(4)–C(5) 1.442(2), C(5)–N(2) 1.3364(17), C(5)–C(6) 1.4431(19), C(6)–C(6)′ 1.480(3), C(6)–N(3) 1.3295(17), N(2)–C(7) 1.3698(18), C(7)–C(8) 1.420(2), C(8)–C(9) 1.372(2), C(9)–C(10) 1.422(2), C(10)–C(11) 1.374(2), C(11)–C(12) 1.419(2), C(12)–C(7) 1.4310(19), C(12)–N(3) 1.3759(17), Symmetrie-transformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x+2, y, $-z+^{1}/_{2}$.

Im Kristall gibt es einige strukturbildende Motive. Es sind zwei Schichtstrukturen zu identifizieren, in denen die Moleküle benachbarter paralleler Schichten im Schnitt etwa 3.27 Å voneinander entfernt liegen und somit über ihre aromatischen π -Systeme in *"face-to-face*"-Wechselwirkungen miteinander treten. Die beiden Schichtstrukturen stehen in einem Winkel von 70.2° zueinander (siehe Abb. 3.85). Durch diese Winkelung kommt es außerdem zur Ausbildung von C–H^{...} π -(H(2)^{...}C(7)-C(12) 2.63 Å) und C–H^{...}N-Kontakten (H(9)^{...}N(3) 2.75 Å) zwischen den Molekülen beider Schichtstrukturen.



Abb. 3.85 Diamond 3.1 Darstellung der Packung von 139 im Kristall.

Über den Ablauf der Reduktion konnten bisher keine weiterführenden Informationen erhalten werden. Trotzdem soll an dieser Stelle ein möglicher Mechanismus diskutiert werden (siehe auch Abb. 3.86).

Prinzipiell stellt das Decamethylvanadocen(II) (24) die einzige Elektronenguelle in dieser Reation dar. Durch eine Chelatkoordination von 24 an 88 kann ein Metall-Ligand-Charge-Transfer stattfinden (140). Der nun reduzierte HATN-Ligand abstrahiert ein Wasserstoffatom aus den Methylgruppen der Cp*-Liganden von 24 unter Bildung der radikalischen Zwischenstufe 141 und Freisetzung des Vanadium(III)fulvenkomplexes 142. Diese These wird gestützt durch die Untersuchungen von Kelly et al. zum Mechanismus der in Abb. 3.82 dargestellten photochemischen Reduktion des HATN-ähnlichen Dipyridophenazins (137) zum 9,14-Dihydrodipyridophenazin (138), in denen die zur HATN-Reaktion analoge radikalische Zwischenstufe als langlebige Spezies nachgewiesen wurde.^[142] Görner, Döpp und Dittmann schlagen einen ähnlichen Mechanismus für die Reduktion von Phenazin (75) vor.^[143] Die radikalische Zwischenstufe 141 disproportioniert anschließend zu HATN (88) und Dihydro-HATN (139), welches dann in Form von blauen Nadeln auskristallisiert. Durch den Verlust des Wasserstoffs kommt es beim Decamethylvanadocen(II) (24) zur Fulvenbildung (142), dem eine Zersetzung des Vanadiumkomplexes folgt. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die Isolierung einer Vanadiumspezies aus den Reaktionslösungen bislang erfolglos blieb.



Abb. 3.86 Vorgeschlagener Mechanismus der HATN-Reduktion durch Decamethylvanadocen(II) (24) zu Dihydro-HATN (139).

Das größte Problem der Synthese des Dihydro-HATN (**139**) war das Ausfallen eines amorphen Feststoffes, der nicht von den sich bildenden Kristallen abgetrennt werden konnte. Dies ist auch eine Folge der geringen Löslichkeit von HATN (**88**). Die Isolierung eines Produktes ohne das Ausfallen amorphen Feststoffs gelang durch die Verwendung des etwas besser löslichen hexamethylierten HATN-Derivates HATNMe₆ (**89**).

3.7.2 Synthese und Charakterisierung von Dihydro-HATNMe₆ (143)

Bei der Reaktion von drei Äquivalenten Decamethylvanadocen(II) (**24**) mit einem Äquivalent HATNMe₆ (**89**) in Benzol bei 60 °C über einen Zeitraum von etwa einer Woche wurden die besten Ergebnisse erzielt. Es bildete sich eine blau-grüne Reaktionslösung aus der beim Abkühlen auf Zimmertemperatur Kristalle in Form von blauen Nadeln ausfielen.



Abb. 3.87 Darstellung von Dihydro-HATNMe $_6$ (143) durch Reaktion HATNMe $_6$ (89) mit Decamethylvanadocen(II) (24).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab die Bildung des Dihydro-HATNMe₆ (**143**), welches als Co-Kristallisat mit nicht reduziertem HATNMe₆ (**89**) im Verhältnis 1:1 im Kristall vorlag. Diese Co-Kristallisation könnte eine Folge der im Mechanismus vorgeschlagenen Disproportionierung der radikalischen Zwischenstufe sein (siehe Abb. 3.86). Die Ausbeute des Co-Kristallisats wurde

daraufhin auf 29% bestimmt. Abb. 3.88 zeigt die Molekülstruktur von **143** im Kristall.



Abb. 3.88 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 143 als Co-Kristallisat mit 89 im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, nur H-Atome an N-Atomen gezeigt, keine Lösungsmittelmoleküle abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)-C(2) 1.402(11), C(2)-C(3) 1.461(12), C(3)-C(4) 1.427(11), C(4)-C(5) 1.419(12), C(5)-C(6) 1.363(12), N(1)-C(1) 1.321(11), N(2)-C(2) 1.335(10), N(3)-C(3) 1.308(11), N(4)-C(4) 1.1.368(11), N(5)-C(5) 1.396(11), N(6)-C(6) 1.358(11), N(1)-C(7) 1.374(10), N(2)-C(12) 1.383(11), N(3)-C(15) 1.388(11), N(4)-C(20) 1.387(10), N(5)-C(23) 1.378(12), N(6)-C(28) 1.403(11), C(7)-C(12) 1.383(13), C(15)-C(20) 1.438(12), C(23)-C(28) 1.394(12), C(7)-C(8) 1.407(12), C(8)-C(9) 1.338(13), C(10)-C(10) 1.343(13), C(10)-C(11) 1.412(12), C(11)-C(12) 1.441(12), C(9)-C(13) 1.543(13), C(10)-C(14) 1.521(13), C(15)-C(20) 1.370(12), C(17)-C(21) 1.460(12), C(17)-C(18) 1.443(12), C(18)-C(19) 1.386(12), C(19)-C(25) 1.383(12), C(25)-C(26) 1.405(12), C(26)-C(27) 1.403(13), C(27)-C(28) 1.402(11), C(25)-C(29) 1.512(12), C(26)-C(30)1.521(10).

Verbindung **143** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülpaaren pro Einheitszelle. Zudem befinden sich 16 Moleküle Benzol in der Einheitszelle. Das Co-Kristallisat bildet eine Schichtstruktur aus (siehe Abb. 3.89), in der sich hydrierte und nicht hydrierte HATNMe₆ Moleküle innerhalb der Schicht sowie in übereinander liegenden Schichten abwechseln. Zwischen den Schichten kommt es zu π - π -Wechselwirkungen, da je ein "Arme" der Moleküle benachbarter Schichten direkt übereinander liegen, so dass es aufgrund des geringen Abstandes der Schichten von etwa 3.48 Å zu "face-to-face" Wechselwirkungen der Polyaromaten kommt. Der hydrierte "Phenazinarm" weist auch hier keine Winkelung auf. Aufgrund von Korrelationen zwischen hydrierter und nicht
hydrierter Spezies im Kristall kommt der hohe Standardfehler der Bindungslängen zustande, weswegen eine Diskussion nicht sinnvoll ist.

Ein Blick auf die Kristallstruktur senkrecht zu den Schichten, zeigt eine wabenartige Anordnung der Moleküle unter Ausbildung von Kanalstrukturen, in die sich die Benzolmoleküle einlagern (siehe Abb. 3.90).



Abb. 3.89 Ausschnitt aus der Schichtstruktur des Co-Kristallisats von 89 und 143 im Kristall ohne Lösungsmittelmoleküle (*Diamond 3.1* Darstellung).



Abb. 3.90 Kanalartige Strukturen im Co-Kristallisat von 89 und 143 (Diamond 3.1 Darstellung).

Zum besseren Vergleich wurde das reine HATNMe₆ (**89**) aus Benzol kristallisiert und erstmals die Kristallstruktur bestimmt. Bislang sind von HATNMe₆ (**89**) nur Solvate mit Chloroform bekannt.^[144, 145] Die Molekülstruktur von **89** im Kristall ist in Abb. 3.91 gezeigt.

Verbindung **89** kristallisiert in Form von gelben Kristallen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen pro Einheitszelle. In der asymmetrischen Einheit existiert ein halbes Molekül HATNMe₆ (**89**). Die Zellparameter sind denen des Dihydro-HATN (**139**) sehr ähnlich. Auch HATNMe₆ (**89**) bildet zwei Schichtstrukturen aus, die in einem etwas spitzeren Winkel von 63.1° zueinander stehen (**139**: 70.2°). Es kommt zwischen den parallel ausgerichteten Schichten ebenfalls zu π - π -Wechselwirkungen, da die Moleküle benachbarter Schichten in einem Abstand von 3.36 Å zueinander stehen. Die Bindungslängen von **89** weisen nur unsignifikante Abweichungen von den bereits bekannten HATN-Strukturen auf.^[144, 145]



Abb. 3.91 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **89** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, keine H-Atome gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)-C(2) 1.4706(19), C(1)-C(1) 1.442(3), C(2)-C(3) 1.4188(19), C(3)-C(3) 1.480(3), C(2)-N(2) 1.3386(15), C(3)-N(3) 1.3268(17), C(1)-N(1) 1.3243(17), N(1)-C(4) 1.3577(18), C(4)-C(5) 1.410(2), C(4)-C(4) 1.424(3), C(5)-C(6) 1.362(2), C(6)-C(7) 1.505(2), C(6)-C(6) 1.446(3), N(2)-C(8) 1.3540(17), N(3)-C(13) 1.3583(16), C(8)-C(13) 1.4173(19), C(8)-C(9) 1.4216(18), C(9)-C(10) 1.3679(19), C(10)-C(11) 1.433(2), C(10)-C(14) 1.5116(18), C(11)-C(12) 1.3711(19), C(11)-C(15) 1.4992(19), C(12)-C(13) 1.4108(19), Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: -x + 1, y, -z + $\frac{1}{2}$.

Das Co-Kristallisat von **89** und **143** konnte aufgrund seines guten präparativen Zugangs mit einer Reihe von Analysenverfahren charakterisiert werden. Das ¹H-NMR Spektrum in CDCl₃ bestätigte die Kristallstruktur insofern, als dass neben dem Aromatenpeak für **89** noch zwei weitere Peaks in dem Bereich für Dihydro-HATNMe₆ (**143**) zu finden waren. Bei ungefähr 4.3 ppm war zudem ein breiter Peak für die am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome zu erkennen. Was ein wenig verwundert ist das Auftreten nur eines Peak für die Methylgruppen beider HATNMe₆-Spezies.

Das Infrarotspektrum bestätigt ebenfalls das Vorhandensein der reduzierten Dihydroverbindung **143**. Es zeigt die Anwesenheit einer für ein sekundäres Amin charakteristischen einzelnen Bande bei 3408 cm⁻¹ (rot markiert), die im Spektrum des reinen HATNMe₆ (**89**) nicht in der Form auftritt. Zum Vergleich sind in beide Spektren in Abb. 3.92 gegenübergestellt.

Diese Bande ist im 5,10-Dihydrophenazin (**136**) ebenfalls bei 3400 cm⁻¹ zu beobachten, während sie im nicht reduzierten Phenazin (**75**) nicht vorhanden ist.^[146]



Abb. 3.92 Gegenüberstellung der Infrarotspektren von HATNMe₆ (**89**, rote Linie) und des 1:1 Co-Kristallisats von **89** und Dihydro-HATNMe₆ (**143**) (schwarze Linie).

Das UV/Vis-Spektrum des Co-Kristallisats unter Schutzgas gelöst in CDCl₃ (schwarze Linie) zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 662 nm, die in Übereinstimmung mit der blauen Farbe der Kristalle steht (siehe Abb. 3.93). Ein

beinahe identisches Spektrum konnten *Kelly et al.* vom reduzierten 9,14-Dihydrodipyridophenazin (**138**) aufnehmen, die durch die Reduktion eine Farbintensivierung nach rot beobachteten, wodurch die breite Bande bereits bei 485 nm auftrat.^[142]

Nach fünf Tagen Luftexposition einer Lösung von 89/143 ist die Bande fast vollständig verschwunden (rote Linie) und das Spektrum zeigt nahezu vollständige Übereinstimmung mit dem des reinen HATNMe₆ (89, grüne Linie). Dieses wurde zwar in THF statt Deuterochloroform aufgenommen, solvatochrome Effekte sind hier jedoch kaum zu beobachten. Es findet also eine Rückoxidation des reduzierten Dihydro-HATNMe₆ (143) zum reinen HATNMe₆ (89) an der Luft statt. Auch dies steht in Übereinstimmung mit dem von Kelly et al. hergestellten **(138**).^[142] Dihydrodipyridophenazin Anhand Kristallaufnahmen von des Co-Kristallisats vor (Abb. 3.93: oberes Bild) und nach der Luftexposition (Abb. 3.93: unteres Bild) kann die Reoxidation ebenfalls sehr gut nachvollzogen werden. Die reoxidierten Kristalle weisen die gelbe Färbung des HATNMe₆ (89) auf, während das Co-Kristallisat unter Luftausschluss eine leuchtend blaue Färbung besitzt.



Abb. 3.93 UV/Vis-Spektren vom Co-Kristallisat **89/143** in CDCl₃ unter Schutzgas (schwarze Linie), vom Co-Kristallisat **89/143** in CDCl₃ nach fünf Tagen an der Luft (rote Linie) und vom reinen HATNMe₆ (**89**) in THF (grüne Linie). Bild oben: Kristalle des Co-Kristallisat **89/143** unter Schutzgas. Bild unten: Kristalle des Co-Kristallisats **89/143** nach fünf Tagen Luftexposition.

Nach Berechnungen von *Kelly et al.* konzentriert sich beim dem ganz ähnlichen 9,14-Dihydrodipyridophenazin (**138**) das HOMO auf den reduzierten Chinoxalinteil des Moleküls, während LUMO und LUMO+1 hauptsächlich auf der Bipyridineinheit lokalisiert sind.^[142] Dadurch kommt es bei diesem Molekül zu einem intramolekularen Charge-Transfer, der für die Farbintensivierung im Vergleich zum nicht hydrierten Dipyridophenazin (**137**) verantwortlich gemacht wird. Die bei den reduzierten Dihydro-HATN-Derivaten nachgewiesene Blauverschiebung könnte dann ebenfalls durch intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge erklärt werden. Um diese These zu überprüfen, wurden quantenchemische Rechnungen für das dihydrierte HATN **139** durchgeführt. DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G+**) bestätigten zunächst die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur. Die Bindungslängen beider Strukturen sind in Tab. 3.8 gegenübergestellt.

Tab. 3.8 Gegenüberstellung der Bindungslängen von Dihydro-HATN (**139**) [Å]. **A**: ermittelt durch Einkristallröntgenstrukturanalyse. **B**: ermittelt durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+**).

Bindung	Α	В	Bindung	Α	В
N(1)–C(4)	1.384(2)	1.384	C(4)–C(4)′	1.370(3)	1.369
N(1)–C(3)	1.408(2)	1.406	C(4)–C(5)	1.442(2)	1.439
N(2)–C(5)	1.336(2)	1.329	C(5)–C(6)	1.443(2)	1.442
N(2)–C(7)	1.370(2)	1.353	C(6)–C(6)′	1.480(3)	1.474
N(3)–C(6)	1.330(2)	1.315	C(7)–C(8)	1.420(2)	1.419
N(3)–C(12)	1.376(2)	1.356	C(7)–C(12)	1.431(2)	1.433
C(1)–C(1)′	1.386(3)	1.387	C(8)–C(9)	1.372(2)	1.374
C(1)–C(2)	1.399(2)	1.400	C(9)–C(10)	1.422(2)	1.418
C(2)–C(3)	1.388(2)	1.389	C(10)–C(11)	1.374(2)	1.374
C(3)–C(3)´	1.408(3)	1.412	C(11)–C(12)	1.419(2)	1.418

Die berechneten Bindungslängen liegen bis auf N(2)–C(7), N(3)–C(6) und N(3)–C(12) alle innerhalb des dreifachen Standardfehlers der experimentell bestimmten Werte. Allerdings weist die berechnete Struktur eine geringe Winkelung der hydrierten Bisazinfunktion auf (siehe Abb. 3.94), was in der Kristallstruktur jedoch nicht zu beobachten ist. Da die Rechnung ein einzelnes Molekül **139** in der Gasphase beschreibt, sind geometrische Unterschiede zur Festkörperstruktur allerdings nicht auszuschließen.



Abb. 3.94 Durch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311+**) ermittelte Struktur von 139 in der Aufsicht (A) und von der Seite (B).

Auf dem gleichen Niveau wurden auch die Molekülorbitale von **139** berechnet. Abb. 3.95 zeigt, dass auch im Dihydro-HATN (**139**) das HOMO und LUMO auf unterschiedlichen Teilen des Moleküls lokalisiert sind. Während das HOMO sich hauptsächlich auf dem hydrierten Phenazinteil befindet, sind das LUMO und LUMO+1 auf den beiden nicht hydrierten "Phenazinarmen" zu finden.



Abb. 3.95 Graphische Darstellung des HOMO (**A**), LUMO (**B**) und LUMO+1 (**C**) des Dihydro-HATN (**139**) nach DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311+**) (isodensity value: 0.02).

Erste "time-dependent"-Rechnungen weisen darauf hin, dass auch in den Dihydro-HATN-Derivaten **139** und **143** die HOMO/LUMO bzw. HOMO/LUMO+1 Übergänge für die blaue Farbe verantwortlich sind.

Das El-Massenspektrum spiegelt die 1:1-Zusammensetzung des Co-Kristallisats wider, da die Masse/Ladungsverhältnisse von **89**⁺ (468.0) und **143**⁺ (470.0) jeweils als Basispeaks auftreten und auch die zweifach geladenen Ionen der beiden

Komponenten bei m/z = 235.0 und 234.0 fast im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Vom Dihydro-HATNMe₆ (**143**) konnte zudem ein hoch aufgelöstes Massenspektrum durch chemische Ionisation mit *iso*-Butan erhalten werden.

Der Zersetzungspunkt der Kristalle wurde durch simultane Differentialthermoanalyse (SDTA) bestimmt und liegt mit 487 °C nur wenige Grad über dem Zersetzungspunkt von reinem **89** (482 °C).

3.8 ESR Untersuchungen ausgesuchter Komplexe

Da Vanadocenkomplexe aufgrund der ein bis drei ungepaarten Elektronen der Vanadiumzentren größtenteils paramagnetisch sind, ist die Charakterisierung mit NMR-spektroskopischen Methoden eher beschränkt und wenigen spezialisierten Arbeitsgruppen vorbehalten (siehe Kapitel 2.4). Eine Alternative stellt dabei die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) dar, die ausschließlich auf paramagnetische Verbindungen anwendbar ist.

Vanadium(IV)verbindungen sind als d¹-Systeme mit dieser Methode am besten untersucht, da sie aufgrund des Kernspins des Vanadiums von $^{7}/_{2}$ sehr charakteristische gut auswertbare Acht-Linien-Spektren ergeben (siehe Abb. 2.24).

Komplexe mit Vanadium in den Oxidationstsufen II und III sind hingegen weitaus weniger untersucht, auch bedingt durch die Tatsache, dass sie weithin als ESR inaktiv angesehen werden. Während es beispielsweise beim Vanadocen(II) (**14**) als eine Folge kurzer Elektronenspinrelaxationszeiten angesehen wird,^[40] ist die Inaktivität von Vanadium(III)komplexen mit einem Gesamtelektronenspin von S = 1 das Resultat der großen Nullfeldaufspaltung, welche die der Mikrowellenquanten übersteigt (~0.3 cm⁻¹ für X-Band ESR), so dass sich kein spinerlaubter ESR Übergang ($\Delta m_s = \pm 1$) innerhalb des Frequenzbereichs befindet.^[147] Bei einer hohen Symmetrie um das Metallzentrum wir die Nullfeldaufspaltung allerdings so klein, dass auch diese Verbindungen zugänglich für konventionalle ESR-Messungen werden. Von Vanadiumkomplexen dieser

Oxidationsstufen können oft nur bei tiefen Temperaturen und/oder durch Nutzung spezieller Hochfrequenztechniken verwertbare Spektren erzeugt werden.^[40, 147, 148]

Ein weiteres Problem stellt die "Omnipräsenz" des charakteristischen durch Vanadium(IV)verunreinigungen verursachten Acht-Linien-Signals dar.^[147]

Die ESR-Spektroskopie ist auch für die im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellten ein- und mehrkernigen Azinkomplexe mit Vanadocenderivaten unterschiedlicher Oxidationsstufen eine interessante Analysenmethode. Mit Hilfe der Spektren können Aussagen über die Spinzustände der Komplexe getroffen werden, z. B. inwiefern es Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen über die *N*-heterocyclischen Brückenliganden gibt. Zu diesem Zweck wurden einige ausgesuchte Verbindungen von *Prof. Dr. Peter Strauch* an der Universität Potsdam ESR-spektroskopisch vermessen (siehe Abb. 3.96).



Abb. 3.96 ESR-spektroskopisch vermessene ein- (119), zwei- (105, 120, 122) und dreikernige Vanadocenkomplexe (125) mit *N*-heterocyclischen Brückenliganden.

Dazu gehörten der einkernige Decamethylvanadocenium(III)komplex **119**, der zweikernigen Decamethylvanadocenium(II)komplex **105**, die zweikernigen Decamethylvanadocenium(III)komplexe **120** und **122** sowie der dreikernige Decamethylvanadocenium(III)komplex **125**. Von den Komplexen **120** und **122** konnten allerdings aufgrund ihrer geringen Löslichkeiten auch in THF keine verwertbaren Spektren erhalten werden.

Die anderen Verbindungen zeigten zunächst bei Raumtemperatur aus oben genannten Gründen nur ein für Vanadium(IV)komplexe charakteristisches Spektrum. Abb. 3.97 gibt exemplarisch das Spektrum von **125** bei 295 K wieder.



Abb. 3.97 ESR Spektrum von 125 als Lösung in THF bei 295 K (v = 9.4124 GHz).

Beim Abkühlen der Lösungen auf Temperaturen zwischen 115 und 130 K tritt jedoch ein veränderter Parametersatz auf, so dass, wie oben beschrieben, wohl erst bei tiefen Temperaturen die eigentlichen Spektren zu beobachten sind.

Die Vergleichsmöglichkeiten bietet der zweikernige besten Decamethylvanadocen(II)komplex 105 (siehe Abb. 3.98). Sein Spektrum bei 130 K ähnelt literaturbekannter Vanadocen(II)verbindungen, wie denen etwa dem von Decamethylvanadocen(II)monocarbonyl Trogler et al. vermessenen (144). welches zum Vergleich in Abb. 3.99 dargestellt ist.^[37] Das Spektrum spricht also eher für zwei isolierte Vanadium(II)zentren, die nicht über den Brückenliganden koppeln.



Abb. 3.98 ESR-Spektrum von 105 als Lösung in gefrorenem THF bei 130 K (v = 9.4236 GHz).



Abb. 3.99 Oben: ESR-Spektrum von **144** als Lösung in gefrorenem Methylcyclohexan bei 77 K (v = 9.092 GHz). Unten: Simuliertes Spektrum.^[37]

Inwiefern es jedoch zu Elektronenaustauschprozessen über den Brückenliganden kommt, müssen weiterführende ESR-spektroskopische und vor allem magnetische Messungen klären.

Verbindung	T [K]	g ii	A _{ll} [G]	g⊥	A⊥[G]
105	130	1.966(5)	103(1)	1.978(5)	78(1)
119	115	1.949(5)	108(1)	1.979(5)	75(1)
125	115	1.947(5)	105(2)	1.979(5)	75(2)

Tab. 3.9 ESR Daten der Verbindungen 105, 119 und 125.

Für die Spektren der Decamethylvandocenium(III)komplexe 119 (einkernig) und 125 (dreikernig) gibt es keine Vergleichsspektren, da aus oben genannten Gründen, die Vermessung solcher Verbindungen sehr selten ist. Beide Spektren gleichen sich iedoch sehr. Da im einkernigen Komplex 119 ein Elektronenaustausch über den Liganden aufgrund der Zusammensetzung ausgeschlossen ist, kann davon ausgegangen werden, dass es im dreikernigen Komplex 125 demnach auch keinen Austausch über den Brückenliganden gibt.



Abb. 3.100 ESR-Spektren von **119** (rot, v = 9.4268 GHz) und **125** (schwarz, v = 9.4283 GHz) als Lösungen in gefrorenem THF bei 115 K.

Für weitergehende Interpretationen der Spektren und zur Verifizierung der aufgestellten Thesen sind allerdings noch zusätzliche magnetische Messungen

sowie theoretische Berechnungen von Nöten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr angefertigt werden konnten. Zu diesem Zweck müssen bestehende Kooperationen weiter ausgebaut und zusätzliche geknüpft werden, da die hier behandelten Arbeitstechniken nicht im Hause vorhanden sind.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Reaktionsverhalten niedervalenter Titanocenkomplexe gegenüber aromatischen *N*-Heterocyclen wird in der Arbeitsgruppe *Beckhaus* seit mehreren Jahren untersucht. So konnten neben der Bildung wohl definierter molekularer Archtiketuren auch radikalinduzierte C–C-Kupplungsreaktionen als Konsequenz von Elektronentransferprozessen und mehrfache dehydrierende C–C-Kupplungsreaktionen im Ergebnis primärer C–H-Bindungsaktivierung unter Verwendung verbrückender Bisazine gefunden werden.

Das Ziel dieser Doktorarbeit bestand in der Übertragung der bestehenden Erkenntnisse der Titanocenchemie auf die Chemie vergleichbarer Vanadiumderivate. Insbesondere sollten Möglichkeiten zur Darstellung mehrkerniger Vanadocenkomplexe mit verbrückenden aromatischen *N*-Heterocyclen erarbeitet werden.

Im Verlauf der Doktorarbeit konnten so die Reaktivitäten von Vanadocenderivaten der Oxidationsstufen II, III und IV gegenüber aromatischen *N*-Heterocyclen erstmals vergleichend untersucht und eine Reihe ein- und mehrkerniger Vanadocenkomplexe mit unterschiedlich substituierten Cp-Liganden isoliert und charakterisiert werden. Im Zuge dessen konnte auch das selten auftretende Phänomen der wechselnden Bindungsmodi von Cp-Liganden ("Ring Slippage": $\eta^3 \rightarrow \eta^5$) in Metallocenderivaten an den 2,2'-Bipyridinkomplexen **85** und **86** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurde erstmals die Nutzbarkeit des Decamethylvanadocens(II) (**24**) als selektives reduzierendes *N*-Hydrierungsmittel für HATN-Derivate beobachtet.

Daneben fanden Untersuchungen zum Reaktionsverhalten ausgesuchter Acetylen- und Isonitrilliganden in der Koordinationssphäre unterschiedlich oxidierter Vanadocenderivate statt.

Die verwendeten Vanadocenquellen unterschiedlicher Oxidationsstufen sind in Abb. 4.1 dargestellt. Alle eingesetzten Verbindungen wurden zunächst umfassend analytisch charakterisiert und mit Literaturwerten verglichen bzw. wurden diese vervollständigt. In diesem Zusammenhang konnte das Decamethylvanadocen(II) (24) erstmals elektrochemisch untersucht und entsprechend der gefundenen Redoxpotentiale in die Reihe permethylierter Metallocene eingeordnet werden.



Abb. 4.1 Als Ausgangsverbindungen verwendete Vanadocenderivate unterschiedlicher Oxidationsstufen.

Die Reaktion von Vanadocen(II) (**14**) mit 2,2'-Bipyridin (**23**) führt zur ungewöhnlichen η^3 -Koordination eines Cp-Liganden. Dieser sogenannte Ring Slippage von der η^5 -Koordination des Cp-Liganden im freien Vanadocen(II) (**14**) zur η^3 -Koordination im 2,2'-Bipyridinkomplex **85** ist die Konsequenz der Vermeidung eines energetisch ungünstigen 19e⁻-Komplexes.



Abb. 4.2 Ringslippage $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ durch Reaktion von Vanadocen(II) (**14**) mit 2,2'-Bipyridin (**23**) zu Komplex **85**. Durch formale 1e⁻-Oxidation mit Ferrocenium(III)tetraphenylborat (**31**) wechselt der Cp-Ligand in Komplex **86** wieder zurück in die η^5 -Koordination.

Durch Anwendung definierter Slip Parameter kann der Komplex eindeutig in die Gruppe der Verbindungen mit η^3 -koordinierten Cp-Liganden eingeordnet werden. Die formale 1e⁻-Oxidation des Komplexes durch Reaktion des mit Ferrocenium(III)salz **31** oxidierten Vanadocenium(III)tetraphenylborats (**15**) mit

2,2'-Bipyridin (**23**) führt zum stabilen 18e⁻-Komplex **86**, in dem beide Cp-Ringe wieder η^5 -koordiniert sind.

Generell verhalten sich Vanadocen(II)derivate überwiegend inert gegenüber N-Heterocyclen. Allerdings werden Reaktionen von 14 und 24 immer dann beobachtet, wenn letztere eine hohe Elektronenaffinität aufweisen. In diesen Fällen kommt es wie in der Titanchemie zu einer Reduktion des N-Heterocyclus durch das Metallocenderivat. Sie stellt in diesem Fall die Triebkraft der Reaktion dar. Diese These wird durch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten zweikernigen Decamethylvanadocen(II)komplexes 105 mit 4,4'-Azobis-Brückenliganden untermauert. Offensichtlich liegen pyridin (69) als die Redoxpotentiale von 69 und 24 in einem für die Bildung von 106 akzeptablen Bereich. Die Reduktion des Liganden in 105 wird durch die Ausbildung einer chinoidartigen Brückenstruktur belegt.





Die Verwendung von 1,4-Diisonitrilbenzol (84) als Brückenligand ermöglicht die Darstellung eines weiteren zweikernigen Komplexes des Decamethylvanadocens(II) (109). Die Reihe von Acetylenkomplexen des unsubstituierten Vanadocens(II) (14) konnte durch die Synthesen der Acetylenkomplexe mit Tolan (93), Bis(4-pyridyl)acetylen (98) und 2-(Trimetyhlsilylethinyl)pyridin (101) deutlich erweitert werden. Komplex 98 unterstreicht dabei die geringe Affinität des Vanadocens(II) (14) zu *N*-heterocyclischen Liganden mit stark negativeren Redoxpotentialen.



Abb. 4.4 Isolierte und charakterisierte Acetylenkomplexe mit Vanadocen(II) (14).

Vanadocenium(III)kationen gehen als typische Lewissäuren bevorzugt Reaktionen mit *N*-heterocyclischen Liganden ein. Dieses ist zum Beispiel möglich durch *in-situ* Herstellung von **15** durch Salzmetathese aus Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und Natriumtetraphenylborat (**113**), wobei dann mit *N*-heterocyclischen Liganden entsprechende Komplexierungen erfolgen. Nachteilig wirkt sich die schlechte Abtrennbarkeit des gebildeten Natriumchlorids aus. Auf diese Weise konnte allerdings der Vanadocenium(III)komplex mit Pyridin (**22**) in kristalliner Form erhalten werden (siehe Abb. 4.5).



Abb. 4.5 Durch Salzmetathese hergestellter Pyridinkomplex **22** des Vanadocenium(III)tetraphenylborats (**15**).

Als günstiger stellt sich der Einsatz von zuvor isoliertem, unkomplexiertem Vanadocenium(III)salz mit wenig koordinierenden Anionen wie Tetraphenylborat heraus, da dadurch in den Reaktionen mit den *N*-Heterocyclen keinerlei Nebenprodukte anfallen. Die Tetraphenylboratsalze, als literaturbekannte, gut

reproduzierbare Verbindungen, erweisen sich als ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für diese Syntheseroute. Die geringe Löslichkeit des Vanadocenium(III)tetraphenylborats (15) und dessen N-heterocyclischer Komplexe in allen gängigen organischen Lösungsmitteln läßt allerdings nur die Identifizierung des einkernigen Pyrazinkomplexes 115 zu (Synthese analog zu der von 119 in Abb. 4.6).



Abb. 4.6 Im Zuge der Doktorarbeit isolierte und charakterisierte ein- (116, 119), zwei- (120, 122) und dreikernige Decamethylvanadocenium(III)komplexe (125).

Im Gegensatz dazu weisen die entsprechenden Komplexe des Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborats (**32**) sehr gute Löslichkeiten in THF auf. Durch Überschichten der Reaktionslösungen mit *n*-Hexan kann so eine Reihe ein- (**116**, **119**), zwei- (**120**, **122**) und dreikerniger Decamethyl-vanadocenium(III)komplexe (**125**) mit *N*-heterocyclischen (Brücken)Liganden isoliert und charakterisiert werden (siehe Abb. 4.6).

Ionenradius Aufgrund des geringeren der Vanadium(III)zentren zum isoelektronischen Titan(II) kann nur ein Ligand pro Metalloceneinheit koordiniert werden, so dass die Darstellung molekularer Quadrate analog zum Titan bisher nicht realisiert werden konnte. Im Gegensatz zum zweikernigen Vanadium(II)komplex **105** kommt es bei den Decamethylvanadocenium(III)komplexen nicht zu einer Reduktion der Brückenliganden durch das Metall, was z. B. durch die Winkelung der Pyridylringe im 4,4'-Bipyridinkomplex **120** eindeutig belegt wird. Erste ESR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe deuten auf keinerlei elektronische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren hin.

In der Reaktion des Vanadocen(II)acetylenkomplexes **98** mit **32** ist ein Wechsel des Koordinationsmodus zu beobachten. Durch die Komplexierung des Decamethylvanadocenium(III)kations an die Pyridylreste erfolgt eine Deaktivierung der Acetylenbrücke, wodurch es zur Freisetzung des Vanadocens(II) (**14**) und Bildung des zweikernigen Komplexes **122** kommt.



Abb. 4.7 Wechsel des Koordinationsmodus des Bis(4-pyridyl)acetylenliganden (68) in Abhängigkeit der Oxidationsstufen der Vanadiumzentren in der Reaktion von 98 und 32 zu 122.

Vanadocen(IV)triflate eignen sich als Ausgangsverbindungen für Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen. Einerseits stabilisieren die Triflatliganden die Vanadium(IV)komplexe, andererseits erweisen sie sich als gute Abgangsgruppen für Ligandenaustauschreaktionen. Neben dem bekannten Vanadocen(IV)ditriflat (**81**) konnte *in-situ* das Vanadocen(IV)chlorotriflat (**129**) durch Oxidation von

Vanadocen(III)monochlorid (**66**) mit Silbertriflat erzeugt werden, welches als Ausgangsverbindung bei der Bildung des zweikernigen Vanadocen(IV)chlorokomplexes **130** mit Pyrazin (**3**) auftritt (siehe Abb. 4.8). In Lösung steht es allerdings im Gleichgewicht mit Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) und Vanadocen(IV)ditriflat (**81**), wodurch aus einer Lösung in THF ausschließlich **81** auskristallisiert.



Abb. 4.8 Im Zuge der Doktorarbeit identifizierte Vanadocen(IV)komplexe 128, 129, 130 und 132.

Die vorgestellten Vanadocen(IV)komplexe **128**, **130** und **132** sind vor allem deswegen interessant, weil sie im Vergleich zu den Vanadocenderivaten in den Oxidationsstufen II und III zwei (unterschiedliche) statt nur einen Liganden komplexieren können. Eine Substitution der noch vorhandenen Triflat bzw. Chloroliganden der hergestellten Komplexe durch Brückenliganden könnte die Bildung von molekularen Quadraten oder Rechtecken ermöglichen.

Die Reaktion von HATN-Derivaten mit Decamethylvanadocen(II) (**24**) hat eine selektive Reduktion einer Bisazineinheit unter Bildung von Dihydro-HATN-Derivaten zur Folge. Ein Reaktionsmechanismus ist vorgeschlagen, in dem das Vanadium(II)zentrum als Elektronenquelle sowie die Methylgruppen der Cp*-Liganden als Wasserstoffquelle dienen. Dabei könnte es zur Bildung einer radikalischen Zwischenstufe kommen, die zum antiaromatischen Dihydro-HATN-Derivat und der jeweiligen Ausgangsverbindung disproportioniert. Auf diesem Wege konnten bisher Dihydro-HATN (**139**) und Dihydro-HATNMe₆ (**143**) in Form leuchtend blauer Nadeln isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden.



quantenchemischen Rechnungen und Vergleich literaturbekannter Verbindungen höchstwahrscheinlich auf intramolekularen Charge-Transfer zurückzuführen.

Abb. 4.9 Selektive reduktive *N*-Hydrierung von HATN-Derivaten durch Decamethylvanadocen(II) (**24**) unter Ausbildung eines antiaromatischen Strukturmotivs (rot markiert).

Nachdem mit dieser Arbeit grundlegende Reaktivitäten unterschiedlich oxidierter Vanadocenderivate gegenüber aromatischen N-Heterocyclen aufgezeigt werden konnten, besteht nun die Möglichkeit mit den erarbeiteten Konzepten, diese Verbindungsklasse unter Verwendung neuer Liganden gezielt zu erweitern. Vor allem die Vanadocen(IV)komplexe bieten durch die Komplexierung zweier Liganden Möglichkeiten zum Aufbau molekularer Archtiketuren. Hier müssen in erster Linie die Löslichkeitseigenschaften verbessert werden, beispielsweise durch Cp*-Derivaten. Verwendung von Daneben stellen der mononukleare Pyrazinkomplex 119 und der Acetylenkomplex 98 ideale Synthesebausteine zum Aufbau heteromultinuklearer Komplexe dar.

Eine genauere Untersuchung der elektrochemischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der mehrkernigen Verbindungen muss durchgeführt werden und zu diesem Zweck bestehende Kooperationen ausgebaut und neue etabliert werden.

Des Weiteren ist eine Aufklärung des Mechanismus der reduktiven *N*-Hydrierung der HATN-Derivate mit Decamethylvanadocen(II) (**24**) notwendig und eine Übertragung des Konzeptes auf andere Substrate muss weiter untersucht werden. Ebenso steht eine Übertragung des oben erwähnten Syntheseprinzips in einen katalytischen Prozess noch aus.

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter rigorosem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Synthesen unter Verwendung der üblichen Schlenktechniken mit Stickstoff 5.0 als Schutzgas (200 mbar Überdruck) durchgeführt. Glasgeräte wurden vor dem Gebrauch mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Beim Einwiegen und Abfüllen fester Substanzen kam eine Handschuhbox unter Argonatmosphäre zum Einsatz. Flüssige Substanzen und Lösungen wurden mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen durch ein Septum transferiert.

Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen unter Schutzgas destilliert, wobei halogenfreie Lösungsmittel über Natrium bzw. Natrium/Kalium-Legierung und Benzophenon als Indikator, halogenierte Lösungsmittel hingegen über CaH₂ getrocknet wurden.

Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, haben alle verwendeten Chemikalien die Qualität "rein" oder eine vergleichbare und wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen. Natriumcyclopentadienid (**26**) und Lithium-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienid (**29**) wurden nach Hausvorschriften hergestellt.

5.2 Analytik

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker AVANCE 300 Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 300.1 MHz, ¹³C-NMR: 75.5 MHz) oder einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 500.1 MHz, ¹³C-NMR: 125.8 MHz) aufgenommen.

Oxidations- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen vermessen. Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (¹H-NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (¹³C-NMR) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen Tetramethylsilan (δ = 0 ppm) angegeben.

Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

Massenspektrometrie (MS)

Die EI-(Elektronenstoß lonisation) und CI-(Chemische **I**onisation) Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT 95 mit Datenstation DEC-Station 5000 aufgenommen. Bei der chemischen Ionisation diente iso-Butan als Reaktandgas. Oxidations- und hydrolyseempfindliche sowie schwerlösliche Substanzen wurden in fester Form aus einer abgeschmolzenen Kapillare zugeführt. Electro Spray Ionisation (ESI) Massenspektren wurden mit einem Finnigan-LCQ Spektrometer gemessen. Für die Messung hochaufgelöster ESI Massenspektren wurde ein Micromass Premier quadrupole-time of flight (Q-TOF) Spektrometer verwendet. Für die ESI Messungen wurden die entsprechenden Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel in hoher Verdünnung gelöst und per Spritze injiziert. Die Auswertung erfolgte mit Xcalibur 1.2 von Finnigan. Es werden nur besonders charakteristische Signale aufgeführt und deren Masse/Ladungs-Verhältnis als dimensionslose Zahl angegeben.

Infrarotspetroskopie (IR)

Für IR-Spektren wurden die Proben als KBr-Pressling auf einem *Bruker Vektor 22 Spektrometer* (Wellenzahl: 4000 bis 400 cm⁻¹) vermessen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit. Die Auswertung der Spektren fand mit Hilfe des Programms *OPUS 2.0.5* statt.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit einem polyfluorierten Öl auf einem Markröhrchen fixiert und die Messung bei 153(2) K durchgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die

Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS* bzw. *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit Mo-K_a-Strahlung (λ = 71.073 pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97) und es wurde gegen F² verfeinert.^[149]

Kristalldaten und Angaben zur Messung sowie zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden zum einen von der Analytische Laboratorien GmbH in D-51789 Lindlar durchgeführt, zum anderen im Hause an einem *EURO EA 3000* der Firma *EURO VECTOR S.P.A.* vermessen.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunktbestimmungen wurden auf einem *Mel-Temp* Gerät der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, durchgeführt. Die Schmelzpunkte der jeweiligen Substanzen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Die ESR-Spektren wurden auf einem *CW-EPR Spektrometer ELEXSYS E500* der Firma *Bruker* im X-Band gemessen. Die Verbindungen wurden als Lösungen in THF mit einer maximalen Konzentration von 1 w-% unter Schutzgas in einem Glasröhrchen mit vier Millimeter Durchmesser bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Die Auswertung erfolgte über das Programm *Xepr 2.4b33* der Firma *Bruker*. Simulationen von Spektren der vermessenen Verbindungen wurden mit dem Programm *WIN-EPR-SIMFONIA* (*Version 1.2*) der Firma *EPR Division Bruker Instruments Inc.* angefertigt.

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Aufnahme der cyclischen Voltammogramme erfolgte mit einem computergesteuerten Potentiostaten des Typs *620b* der Firma *CH Instruments*. Zur Steuerung des Potentiostaten und der Datenerfassung wurde die Software *CHI 3.23* verwendet. Für die Messungen wurde eine Dreielektrodenanordnung gewählt. Als Arbeitselektrode wurde eine selbst hergestellte Platin-Makro-

Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Vor jeder Messung wurde diese in einer wässrigen Al₂O₃-Lösung poliert. Die Gegenelektrode bildete ein Platinblech mit einer Oberfläche von 2 cm². Eine selbst gefertigte Haber-Luggin-Dual-Referenzelektrode vervollständigte den Elektrodensatz.^[103] Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in über Phosphorpentoxid getrocknetem und bidestilliertem Acetonitril durchgeführt. Dabei wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz verwendet und die Verbindungen als 0.1 mM Lösungen vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen der UV/Vis-Spektren wurden an einem *Specord 200* der Firma *analytik jena* durchgeführt. Bei den Messungen wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Für die Auswertung der Spektren stand das Programm *WinASPECT (Version 1.6.13.0)* von *analytic jena* zur Verfügung.

Thermogravimetrische Analyse / simultane Differentialthermoanalyse (TGA/SDTA)

Die thermogravimetrischen Analysen und Differentialthermoanalysen wurden simultan auf einem *TGA/SDTA 851^e* der Firma *Mettler-Toledo GmbH* gemessen. Für die Auswertung der Messungen wurde das Programm *Mettler Toledo Stare Software 8.1* verwendet.

5.3 Präparativer Teil

5.3.1 Ausgangsverbindungen

Darstellung von Vanadocen(II) (14)^[150]

5 g (31.79 mmol) Vanadium(III)chlorid (25) wurden in 60 ml THF für

4 h Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das rote [VCl3:3THF]

(27) bildete. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war,



wurden 3.64 g (3.5 Äquiv., 55.63 mmol) Zinkpulver dazu gegeben und die

entstandene Suspension für 24-48 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wechselte die Farbe der Lösung von rot nach grün-grau. Dann wurde eine zuvor frisch zubereitete Natriumcyclopentadienidlösung (**26**) in 65 ml THF (2.2 Äquiv., 69.94 mmol) per Kanüle zu der Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss erhitzt und daraufhin für weitere 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die violett-graue Suspension wurde dann bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand einmal mit 100 ml und zweimal mit 25 ml *n*-Hexan extrahiert und die Lösung über eine 4er-Umkehrfritte abdekantiert. Bei -20 °C kristallisierte das Vanadocen als schwarz-violette Kristalle aus dem Extrakt aus. Die Lösung wurde mehrfach um die Hälfte eingeengt und so weitere Fraktionen erhalten.

Ausbeute: 3.858 g (21.30 mmol, 67%)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[151, 152]

Darstellung von Vanadocenium(III)tetraphenylborat (15)^[47]

500 mg (2.76 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 1.31 g (2.62 mmol, 0.95 Äquiv.) Ferrocenium(III)tetraphenylborat (**31**) wurden in 20 ml Toluol bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Farbe änderte sich sofort von violett nach grau-grün. Die Lösung wurde filtriert und der graue Feststoff, welcher das



Produkt darstellte, auf einer Isolierfritte gesammelt. Anschließend wurde der Feststoff zweimal mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des THF-Adduktes **82** der Verbindung konnten durch Überschichten einer gesättigten THF Lösung von **15** mit der gleichen Menge *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute:1.050 g (2.10 mmol, 76%)Schmelzpunkt:120-121 °C (Zers.)CI-MS (*i*-Butan):m/z (%) = 183.2 (2), 182.1 (19), 181.1 (100) [Cp₂V⁺], 166.2 (5), 165.2 (37), 164.2 (10) [(BPh₂)⁺]

Die analytischen Daten von **15** entsprechen den Literaturangaben.^[47]

Analytische Daten von 82:



Ausbeute: 7 mg (0.01 mmol, 12%)

Schmelzpunkt: 184-186 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3049$ (m), 3034 (w), 2995 (w), 2980 (w), 2894 (w), 1578 (w), 1477 (m), 1426 (m), 1263 (w), 1146 (w), 1065 (w), 1021 (m), 874 (m), 823 (s), 742 (s), 734 (s), 707 (s), 625 (w), 613 (w), 604 (m) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 255.1 (1), 254.1 (16), 253.1 (100) [M⁺], 237.1 (19) [(BPh₂ + THF)⁺], 181.1 (14) [Cp₂V⁺]

Darstellung von Vanadocen(IV)dichlorid (16)^[153]

500 mg (2.76 mmol) Vanadocen(II) (**24**) wurden in 40 ml trockenem THF gelöst. Zu der Lösung wurde ein Überschuss (0.96 ml, 1.5 g, 11.04 mmol, 4 Äquiv.) Phosphor(III)chlorid (**146**) gespritzt. Die Lösung wurde grün, beginnend von violett über blau und ein grüner



Feststoff fiel aus. Die Suspension wurde über eine Umlauffritte abfiltriert. Der Feststoff war das gewünschte Produkt, welches mit dem THF wieder extrahiert

wurde. Nach der Extraktion wurde der Produkt auf einer Isolierfritte gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 629 mg (2.49 mmol, 90%)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[154]

Darstellung von Decamethylvanadocen(II) (24)^[36]

10 g (63.58 mmol) Vanadium(III)chlorid (**25**) wurden in 120 ml THF für 4 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das rote [VCl₃·3THF] (**27**) bildete. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 7.28 g (3.5 Äquiv., 111.26 mmol) Zinkpulver dazu gegeben



und die entstandene Suspension für 24-48 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wechselte die Farbe der Lösung von rot nach grün-grau. Anschließend wurde eine zuvor frisch zubereitete Lithium(pentamethylcyclopentadienyl)suspension (**29**, 18.16 g, 127.80 mmol, 2.01 Äquiv.) in 100 ml THF per Umfüllbogen zu der Reaktionslösung gegeben, die Reaktionsmischung für 7 h unter Rückfluss erhitzt und abschließend für weitere 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrot-graue Suspension wurde dann bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde einmal mit 100 ml und zweimal mit 25 ml *n*-Pentan extrahiert und die Lösung über eine 4er-Umkehrfritte abdekantiert. Aus dem Extrakt wurden bei -80 °C tiefrote Kristalle des Decamethylvanadocens(II) (**24**) erhalten. Die Lösung wurde mehrfach um die Hälfte eingeengt und so weitere Fraktionen erhalten.

Ausbeute: 14.205 g (44.20 mmol, 70%)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[36]

Darstellung von Ferrocenium(III)tetraphenylborat (31)

Herstellung durch Oxidation von Ferrocen(II) mit Schwefelsäure und anschließender Fällung des Ferrocenium(III)salzes **31** mit Natriumtetraphenylborat (**113**).^[155]



Darstellung von Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (32)^[48, 49]

1 g (3.11 mmol) Decamethylvanadocen(II) (24) und 1.49 g (2.96 mmol, 0.95 Äquiv.) Ferrocenium(III)tetraphenylborat (31) wurden in 20 ml Toluol suspendiert. Die Farbe wechselte sofort von tiefrot zu braun und die Reaktionslösung wurde für



1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff über eine Isolierfritte abfiltriert, zweimal mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde so als braun-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.085 g (1.77 mmol, 57%)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[48]

Darstellung von Vanadocen(III)monochlorid (66)^[156]

1 g (5.52 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 921 mg (3.31 mmol, 0.6 Äquiv.) Blei(II)chlorid (**145**) wurden in 30 ml THF suspendiert. Die Suspension wurde mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis sie eine tiefblaue Farbe hatte. Dann wurde sie von



dem entstandenen Blei abfiltriert, in eine Sublimationsapparatur überführt und bis zur Trockne eingeengt. Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum (8x10⁻³ mbar) bei ca. 125-150 °C sublimiert. An dem Kühlfinger schieden sich dunkelblaue Nadeln des Vanadocen(III)monochlorids (**66**) ab.

Ausbeute: 1.109 g (5.12 mmol, 93%)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[157]

Darstellung von Vanadocen(IV)ditriflat (81)^[33]

76 mg (0.3 mmol) Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) und 162 mg (0.63 mmol, 2.1 Äquiv.) Silbertriflat wurden in 20 ml THF gelöst und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert. Das Produkt kristallisierte



aus der Reaktionslösung in Form von für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter grüner Platten, indem die Lösung mit 5 ml einer 1:1-Mischung THF/*n*-Hexan überschichtet wurde, welche wiederum mit 20 ml *n*-Hexan überschichtet wurde. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	94 mg (0.20 mmol, 66%)
Schmelzpunkt:	> 300 °C
IR (KBr):	\tilde{v} = 3129 (m), 1441 (m), 1334 (s), 1239 (s), 1212 (s), 1168 (s), 1128 (w), 1072 (w), 1035 (s), 905 (w), 847 (s), 762 (w), 629 (s), 589 (m), 522 (m), 508 (m), 416 (m) cm ⁻¹
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 659.8 (27) [(M-OTf) ₂ ⁺], 510.9 (100) [(M+SH) ⁺], 332.0 (5), 331.0 (17), 330.0 (68) [(M-OTf) ⁺], 181.0 (29) [Cp ₂ V ⁺]
HR-CI-MS (<i>i</i> -Butan):	C ₁₂ H ₁₀ F ₆ O ₆ S ₂ V: <i>m</i> /z ber.: 479.9341; gef.: 479.9343
C,H,S-Analyse	$C_{12}H_{10}F_6O_6S_2V$: % ber.: C 30.07, H 2.10, S 13.38; gef.: C 29.96, H 2.09, S 13.75

5.3.2 Ligandsynthesen

Darstellung von Bis(4-pyridyl)acetylen (68)

Hergestellt in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (71) über 1,2-Dibrom-1,2-di-(4-pyridyl)ethan (150)und Eliminierung zum 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen (68).[158]

Darstellung von 4,4⁻-Azobispyridin (69)

Hergestellt durch oxidative Kupplung von 4-Aminopyridin (108) mit Natriumhypochlorid.[159]

Darstellung von 3,3'-Azobispyridin (70)

Hergestellt durch oxidative Kupplung von 3-Aminopyridin (147) mit Natriumhypochlorid.^[160]

Darstellung von 1,4-Diisocyanobenzol (84)

Hergestellt in einer zweistufigen Synthese ausgehend Θ von 1,4-Phenylendiamin (148) über das N,N-Diformyl-1,4-phenylendiamin (149) und Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid zum 1,4-Diisocyanobenzol (84).^[161, 162]

Darstellung von 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylen (88, HATN)

Umsetzung von Hexaketocyclohexan (151) mit 1,2-Phenylendiamin (152).^[144]









Darstellung von 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylen (89, HATNMe₆)

Umsetzung von Hexaketocyclohexan (**151**) mit 4,5-Dimethyl-1,2-Phenylendiamin (**153**).^[163]

Darstellung von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)-2,4,6-triazin (104, 4-TPT)

Hergestellt durch dreifache Kondensation von 4-Cyanopyridin (**127**) mit Hilfe von Kaliumhydroxid und 18-Krone-6.^[132]

5.3.3 Einzelbeschreibung der Versuche

Darstellung von 22^[35]

50 mg (0.23 mmol) Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und 79 mg (0.23 mmol) Natriumtetraphenylborat (**113**) wurden in 7 ml THF annähernd gelöst, 75 μl (0.92 mmol, 4 Äquiv.) Pyridin (**10**) zugespritzt, 30 s gerührt und bei Raumtemperatur über Nacht

stehengelassen. Die Farbe der Lösung änderte sich langsam von blau zu





Θ

blau-violett und es entstand amorphes NaCl. Über Nacht bildeten sich blau-violette Kristalle in Form von Plättchen von **22**, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Reaktionslösung wurde anschließend kurz erhitzt und dann heiß über eine großporige Fritte filtriert, wobei nur die Kristalle auf der Fritte zurückblieben. Sie wurden mit etwas *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 54 mg (0.09 mmol, 41%)

Schmelzpunkt: 210-212 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3450$ (br), 3090 (w), 3054 (m), 2989 (w), 1604 (m), 1578 (m), 1477 (m), 1444 (m), 1422 (m), 1359 (w), 1250 (w), 1175 (w), 1152 (w), 1129 (w), 1068 (m), 1032 (w), 1017 (m), 1005 (m), 828 (s), 751 (m), 734 (s), 704 (s), 610 (m), 458 (w) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 262.0 (2), 261.0 (19), 260.0 (100) [M⁺], 181.0 (14) [Cp₂V⁺], 80.0 (100) [(PyH)⁺]
- HR-CI-MS (*i*-Butan): C₁₅H₁₅NV⁺: *m*/z ber.: 260.0644; gef.: 260.0648
- C,H,N-Analyse C_{39}H_{35}BNV: % ber.: C 80.84, H 6.09, N 2.42; gef.: C 80.12, H 6.51, N 2.44

Darstellung von 85^[35, 79]

181 mg (1 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 190 mg (1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) 2,2'-Bipyridin (**23**) wurden in 20 ml bzw. 5 ml *n*-Hexan gelöst, beide Lösungen vereinigt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 18 h stehen gelassen. Die Farbe ändert sich sofort von violett nach schwarz. Beim



Abkühlen der Lösung auf -80 °C wurde **85** in Form von schwarzen Kristallen erhalten. Diese wurden durch Waschen mit kaltem *n*-Hexan gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bei -16 °C erhalten werden.

Ausbeute: 178 mg (0.53 mmol, 53%)

Schmelzpunkt:	86 °C (Zers.)
IR (KBr):	\tilde{v} = 3044 (w), 1571 (s), 1504 (s), 1454 (s), 1417 (m), 1354 (w), 1301 (m), 1254 (m), 1147 (m), 1124 (w), 1082 (w), 1039 (w), 1015 (w), 955 (m), 818 (m), 806 (m), 784 (m), 758 (m), 742 (s), 683 (w), 653 (w), 616 (w) cm ⁻¹
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	<i>m</i> / <i>z</i> (%) = 337.2 (46) [M ⁺], 157.2 (100) [(2,2´-bpyH) ⁺]
C,H,N-Analyse	$C_{20}H_{18}N_2V$: % ber.: C 71.21, H 5.38, N 8.30; gef.: C 70.97, H 5.30, N 8.34

Darstellung von 86^[79]

37 mg (0.07 mmol) Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) wurden in 40 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde filtriert und mit einer Lösung aus 12 mg (0.07 mmol) 2,2'-Bipyridin (**23**) in



20 ml *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich innerhalb von zwei Wochen blau-violette Nadeln von **86**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	35 mg (0.05 mmol, 73%)
Schmelzpunkt:	220-222 °C (Zers.)
IR (KBr):	\tilde{v} = 3053 (m), 2963 (m), 1601 (m), 1477 (m), 1442 (m), 1425 (m). 1261 (s), 1242 (s), 1155 (s), 1103 (br), 1017 (br), 945 (m), 802 (br), 769 (m), 733 (s), 703 (s), 657 (m), 610 (m) cm ⁻¹
ESI-MS (CH ₃ CN):	pos.: <i>m/z</i> (%) = 339.3 (2), 338.1 (18), 337.1 (100) [M ⁺], 168.7 (83) [M ²⁺]
	neg.: <i>m/z</i> (%) = 320.3 (24), 319.3 (100), 318.5 (24) [(BPh ₄) ⁻]
HR-ESI-QTOF-MS (CH₃CN):	pos.: <i>m/z</i> (%) = 337.0906 (100) [M ⁺], 168.5456 (42) [M ²⁺]

C,H,N-Analyse

 $C_{44}H_{38}BN_2V:~\%$ ber.: C 80.49, H 5.83, N 4.27; gef.: C 79.86, H 5.85, N 4.83

Darstellung von 93

90 mg (0.5 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 107 mg (0.6 mmol, 1.2 Äquiv.) Tolan (**94**) wurden in 20 ml Toluol gelöst und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung wechselte sofort von violett zu braun-gelb. Das Toluol wurde anschließend im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Cyclohexan wieder gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur



gerührt. Danach wurde das Cyclohexan im Vakuum wieder entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei -16 °C konnte **93** in Form von dunkelbraunen Kristallen erhalten werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

- Ausbeute: 117 mg (0.33 mmol, 65%)
- Schmelzpunkt: 116-118 °C (Zers.)
- IR (KBr): $\tilde{v} = 3064$ (w), 2958 (w), 2924 (w), 2856 (w), 1767 (m), 1710 (w), 1586 (m), 1479 (m), 1436 (m), 1309 (m), 1260 (s), 1239 (s), 1185 (m), 1122 (m), 1066 (m), 1017 (m), 1006 (m), 985 (m), 949 (w), 927 (w), 839 (w), 806 (s), 756 (s), 689 (s), 673 (m) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 237.1 (1), 236.1 (7), 235.1 (33) [(M+C₄H₈)²⁺] 361.1 (7), 360.1 (47), 359.1 (100) [M⁺], 362.1 (1), 361.1 (7), 360.1 (47) [(M+H)⁺]

HR-CI-MS (*i*-Butan): $C_{24}H_{20}V^+$: *m*/z ber.: 359.1005; gef.: 359.1008

C,H-Analyse $C_{24}H_{20}V + ({}^{1}/_{6*}C_{6}H_{12})$: % ber.: C 80.42, H 5.94; gef.: C 79.51, H 6.38

Darstellung von 98

37 mg (0.2 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 36 mg (0.2 mmol) Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**) wurden in 20 ml Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung änderte schnell ihre Farbe von violett nach braun-gelb. Durch Kristallisation bei -16 °C konnte **98** in Form von braun-gelben Kristallen erhalten werden, die auch für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Durch einengen der



Mutterlauge bis zur Sättigung und anschließender Kristallisation bei -40 °C konnte eine weitere Fraktion der Verbindung erhalten werden. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	40 mg (0.11 mmol, 55%)
	- 5(

Schmelzpunkt: 134-136 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3067$ (w), 1782 (m), 1771 (m), 1745 (m), 1579 (s), 1526 (m), 1479 (m), 1432 (w), 1408 (m), 1385 (w), 1308 (w), 1267 (w), 1212 (w), 1019 (w), 1010 (w), 989 (m), 814 (s), 684 (w), 558 (m), 550 (m) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 363.2 (9), 362.2 (39), 361.2 (100) [M⁺], 364.2 (1), 363.2 (9), 362.2 (39) [(M+H)⁺]
- EI-MS (70 eV): m/z (%) = 361.0 (1) [M⁺], 181.0 (100) [Cp₂V⁺], 180.0 (57) [C₂Py₂⁺], 116.0 (29) [CpV⁺]
- HR-CI-MS (*i*-Butan): C₂₂H₁₈N₂V⁺: *m*/z ber.: 361.0910; gef.: 361.0912
- C,H,N-Analyse C₂₂H₁₈N₂V: % ber.: C 73.13, H 5.02, N 7.75; gef.: C 72.66, H 5.40, N 7.69

Darstellung von 101

37 mg (0.2 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 70 mg (0.4 mmol) 2-(Trimethylsilylethinyl)pyridin (**102**) wurden in 20 ml Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich mit der Zeit eine braune Lösung. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und **101** blieb in Form eines braunen zähen Öles zurück.



Ausbeute:	Nicht bestimmbar, da Verunreinigungen nicht abtrennbar sind
IR (NaCl-Platten):	$\tilde{v} = 3066$ (m), 3047 (m), 2954 (s), 2897 (m), 2166 (w), 2075 (w), 1763 (s), 1578 (s), 1560 (m), 1460 (s), 1421 (s), 1363 (w), 1248 (s), 1221 (m), 1146 (m), 1122 (w), 1088 (m), 1065 (m), 1045 (m), 1018 (s), 989 (m), 868 (vs), 843 (vs), 802 (vs), 781 (vs), 754 (s), 741 (s), 685 (m), 654 (m), 629 (w), 611 (w), 592 (w), 563 (w), 544 (w), 438 (w) cm ⁻¹
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 359.2 (2), 358.2 (8), 357.2 (30), 356.2 (100) [M ⁺], 181.1 (17) [Cp ₂ V ⁺], 176.1 (48) [(PyC ₂ TMS+H) ⁺]
HR-CI-MS (<i>i</i> -Butan):	C ₂₀ H ₂₃ NSiV ⁺ : <i>m</i> /z ber.: 356.1039; gef.: 356.1041

Darstellung von 105

80 mg (0.25 mmol) Decamethylvanadocen(II) (**24**) wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit 5 ml einer 1:1-Mischung Toluol/ *n*-Hexan überschichtet, welche wiederum mit einer Lösung von



47 mg (0.25 mmol) 4,4'-Azobispyridin (**69**) in 18 ml *n*-Hexan überschichtet wurde. Durch Ineinanderdiffundieren der Lösungen bildeten sich an der Phasengrenze schwarze Kristalle von **105** und die Lösung wechselte ihre Farbe von rot bzw. orange zu braun. Die Kristalle eigneten sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Lösung wurde dekantiert, die kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.
Ausbeute:	70 mg (0.07 mmol, 56% bezogen auf 24)		
Schmelzpunkt:	165-166 °C		
IR (KBr):	\tilde{v} = 3020 (w), 2962 (m), 2904 (m), 2852 (m), 1604 (s), 1512 (m), 1493 (m), 1429 (m), 1379 (m), 1300 (m), 1261 (w), 1201 (w), 1178 (m), 1065 (w), 1005 (s), 943 (w), 802 (m), 731 (w), 694 (w), 613 (w), 534 (w), 505 (w), 465 (w), 422 (w) cm ⁻¹		
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 417.2 (4), 416.2 (24), 415.2 (100) [(Cp* ₂ V(4-PyNH ₂)) ⁺], 323.2 (1), 322.2 (13), 321.2 (58) [(Cp* ₂ V) ⁺], 95.1 (24) [(4-PyNH ₂ +H) ⁺]		
HR-CI-MS (<i>i</i> -Butan):	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ V ⁺ : <i>m/z</i> ber.: 415.2313; gef.: 415.2320		
ESR:	130 K, THF, $v = 9.4236$ GHz $g_{II} = 1,966(5)$ $A_{II} = 103(1)$ G $g_{\perp} = 1,978(5)$ $A_{\perp} = 78(1)$ G		
C,H,N-Analyse	$C_{50}H_{68}N_4V_2{:}\ \%$ ber.: C 72.62, H 8.29, N 6.77; gef.: C 72.40, H 8.74, N 7.15		

161 mg (0.5 mmol) Decamethylvanadocen(II) (**24**) und 64 mg (0.5 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol (**84**) wurden jeweils in 20 ml Toluol gelöst, über eine Kanüle vereinigt und zwei Tage auf 60 °C erhitzt, ohne zu rühren Die Lösung änderte sofort ihre Farbe von rot zu dunkelbraun. Komplex **109** fiel in Form eines braunen



amorphen Feststoffs an und an der Phasengrenze bildeten sich einzelne schwarze Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Suspension wurde filtriert, der zurückgebliebene Feststoff mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:144 mg (0.19 mmol, 75% bezogen auf 24)Schmelzpunkt:> 300 °CIR (KBr): $\tilde{v} = 3288$ (br), 2966 (m), 2910 (m), 2856 (m), 2079 (s),
2037 (s), 1682 (m), 1603 (s), 1504 (s), 1439 (m), 1410 (m),
1379 (m), 1308 (m), 1259 (m), 1163 (w), 1086 (w),
1068 (w), 989 (m), 825 (m), 731 (m), 696 (m), 515 (w) cm^{-1}

Darstellung von 115

18 mg (0.036 mmol) Vanadocenium(III)tetraphenylborat (**15**) wurden in 20 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde filtriert und mit 3 ml Diethylether überschichtet, welcher wiederum mit einer Lösung aus 6 mg (0.08 mmol) Pyrazin (**3**) in



10 ml *n*-Hexan überschichtet wurde. Es bildeten sich dunkelblaue Kristalle von **115**. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9 mg (0.015 mmol, 43%)

Schmelzpunkt: 197-199 °C (Zers.)

IR (KBr):

 \tilde{v} = 3105 (w), 3049 (m), 2995 (m), 2981 (m), 2895 (w), 1579 (w), 1477 (m), 1425 (m), 1265 (w), 1182 (w), 1149 (w), 1122 (w), 1066 (w), 1020 (m), 874 (m), 824 (s), 743 (s), 735 (s), 708 (s), 625 (w), 604 (m), 478 (w), 461 (w) cm⁻¹

100 mg (0.16 mmol) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) wurden in 20 ml THF suspendiert, 30 μl (29.5 mg, 0.37 mmol) Pyridin (**10**) zugespritzt und für zwei Wochen



auf 60 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich mit der Zeit grün. Anschließend wurde die Lösung filtriert und mit 20 ml *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze und am Boden bildeten sich Kristalle von **116** in Form von grünen Plättchen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

f 24)
f 24

- Schmelzpunkt: 217-219 °C (Zers.)
- IR (KBr): \tilde{v} = 3051 (m), 3034 (m), 2978 (m), 2910 (m), 2852 (m), 1943 (w). 1867 (w), 1803 (w), 1759 (w), 1643 (w), 1603 (m), 1578 (m), 1478 (m), 1443 (m), 1421 (m), 1381 (m), 1309 (m), 1259 (m), 1211 (m), 1182 (m), 1155 (m), 1120 (m), 1065 (m), 1032 (m), 1018 (m), 985 (m), 860 (w), 841 (m), 804 (w), 762 (m), 744 (m), 731 (s), 710 (s), 698 (s), 623 (w), 611 (s), 500 (w), 467 (w), 432 (w) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 402.3 (3), 401.3 (23), 400.3 (68) [M⁺], 323.3 (9), 322.3 (38), 321.3 (100) [(Cp*₂V)⁺], 80.1 (12) [(PyH)⁺]
- HR-CI-MS (*i*-Butan): C₂₅H₃₅NV⁺: *m*/z ber.: 400.2209; gef.: 400.2207
- C,H,N-Analyse C₄₉H₅₅BNV: % ber.: C 81.77, H 7.70, N 1.95; gef.: C 80.86, H 8.49, N 1.64

96 mg (0.15 mmol) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) und 12 mg (0.15 mmol) Pyrazin (**3**) wurden in 20 ml THF suspendiert und für zwei Wochen auf 60 °C



erhitzt, ohne zu rühren. Die Farbe der Lösung wechselte nach einiger Zeit von gelbbraun zu grün und die Feststoffe gingen in Lösung. Anschließend wurde die Lösung bei Raumtemperatur filtriert und mit 20 ml *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich Kristalle von **119** in Form von gelb-braunen Platten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 38 mg (0.05 mmol, 33%)

Schmelzpunkt: 211-213 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3051$ (m), 3037 (m), 2980 (m), 2906 (m), 2856 (m), 1944 (w), 1879 (w), 1817 (w), 1764 (w), 1579 (m), 1478 (m), 1451 (w), 1426 (m), 1412 (m), 1381 (w), 1309 (m), 1241 (m), 1182 (w), 1146 (m), 1064 (w), 1050 (w), 1031 (w), 1018 (m), 985 (m), 914 (w), 841 (w), 809 (m), 731 (s), 705 (s), 612 (m), 604 (m), 480 (w), 440 (w) cm⁻¹
- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 401.1 (4), 400.1 (23), 399.1 (63) [(M-2H)⁺], 323.1 (3), 322.1 (27), 321.1 (100) [(Cp*_2V)⁺]
- ESI-MS (THF): pos.: m/z (%) = 444.2 (1), 443.2 (3), 442.2 (9) [(M-2H+C₃H₇)⁺], 388.2 (5), 387.2 (22), 386.2 (29), 385.2 (100) [(M-CH₂-H)⁺], [(M-CH₂-2H)⁺]
- HR-CI-MS (*i*-Butan): C₂₄H₃₄N₂V⁺: *m*/z ber.: 401.2162; gef.: 401.2165

ESR: 115 K, THF, v = 9.4268 GHz

 $g_{II} = 1.949(5)$ $A_{II} = 108(1)$ G $g_{\perp} = 1.979(5)$ $A_{\perp} = 75(1)$ G

C,H,N-Analyse

 $C_{48}H_{54}BN_2V + (^{1}/_{2*}C_6H_{14})$: % ber.: C 80.20, H 8.05, N 3.67; gef.: C 78.40, H 8.17, N 3.69

Darstellung von 120



96 mg (0.15 mmol) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) und 24 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bipyridin (**34**) wurden in 20 ml THF gelöst und für drei Tage auf 60 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung änderte sich von braun nach grün. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur filtriert und mit 20 ml *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich Kristalle von **120** in Form von braun-grünen Blöcken, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (0.04 mmol, 51% bezogen auf **24**)

Schmelzpunkt: 258-260 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3052$ (m), 3035 (m), 2996 (m), 2982 (m), 2904 (m), 1939 (w), 1878 (w), 1816 (w), 1606 (m), 1579 (m), 1479 (m), 1450 (m), 1426 (m), 1410 (m), 1380 (m), 1308 (w), 1261 (m), 1211 (w), 1182 (m), 1148 (m), 1064 (m), 1031 (m), 1018 (m), 845 (w), 821 (m), 731 (s), 704 (s), 612 (m), 604 (m), 439 (w) cm⁻¹ CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 842.8 (2), 841.8 (11), 840.8 (50), 839.7 (100) $[(M+C_3H_6)^+]$
- HR-CI-MS (*i*-Butan): $C_{50}H_{168}N_2V_2^{2+}$: *m*/z ber.: 399.2131; gef.: 399.2127
- C,H,N-Analyse $C_{98}H_{108}B_2N_2V_2 + (2*C_4H_8O)$: % ber.: C 80.49, H 7.90, N 1.77; gef.: C 81.18, H 8.07, N 2.03



<u>Variante A:</u> 18 mg (0.1 mmol) Vanadocen(II) (**14**) und 18 mg (0.1 mmol) Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**) wurden in 20 ml THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Suspension aus 128 mg (0.2 mmol) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) in 20 ml THF zugegeben und die Reaktionslösung für zwei Wochen auf 60 °C erhitzt. Es bildeten sich Kristalle von **122** in Form von braunen langen Nadeln, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 61 mg (0.04 mmol, 42% bezogen **68**)

Schmelzpunkt: 265-267 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{v} = 3053$ (m), 2998 (m), 2982 (m), 2904 (m), 1607 (m), 1581 (w), 1501 (w), 1478 (m), 1427 (m), 1411 (m), 1379 (m), 1318 (w), 1262 (m), 1207 (w), 1181 (w), 1147 (w), 1059 (w), 1018 (m), 844 (m), 804 (w), 741 (m), 729 (s), 704 (s), 604 (m), 552 (w), 481 (w), 461 (w), 439 (w) cm⁻¹

- CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 841.7 (7), 840.7 (31), 839.7 (52) [(M+CH₄+H)⁺], 323.1 (5), 322.1 (48), 321.1 (100), 320.1 (31) [(Cp*₂V)⁺; (BPh₄+2H)⁺], 181.1 (38) [(C₂Py₂+H)⁺], 165.1 (65) [(BPh₂)⁺], 135.2 (27) [(Cp*)⁺]
- C,H,N-Analyse C_{100}H_{108}B_2N_2V_2: % ber.: C 82.18, H 7.45, N 1.92; gef.: C 81.43, H 8.18, N 2.14

<u>Variante B:</u> 100 mg (0.16 mmol) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) wurden in 40 ml THF gelöst und durch Filtrieren von möglichen Rückständen befreit. Dann wurden 28 mg (0.16 mmol) Bis(4-pyridyl)acetylen (**68**) in 5 ml THF gelöst, beide Lösungen über einen Umfüllbogen vereinigt und zwei Wochen auf 60 °C erhitzt. Es bildeten sich Kristalle von **122** in Form von feinen, braunen Nadeln, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7 mg (0.01 mmol, 6% bezogen auf 24)

Darstellung von 125



<u>Variante A:</u> 100 mg (0.16 mmol, 3.2 Äquiv.) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) und 16.3 mg (0.05 mmol) 4-TPT (**104**) wurden in 50 ml THF gelöst und für zwei Wochen auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde die nun grüne Reaktionslösung bei Raumtemperatur von unlöslichen Rückständen abfiltriert und mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet. Es bildeten sich lange, grün-gelbe Nadeln von **125**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse mäßig geeignet waren. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 15 mg (0.006 mmol, 11% bezogen auf **104**)

Schmelzpunkt: 250-252 °C (Zers.)

- IR (KBr): $\tilde{v} = 3053$ (m), 3034 (m), 2981 (m), 2960 (m), 2912 (m), 2854 (m), 1940 (w), 1878 (w), 1816 (w), 1759 (w), 1618 (w), 1578 (m), 1570 (m), 1514 (s), 1479 (m), 1425 (m), 1373 (s), 1315 (w), 1261 (w), 1182 (w), 1138 (w), 1057 (m), 1032 (m), 1020 (m), 964 (w), 939 (w), 845 (w), 812 (m), 733 (s), 704 (s), 656 (w), 611 (m), 469 (w), 440 (w) cm⁻¹
- C,H,N-Analyse $C_{150}H_{162}B_3N_6V_3 + (5*C_4H_8O)$: % ber.: C 78.69, H 7.85, N 3.24; gef.: C 76.08, H 7.98, N 3.30

<u>Variante B:</u> 100 mg (0.16 mmol, 3.2 Äquiv.) Decamethylvanadocenium(III)tetraphenylborat (**32**) und 16.3 mg (0.05 mmol) 4-TPT (**104**) wurden in 30 ml 1,2-Difluorbenzol gelöst und zwei Wochen auf 60 °C erhitzt. Die dann grüne Reaktionslösung wurde filtriert und mit 30 ml *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **125** in Form von schwarz-grünen Nadeln. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 30 mg (0.013 mmol, 26% bezogen auf **104**)

Schmelzpunkt: 248-250 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{v} = 3053 \text{ (m)}, 3032 \text{ (m)}, 2997 \text{ (m)}, 2981 \text{ (m)}, 2908 \text{ (m)}, 2854 \text{ (w)}, 1940 \text{ (w)}, 1876 \text{ (w)}, 1817 \text{ (w)}, 1759 \text{ (w)}, 1616 \text{ (w)}, 1570 \text{ (m)}, 1516 \text{ (s)}, 1508 \text{ (s)}, 1479 \text{ (m)}, 1450 \text{ (m)}, 1425 \text{ (m)}, 1371 \text{ (s)}, 1315 \text{ (w)}, 1263 \text{ (m)}, 1182 \text{ (w)}, 1138 \text{ (w)}, 1099 \text{ (w)}, 1057 \text{ (m)}, 1032 \text{ (m)}, 1018 \text{ (m)}, 964 \text{ (w)}, 845 \text{ (w)}, 812 \text{ (m)}, 733 \text{ (s)}, 704 \text{ (s)}, 656 \text{ (w)}, 611 \text{ (m)}, 532 \text{ (w)}, 469 \text{ (w)}, 440 \text{ (w) cm}^{-1}$ CI-MS (*i*-Butan) $m/z \ (\%) = 417.1 \ (4), 416.1 \ (20), 415.1 \ (100) \ [(M-(2CH_2)-(2H))^{3+}]$ HR-CI-MS (*i*-Butan): $C_{78}H_{102}N_6V_3^{3+}$: m/z ber.: 425.2162; gef.: 425.2164

ESR:	115 K, THF, ν = 9.4283 GHz	
	g _{II} = 1.947(5)	A _{II} = 105(2) G
	g _⊥ = 1.979(5)	A _⊥ = 75(2) G
C,H,N-Analyse	C ₁₅₀ H ₁₆₂ B ₃ N ₆ V ₃ + gef.: C 79.38, H 7	C ₆ H ₁₄ : % ber.: C 80.75, H 7.65, N 3.62; C.67, N 3.70

105 mg (0.22 mmol) Decamethyltitanocenacetylenkomplex (**2**) und 62 mg (0.2 mmol) 4-TPT (**104**) wurden in 40 ml THF suspendiert. Die zunächst gelbe Reaktionslösung wurde ohne zu rühren vier Tage lang auf 60 °C erhitzt, wobei sich eine blau-grüne Lösung bildete, in der sich Kristalle des Produktes **126**



in Form von blauen Nadeln bildeten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Lösung wurde von den Kristallen und restlichem 4-TPT (**105**) dekantiert und von den Kristallen eine Kristallstruktur angefertigt. Weitere analytische Daten konnten bisher nicht gewonnen werden.

Darstellung von 128

76 mg (0.3 mmol) Vanadocen(IV)dichlorid (**16**) und 162 mg (0.63 mmol, 2.1 Äquiv.) Silbertriflat wurden in 20 ml THF gelöst und



1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde dann mit einer 1:1-Mischung THF/*n*-Hexan überschichtet, welche wiederum mit einer Lösung von 47 mg (0.3 mmol) 4,4'-Bipyridin (**34**) in 30 ml *n*-Hexan überschichtet wurde. An der Phasengrenze entstanden gelb-braune Kristalle von **128**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Reaktionslösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (0.08 mmol, 25%)

Schmelzpunkt: 122-124 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{v} = 3124$ (m), 1644 (w), 1620 (m), 1551 (w), 1524 (w), 1497 (w), 1447 (w), 1424 (w), 1332 (s), 1278 (s), 1228 (s), 1209 (s), 1161 (s), 1070 (w), 1029 (s), 854 (m), 808 (m), 637 (s), 573 (w), 517 (m) cm⁻¹ CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 490.2 (1), 489.2 (7), 488.2 (23), 487.2 (100) [M⁺], 339.2 (1), 338.2 (6), 337.2 (30) [(M-OTf)⁺], 157.2 (88)

HR-CI-MS (*i*-Butan): $C_{21}H_{19}F_3N_2O_3SV^+$: *m/z* ber.: 487.0508; gef.: 487.0512

 $[(4,4'-Bipy-H)^{+}]$

C,H,N,S-Analyse $C_{23}H_{19}F_9N_2O_9S_3V + C_4H_8O$: % ber.: C 37.81, H 3.17, N 3.27, S 11.22; gef.: C 37.83, H 3.06, N 3.23, S 10.06

Darstellung von 130

65 mg (0.3 mmol) Vanadocen(III)monochlorid (**66**) und 85 mg (0.33 mmol, 1.1 Äquiv.) Silbertriflat wurden in 15 ml THF gelöst und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung



wechselte schnell von blau nach grün und elementares Silber bildete sich. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und dann mit 5 ml einer 1:1-Mischung von THF/Cyclohexan überschichtet, welche wiederum mit einer Lösung von 18 mg (0.22 mmol, 0.75 Äquiv.) Pyrazin (**3**) in 15 ml Cyclohexan überschichtet wurde. Es bildeten sich gelb-grüne Kristalle von **130**, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 75 mg (0.09 mmol, 62% bezogen auf 66)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (KBr):	\tilde{v} = 3102 (m), 3042 (w), 2958 (w), 2848 (w), 1448 (m), 1432 (m), 1419 (m), 1264 (s), 1145 (s), 1059 (m), 1027 (s), 983 (m), 854 (m), 822 (m), 750 (w), 633 (s), 571 (w), 517 (m) cm ⁻¹
CI-MS (<i>i</i> -Butan):	m/z (%) = 580.9 (31) [(M-H+Cl ₂) ⁺], 545.9 (59) [(M-H+Cl) ⁺], 511.0 (100) [(M-H) ⁺], 331.0 (40) [Cp ₂ V(OTf) ⁺], 216.0 (65) [Cp ₂ VCl ⁺], 181.0 (36) [Cp ₂ V ⁺]
HR-CI-MS (<i>i</i> -Butan):	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ V ₂ ⁺ : <i>m</i> /z ber.: 512.0196; gef.: 512.0197

75 mg (0.09 mmol) **130** wurden in Acetonitril gerade eben gelöst. Durch einen Dampfdiffusionsansatz mit Toluol konnte diese Lösung über die Sättigung hinaus eingeengt werden, wobei sich Kristalle von **132** in



Form von grünen Nadeln bildeten. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	56 mg (0.14 mmol, 78%)
-----------	------------------------

Schmelzpunkt: 129 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{v} = 3113$ (m), 2987 (w), 2964 (w), 2927 (w), 2319 (m), 2290 (m), 1448 (m), 1433 (m), 1259 (s), 1155 (s), 1028 (s), 986 (m), 845 (m), 802 (m), 754 (w), 638 (m), 571 (w), 517 (m) cm⁻¹

CI-MS (*i*-Butan): m/z (%) = 257.0 (2) [M⁺], 222.1 (100) [(M-CI)⁺], 216.0 (11) [(M-MeCN)⁺], 181.0 (2) [Cp₂V⁺], 98 (21) [(MeCN+C₄H₉)⁺]

HR-CI-MS (*i*-Butan): C₁₂H₁₃CINV⁺: *m*/z ber.: 257.0176; gef.: 257.0172

Darstellung von Dihydro-HATN (139)

96 mg (0.30 mmol) Decamethylvanadocen(II) (**24**) und 39 mg (0.1 mmol) HATN (**88**) wurden in 50 ml Toluol suspendiert und für sieben Tage auf 60 °C erhitzt, ohne zu rühren. Die Farbe der Lösung änderte sich von rot nach blau-grün. Dabei bildeten sich einzelne blaue, nadelförmige Kristalle von **139**, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.



Außer einer Röntgenstrukturanalyse waren keine weiterführenden Analysen möglich, da nur einzelne Kristalle aus dem amorphen Bodensatz isoliert werden konnten.

Darstellung von Dihydro-HATNMe₆ (143)

412 mg (1.29 mmol, 3 Äquiv.) Decamethylvanadocen(II) (**24**) und 200 mg (0.43 mmol) HATNMe₆ (**89**) wurden in 200 ml Benzol suspendiert und für sieben Tage auf 60 °C erhitzt, ohne zu rühren. Die Farbe der Lösung änderte sich von rot zu blau-grün. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich **143** als 1:1 Co-Kristallisat mit der unhydrierten



Spezies **89** in Form von leuchtend blauen Nadeln, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 78 mg (0.125 mmol, 29% Co-Kristallisat **89/143**)

Schmelzpunkt: 487 °C (Zers.)

¹ H-NMR:	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
IR (KBr):	\tilde{v} = 3408 (m), 2912 (w), 2850 (w), 1639 (m), 1618 (m), 1560 (w), 1518 (m), 1477 (s), 1450 (s), 1398 (m), 1358 (m), 1319 (m), 1296 (m), 1269 (m), 1252 (m), 1207 (m), 1086 (s), 1057 (m), 1022 (m), 1003 (m), 866 (m), 802 (w), 731 (w), 677 (w), 619 (w), 590 (w), 496 (w), 474 (w), 428 (w) cm ⁻¹
UV/Vis (CDCl ₃)	$\lambda = 414, 662 \text{nm}$
EI-MS (70 eV):	m/z (%) = 472.0 (4), 471.0 (30), 470.0 (100), [H ₂ HATNMe ₆ ⁺], 469.0 (50) [H ₁ HATNMe ₆ ⁺], 468.0 (99) [HATNMe ₆ ⁺], 236.0 (1), 235.5 (4), 235.0 (17) [H ₂ HATNMe ₆ ²⁺], 234.5 (6) [H ₁ HATNMe ₆ ²⁺], 234.0 (13) [HATNMe ₆ ²⁺]
HR-CI-MS (<i>i</i> -Butan):	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ ⁺ : <i>m</i> / <i>z</i> ber.: 470.2219; gef.: 470.2221

6. Kristallographischer Anhang

Tab. 6.1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 22a (VcPyTPB).

Summenformel Molmasse [g ⁻ mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{39} H_{35} B N V$ 579.43 153(2) 0.50 x 0.40 x 0.03 Orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ a = 19.5674(14) b = 9.8425(5) c = 15.7720(9)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ²	3037.6(3) 4 1.267 0.355 1216 2.32 bis 26.09 24512 5983 [R(int) = 0.0562] 4244 Numerisch 0.9894 und 0.8424 5983 / 1 / 379 0.767	y = 30
Entgültige R-Werte (I> 2σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0509 R1 = 0.0481, wR2 = 0.0536 0.312 und -0.149	

Tab. 6.2 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 22b (VPyTPBW).

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{43} H_{43} B N O V$ 651.53 153(2) 1.70 x 0.07 x 0.05 Triklin, $P\overline{1}$ a = 13.9465(14) b = 20.584(2) c = 20.693(2)	$\alpha = 60.304(12)$ $\beta = 88.610(13)$ $\gamma = 86.497(13)$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	5150.6(10) 6 1.260 0.324 2064 2.27 bis 26.13 62491 19060 [R(int) = 0.3440] 2840 Keine 0.9840 und 0.6090 19060 / 39 / 445 0.650 R1 = 0.1097, wR2 = 0.2343 R1 = 0.3413, wR2 = 0.2940 1.221 und -0.391	,

Summenformel Molmasse [g·mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{12} H_{10} F_6 O_6 S_2 V$ 479.26 153(2) 0.46 x 0.23 x 0.10 Monoklin, <i>P</i> 21/ <i>n</i> a = 8.2999(7) b = 12.5839(6) c = 15.8956(12)	$\alpha = 90$ $\beta = 92.780(9)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Ø-Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I> 2σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I> 2σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	1658.3(2) 4 1.920 0.944 956 2.57 bis 26.12 17566 3242 [R(int) = 0.0429] 2555 Numerisch 0.9115 und 0.6707 3242 / 0 / 269 0.967 R1 = 0.0298, wR2 = 0.0721 R1 = 0.0403, wR2 = 0.0742 0.713 and -0.322	γ - 90

Tab. 6.3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 81 (VPzOTf4).

Tab. 6.4 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 82 (VQxTPB).

Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	C ₃₈ H ₃₈ B O V 572.43 153(2) 0.26 x 0.11 x 0.10 Orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ a = 20.988(2) b = 9.7275(11) c = 15.2056(15)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Pasteloktronondichto (max.; min.) Io: $^{A-3}$	$\begin{array}{c} 13.2030(13) \\ 3104.4(6) \\ 4 \\ 1.225 \\ 0.348 \\ 1208 \\ 2.31 \text{ bis } 26.12 \\ 25872 \\ 6035 [R(int) = 0.0906] \\ 3468 \\ \text{Numerisch} \\ 0.9660 \text{ und } 0.9150 \\ 6035 / 1 / 370 \\ 0.602 \\ \text{R1} = 0.0326, \text{ wR2} = 0.0446 \\ \text{R1} = 0.0727, \text{ wR2} = 0.0503 \\ 0.244 \text{ und } 0.152 \end{array}$	γ – 90

Summenformel Molmasse [gːmol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{20} H_{18} N_2 V$ 337.30 153(2) 0.42 x 0.31 x 0.08 Trigonal, $R\overline{3}$ a = 19.0200(7) b = 19.0200(7)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Ø-Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	c = $23.3811(11)$ 7325.1(5) 18 1.376 0.610 3150 2.62 bis 26.21 23607 3247 [R(int) = 0.0525] 2474 Numerisch 0.9529 und 0.7839 3247 / 0 / 208 0.917 R1 = 0.0274, wR2 = 0.0633 R1 = 0.0429, wR2 = 0.0670 0.264 und -0.221	γ = 120 3

Tab. 6.5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 85 (CPVBIPY).

Tab. 6.6 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 86 (V3KBPhW).

Summenformel Molmasse [g ^{·mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	C ₄₄ H ₃₈ B N ₂ V 656.51 153(2) 0.45 x 0.34 x 0.13 Monoclinic, $P2_1/c$ a = 19.1779(10) b = 18.4200(8) c = 19.2887(10)	$\alpha = 90$ $\beta = 95.883(8)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	$\begin{array}{l} 6778.0(6)\\ 8\\ 1.287\\ 0.328\\ 2752\\ 2.12 \ bis\ 26.13\\ 64254\\ 13354\ [R(int) = 0.0851]\\ 7582\\ Numerisch\\ 0.9902\ und\ 0.9525\\ 13354\ /\ 0\ /\ 757\\ 0.833\\ R1 = 0.0440,\ wR2 = 0.0871\\ R1 = 0.0934,\ wR2 = 0.0977\\ 0.628\ und\ -0.421\\ \end{array}$	γ – 90

Summenformel Molmasse [g ^{-mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{30} H_{24} N_6$ 468.55 $153(2)$ $0.50 \times 0.38 \times 0.25$ $Orthorhombisch, Pbcn$ $a = 11.6178(8)$ $b = 15.7762(8)$ $c = 12.8621(7)$	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Ø-Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I> 2σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I> 2σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	2357.4(2) 4 1.320 0.081 984 2.58 bis 26.24 23091 2359 [R(int) = 0.0574] 1283 keine 0.9800 und 0.9606 2359 / 0 / 166 0.765 R1 = 0.0311, wR2 = 0.0703 R1 = 0.0674, wR2 = 0.0763 0.154 und -0.139	γ – 90

Tab. 6.7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 89 (HATNMe6).

Tab. 6.8 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 93 (VC2Ph2).

Summenformel Molmasse [g mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{25} H_{22} V$ 373.37 153(2) 0.50 x 0.40 x 0.21 Trigonal, $R\overline{3}$ a = 21.3989(7) b = 21.3989(7) c = 21.4000(9)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	c = 21.4990(8) 8525.7(5) 18 1.309 0.528 3510 2.19 bis 26.24 35777 3780 [R(int) = 0.0568] 2953 Numerisch 0.8972 und 0.7782 3780 / 0 / 237 0.964 R1 = 0.0304, wR2 = 0.0700 R1 = 0.0446, wR2 = 0.0732 0.280 und -0.274	γ = 120

Summenformel Molmasse [g ^{·mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{22} H_{18} N_2 V$ 361.32 153(2) 0.35 x 0.15 x 0.06 Triklin, $P\overline{1}$ a = 7.9771(7) b = 14.1609(17) c = 15.860(2)	$\alpha = 89.351(15)$ $\beta = 87.114(13)$ $\gamma = 75.525(12)$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	c = 15.860(2) 1732.5(4) 4 1.385 0.578 748 2.69 bis 26.20 21785 6455 [R(int) = 0.0671] 3597 Numerisch 0.9661 und 0.8233 6455 / 0 / 451	γ = 75.525(12)
Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2σ(I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e ^{·Å-3}]	0.695 R1 = 0.0302, wR2 = 0.0490 R1 = 0.0708, wR2 = 0.0536 0.237 und -0.274	

Tab. 6.9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 98 (VC2Py2).

Tab. 6.10 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 105 (VDAzPy).

Summenformel Molmasse [g·mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{64} H_{84} N_4 V_2$ 1011.23 153(2) 0.40 x 0.26 x 0.14 Monoklin, $P_{2_1/n}$ a = 11.3996(6) b = 13.5491(11) c = 18 5308(10)	$\alpha = 90$ $\beta = 103.220(6)$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	2786.3(3) 2786.3(3) 2 1.205 0.378 1084 2.26 bis 26.12 25917 5335 [R(int) = 0.0997] 2848 Numerisch 0.9490 und 0.8635 5335 / 0 / 326 0.794 R1 = 0.0449, wR2 = 0.0932 R1 = 0.0932, wR2 = 0.1024 0.947 und -0.325	γ = 90

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{48} H_{64} N_2 V_2$ 770.89 153(2) 0.60 x 0.06 x 0.02 Monoklin, $P2_1/c$ a = 13.784(3) b = 9.9700(12) c = 15.428(3)	$\alpha = 90$ $\beta = 90.99(3)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e ⁻ Å ⁻³]	2119.8(7) 2 1.208 0.475 824 2.43 bis 26.43 19704 4005 [R(int) = 0.3613] 842 Numerisch 0.9906 und 0.7638 4005 / 0 / 89 0.721 R1 = 0.1107, wR2 = 0.2397 R1 = 0.3117, wR2 = 0.3015 0.749 und -0.527	γ – 90

Tab. 6.11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 109 (VSDINB).

 Tab. 6.12
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 115 (VPzTPB).

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{38} H_{34} B N_2 V$ 580.42 153(2) 0.30 x 0.18 x 0.16 Orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ a = 20.7795(10) b = 9.4920(6) c = 15.3284(14)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	3023.4(4) 4 1.275 0.358 1216 2.36 bis 26.06 25675 5903 [R(int) = 0.0711] 3756 Numerisch 0.9450 and 0.9003 5903 / 1 / 331 0.770 R1 = 0.0406, wR2 = 0.0791 R1 = 0.0676, wR2 = 0.0840 0.503 and -0.429	γ – 50

Summenformel Molmasse [g ^{-mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$\begin{array}{l} C_{49} H_{55} B N V \\ 719.69 \\ 153(2) \\ 0.71 x 0.28 x 0.08 \\ Monoklin, P_{21}/n \\ a = 14.0975(3) \\ b = 19.5810(4) \end{array}$	α= 90 β= 100.7120(10)
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	c = $14.3780(3)$ 3899.78(14) 4 1.226 0.290 1536 2.94 to 30.047994311349 [R(int) = 0.0399] 8776 Numerisch 0.9761 und $0.821411349 / 0 / 4791.043R1 = 0.0388, wR2 = 0.02383R1 = 0.0388$	γ = 90°.)954 1088

Tab. 6.13 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 116 (VSKPY).

Tab. 6.14 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 119 (VSKPz).

Summenformel	C ₅₁ H ₆₁ B N ₂ V	
Molmasse [g mol ⁻¹]	763.77	
Temperatur [K]	153(2)	
Kristallaröße [mm³]	0.60 x 0.29 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21/c	
Gitterkonstanten [Å.°]	a = 33.756(3)	α = 90
	b = 10.8801(5)	$\beta = 08 \ 171(0)$
	c = 23.7656(12)	$\mu = 30.171(3)$
Zellvolumen [Å ³]	8630 6(0)	γ - 90
	8	
Z Berechnete Dichte [a:cm ⁻³]	1 174	
Absorptionskooffizient [mm ⁻¹]	0.266	
	0.200	
F(UUU)	3212 1 07 his 26 14	
	1.97 DIS 20.14	
Anzani der gemessenen Reflexe		
	17147 [R(Int) = 0.1333]	
Beobachtete Reflexe (I>20(I))	6292	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Iransmission (max.; min.)	0.9868 und 0.8568	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17147 / 18 / 995	
Goodness-of-fit an F ²	0.641	
Entgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0845	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1334, wR2 = 0.0975	
Restelektronendichte (max.; min.) [e [·] Å ⁻³]	0.900 und -0.381	

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{114} H_{140} B_2 N_2 O_4 V_2$ 1725.78 153(2) 0.35 x 0.22 x 0.19 Monoklin, <i>C2/c</i> a = 19.5977(8) b = 15.6230(9) c = 32.2035(14)	$\alpha = 90$ $\beta = 91.522(5)$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	9856.4(8) 4 1.163 0.243 3704 2.08 bis 26.15 43251 9772 [R(int) = 0.0744] 5498 Keine 0.9553 und 0.9199 9772 / 20 / 543 0.843 R1 = 0.0521, wR2 = 0.1254 R1 = 0.0930, wR2 = 0.1363 0.553 und -0.543	γ – 90

Tab. 6.15 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 120 (VSK4BP).

Tab. 6.16 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 122 (VCP2VSK).

Summenformel Molmasse [g ^{-mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{100} H_{108} B_2 N_2 V_2$ 1461.38 153(2) 1.30 x 0.22 x 0.12 Monoklin, $P2_1/c$ a = 11.6718(6) b = 24.0590(16) c = 15.1460(7)	$\alpha = 90$ $\beta = 104.370(6)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	4120.1(4) 2 1.178 0.275 1556 2.16 bis 26.11 44272 7736 [R(int) = 0.0554] 5274 Numerisch 0.9677 und 0.7161 7736 / 0 / 488 0.842 R1 = 0.0319, wR2 = 0.0664 R1 = 0.0540, wR2 = 0.0702 0.249 und -0.275	γ – 90

Summenformel Molmasse [g·mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{170} H_{202} B_3 N_6 O_5 V_3$ 2594.63 153(2) 0.45 x 0.22 x 0.13 Monoclinic, $P2_1/c$ a = 36.496(5) b = 17.6561(15) c = 24.796(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 102.647(13)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ-Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	15590(3) 4 1.105 0.230 5552 1.62 bis 22.48 87448 19759 [R(int) = 0.3554] 2576 Numerisch 0.9707 und 0.9034 19759 / 33 / 507 0.704 R1 = 0.1257, wR2 = 0.28 R1 = 0.3739, wR2 = 0.34 0.525 and -0.472	γ = 90 30 14

Tab. 6.17 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 125a (VcSTPT).

 Tab. 6.18
 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 125b (VSTPT3).

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{186} H_{206} B_3 F_8 N_6 V_3$ 2862.82 153(2) 1.30 x 0.26 x 0.26 Trigonal, <i>P</i> 3c1 a = 22.8523(11) b = 22.8523(11) c = 18 2102(7)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 120$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	8235.8(6) 2 1.154 0.229 3040 2.06 bis 26.13 70703 10314 [R(int) = 0.0736] 6385 Numerisch 0.9429 und 0.7553 10314 / 19 / 523 0.880 R1 = 0.0608, wR2 = 0.1606 R1 = 0.0864, wR2 = 0.1687 0.672 und -0.448	γ - 120

Summenformel Molmasse [gˈmol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{38} H_{42} N_6 Ti$ 630.68 153(2) 1.00 x 0.15 x 0.07 MonoKlin, <i>I</i> 2 <i>/a</i> a = 19.6049(19) b = 14.3611(7) c = 22.665(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 96.222(11)$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e'Å ⁻³]	$\begin{array}{l} 623.6(9) \\ 8 \\ 1.265 \\ 0.295 \\ 2672 \\ 2.39 \text{ bis } 26.13 \\ 29840 \\ 6161 [R(int) = 0.1210] \\ 2894 \\ Numerisch \\ 0.9797 \text{ und } 0.7570 \\ 6161 / 0 / 360 \\ 0.823 \\ R1 = 0.0669, wR2 = 0.1572 \\ R1 = 0.1312, wR2 = 0.1755 \\ 1.095 \text{ und } -1.110 \end{array}$	γ = 90

Tab. 6.19 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 126 (TiSTPT).

Tab. 6.20 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 128 (VTf4BP).

Summenformel Molmasse [g ^{-m} ol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{27} H_{27} F_9 N_2 O_{10} S_3 V$ 857.63 153(2) 0.37 x 0.27 x 0.07 Monoklin, $P_{2_1/n}$ a = 14.6277(3) b = 10.0061(2) c = 23.5897(5)	$\alpha = 90$ $\beta = 102.7660(10)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Ø-Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I> 2σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I> 2σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	3367.39(12) 4 1.692 0.588 1740 1.84 bis 28.54 36499 8539 [R(int) = 0.0286] 6387 Numerisch 0.9578 und 0.8122 8539 / 0 / 441 1.043 R1 = 0.0804, wR2 = 0.2220 R1 = 0.1040, wR2 = 0.2435 1.526 und -1.389) 5

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{28} H_{28} Cl_2 F_6 N_2 O_{6.50} S_2 V_2$ 847.42 153(2) 0.08 x 0.08 x 0.03 Monoklin, <i>I2/m</i> a = 6.7002(9) b = 31.938(2) c = 15.304(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 99.509(15)$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	3229.9(7) 4 1.743 0.956 1712 2.34 bis 26.17 14405 3252 [R(int) = 0.1479] 1375 Numerisch 0.9719 und 0.9274 3252 / 10 / 208 0.668 R1 = 0.0440, wR2 = 0.0749 R1 = 0.1224, wR2 = 0.0867 0.493 and -0.591	γ – 90

Tab. 6.21 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 130 (VPzOTf).

Tab. 6.22 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 132 (VPzOTfW).

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	C13 H13 CI F3 N O3 S 406.69 153(2) $0.50 \times 0.05 \times 0.03$ P2 ₁ a = 13.5001(16) b = 17.699(2) c = 14.8097(17)	V α= 90 β= 113.919(13) α= 90
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max : min.) [e:Å ⁻³]	2 14.8097(17) 3234.7(7) 8 1.670 0.950 1640 2.30 bis 26.20 26500 12032 [R(int) = 0.2364] 2270 Keine 0.9721 und 0.6482 12032 / 115 / 249 0.872 R1 = 0.1783, wR2 = 0.4 R1 = 0.3703, wR2 = 0.4 3 811 und -1 055	γ = 90 102 612

Summenformel Molmasse [g ^{·mol⁻¹}] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{24} H_{14} N_6$ 386.41 153(2) 0.50 x 0.15 x 0.15 Orthorhombisch, <i>Pbcn</i> a = 11.6920(12) b = 13.0429(13) c = 11.3681(7)	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\alpha = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	 1733.6(3) 1.481 0.093 800 2.34 bis 26.20 18209 1658 [R(int) = 0.0655] 879 Keine 0.9862 und 0.9551 1658 / 0 / 136 0.730 R1 = 0.0273, wR2 = 0.0561 R1 = 0.0633, wR2 = 0.0617 0.151 und -0.128 	γ = 90

Tab. 6.23 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 139 (VcSHATN).

 Tab. 6.24 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von 143 (H2HATNN).

Summenformel Molmasse [g [·] mol ⁻¹] Temperatur [K] Kristallgröße [mm ³] Kristallsystem, Raumgruppe Gitterkonstanten [Å,°]	$C_{42} H_{37} N_6$ 625.78 153(2) 0.64 x 0.16 x 0.08 Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ a = 7.0878(3) b = 19.4025(8) c = 23.8661(10)	$\alpha = 90$ $\beta = 96.629(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³] Z Berechnete Dichte [g·cm ⁻³] Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] F(000) Gemessener Θ -Bereich [°] Anzahl der gemessenen Reflexe Unabhängige Reflexe Beobachtete Reflexe (I>2 σ (I)) Absorptionskorrektur Transmission (max.; min.) Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl Goodness-of-fit an F ² Entgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R-Werte (für alle Daten) Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	3260.1(2) 4 1.275 0.077 1324 2.58 bis 27.93 31092 7964 [R(int) = 0.0590] 3951 keine 0.9941 und 0.9525 7964 / 1 / 823 1.004 R1 = 0.0540, wR2 = 0.1232 R1 = 0.1445, wR2 = 0.1677 0.285 und -0.224	γ – 90

Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung
1	SiMe ₃ SiMe ₃	2	Ti J SiMe ₃
3	N	4	
5		6	
7		8	
9		10	

7. Legende nummerierter Verbindungen

11	F F	12	
13		14	() -> ()
15	$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \end{bmatrix}_{\mathbf{\theta}} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \end{bmatrix}_{\mathbf{\theta}} \begin{bmatrix} \mathbf{r}_{\mathbf{r}} \\ \mathbf{r}_{$	16	CI CI
17		18	[FeCl₄] [⊕] Cl
19		20	$\begin{bmatrix} \mathbf{PF}_{6} \end{bmatrix}^{2\Theta} \mathbf{PF}_{6} \end{bmatrix}^{\Theta}$
21		22	
23		24	
25	VCI ₃	26	Na⊕
27		28	$2 \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} & & \\ & & $
29	Li®	30	Mn







r	<u>^</u>	1	
77		78	
79		80	$\begin{bmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & $
81	OTf	82	
83	Tivi,OTf Ti OTf	84	
85		86	$\left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$
87		88	










153	NH ₂ NH ₂	

8. Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [2] N. A. Petasis, Y. H. Hu, *Curr. Org. Chem.* **1997**, *1*, 249-286.
- [3] A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [4] R. Koch, E. Boelter, J. Stroot, R. Beckhaus, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 4539-4544.
- [5] M. Diekmann, G. Bockstiegel, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* 2005, 339-348.
- [6] J. Stroot, A. Luetzen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 797-802.
- J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 755-761.
- [8] F. Studt, N. Lehnert, B. E. Weisler, A. Scherer, R. Beckhaus, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 291-297.
- [9] A. Scherer, K. Kollak, A. Luetzen, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 1003-1010.
- [10] K. Schroeder, D. Haase, W. Saak, A. Luetzen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* 2006, *25*, 3824-3836.
- [11] K. Schroeder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W. P. Kretschmer, A. Luetzen, Organometallics 2008, 27, 1859-1868.
- V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur,
 M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Goerls, *J. Organomet. Chem.* 1994, 476, 197-206.
- [13] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, Organometallics 2003, 22, 884-900.
- [14] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1583-1587.
- [15] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 969-978.
- [16] I. Piglosiewicz, M., R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14190-14191.

- [17] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, G. Wittstock, W. Saak, D. Haase, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 7610-7620.
- [18] I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 938-945.
- [19] E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1954, 9b, 503-504.
- [20] E. Weiss, E. O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. **1955**, 278, 219-224.
- [21] A. G. Evans, J. C. Evans, E. H. Moon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2390-2395.
- [22] G. Ricci, A. Panagia, L. Porri, *Polymer* **1996**, *37*, 363-365.
- [23] B. N. Patra, M. Bhattacharjee, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 2749-2753.
- [24] Y. Tazima, S. Yuguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 404.
- [25] K. Soga, T. Uozumi, H. Yanagihara, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 31-35.
- [26] <u>http://de.wikipedia.org/wiki/Todesursache</u>.
- [27] P. M. Abeysinghe, M. M. Harding, *Dalton Trans.* **2007**, 3474-3482.
- [28] P. Koepf-Maier, H. Koepf, Chem. Rev. 1987, 87, 1137-1152.
- [29] J. B. Waern, H. H. Harris, B. Lai, Z. Cai, M. M. Harding, C. T. Dillon, J. Biol. Inorg. Chem. 2005, 10, 443-452.
- [30] J. Vinklarek, H. Palackova, J. Honzicek, J. Holubova, M. Holcapek, I. Cisarova, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2156-2162.
- [31] P. Ghosh, O. J. D'Cruz, R. K. Narla, F. M. Uckun, *Clin. Cancer Res.* 2000, 6, 1536-1545.
- [32] J. Vinklarek, J. Honzicek, J. Holubova, Centr. Eur. J. Chem. 2005, 3, 72-81.
- [33] P. Ghosh, A. T. Kotchevar, D. D. DuMez, S. Ghosh, J. Peiterson, F. M. Uckun, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3730-3737.
- [34] G. Fachinetti, C. Floriani, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 578-579.
- [35] G. Fachinetti, S. D. Nero, C. Floriani, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1046-1049.
- [36] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1882-1893.
- [37] R. M. Kowaleski, F. Basolo, J. H. Osborne, W. C. Trogler, *Organometallics* 1988, 7, 1425-1434.
- [38] Z.-F. Xu, Y. Xie, W.-L. Feng, H. F. Schaefer, III, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 2716-2729.

- [39] F. H. Koehler, X. Xie, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35, 487-492.
- [40] F. H. Koehler, J. Organomet. Chem. **1976**, 110, 235-246.
- [41] F. H. Koehler, W. Proessdorf, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1977, 32B, 1026-1029.
- [42] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466-469.
- [43] J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Cooper, J. C. Smart, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 3853-3857.
- [44] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 4281-4284.
- [45] J. D. L. Holloway, W. L. Bowden, W. E. Geiger, Jr., J. Am. Chem. Soc.
 1977, 99, 7089-7090.
- [46] J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, Jr., J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 2038-2044.
- [47] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 2452-2458.
- [48] M. W. Bouwkamp, *Dissertation*, Rijksuniversiteit Groningen, **2004**.
- [49] M. W. Bouwkamp, P. H. M. Budzelaar, J. Gercama, I. D. H. Morales, J. de Wolf, A. Meetsma, S. I. Troyanov, J. H. Teuben, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 14310-14319.
- [50] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10264-10265.
- [51] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739-4749.
- [52] H. Taube, Angew. Chem. **1984**, 96, 315-326.
- [53] C. Creutz, Prog. Inorg. Chem. 1983, 30, 1-73.
- [54] F. H. Koehler, W. Proessdorf, U. Schubert, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 4096-4101.
- [55] F. H. Koehler, P. Hofmann, W. Proessdorf, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6359-6367.
- [56] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, V. Passarelli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 2891-2898.
- [57] F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pampaloni, V. Passarelli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 4389-4396.
- [58] F. Calderazzo, G. Pampaloni, V. Passarelli, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 136-142.

- [59] J. L. Petersen, L. Griffith, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1852-1858.
- [60] H. J. De Liefde Meijer, F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 651-655.
- [61] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2282-2287.
- [62] D. F. Foust, M. D. Rausch, W. E. Hunter, J. L. Atwood, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 217-224.
- [63] R. Choukroun, C. Lorber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4683-4692.
- [64] R. Choukroun, B. Donnadieu, C. Lorber, P.-M. Pellny, W. Baumann, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* 2000, *6*, 4505-4509.
- [65] R. Choukroun, B. Donnadieu, I. Malfant, S. Haubrich, R. Frantz, C. Guerin,B. Henner, *Chem. Comm.* **1997**, 2315-2316.
- [66] R. Choukroun, C. Lorber, B. Donnadieu, B. Henner, R. Frantz, C. Guerin, *Chem. Comm.* **1999**, 1099-1100.
- [67] R. Choukroun, C. Lorber, L. Vendier, B. Donnadieu, *Organometallics* 2004, 23, 5488-5492.
- [68] R. Choukroun, C. Lorber, D. De Caro, L. Vendier, *Organometallics* 2006, 25, 4243-4246.
- [69] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [70] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318.
- [71] L. F. Veiros, Organometallics **2000**, *19*, 5549-5558.
- [72] T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1956, 2, 38-45.
- [73] F. A. Cotton, *Discuss. Faraday Soc.* **1969**, *47*, 79-83.
- [74] R. B. King, Inorg. Chem. 1968, 7, 90-94.
- [75] F. A. Cotton, G. A. Rusholme, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 402-406.
- [76] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. 1978, 145, 329-333.
- [77] M. E. Smith, R. A. Andersen, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11119-11128.
- [78] E. U. Van Raaij, H. H. Brintzinger, L. Zsolnai, G. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 577, 217-222.
- [79] M. Jordan, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 5168-5172.
- [80] M. E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1208-1209.

- [81] R. M. Kowaleski, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 2460-2461.
- [82] J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, Organometallics **1985**, *4*, 929-935.
- [83] J. Heinze, Angew. Chem. **1984**, 96, 823-840.
- [84] G. Wittstock, *Einführung in die Zyklische Voltammetrie*, **2004**.
- [85] S. Kraft, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2004**.
- [86] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron, J. Organomet. Chem. 1981, 204, 61-66.
- [87] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 197-200.
- [88] K. B. Wiberg, T. P. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 7154-7160.
- [89] S. Choua, A. Jouaiti, M. Geoffroy, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3557-3560.
- [90] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1898-1902.
- [91] B. J. Tabner, J. R. Yandle, *J. Chem. Soc.* **1968**, 381-388.
- [92] S. Vatsadze, M. Al-Anber, W. R. Thiel, H. Lang, R. Holze, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, 9, 764-777.
- [93] W. Kaim, Angew. Chem. **1983**, 95, 201-221.
- [94] H. McIlwain, J. Chem. Soc. **1937**, 1704-1711.
- [95] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534-549.
- [96] W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann, F. M. Hornung, *Coord. Chem. Rev.* 1999, 182, 323-342.
- [97] P. Hemmerich, C. Veeger, H. C. S. Wood, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 699-716.
- [98] M. Grätzel, Inorg. Chem. 2005, 44, 6841-6851.
- [99] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361-6364.
- [100] H. Ozawa, M. A. Haga, K. Sakai, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4926-4927.
- [101] G. Jeschke, *Einführung in die ESR-Spektroskopie*, **1998**.
- [102] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. ed., VCH, Weinheim, **1996**.
- [103] B. Gollas, B. Kraub, B. Speiser, H. Stahl, Curr. Sep. 1994, 13, 42-44.
- [104] P. Ghosh, S. Ghosh, O. J. D'Cruz, F. M. Uckun, J. Inorg. Biochem. 1998, 72, 89-98.
- [105] O. J. D'Cruz, B. Waurzyniak, F. M. Uckun, *Antimicrob. Agents Chemother.***2004**, *48*, 1082-1088.
- [106] O. J. D'Cruz, F. M. Uckun, *Toxicol. Pathol.* 2007, 35, 910-927.

- [107] G. B. Deacon, P. C. Junk, T. J. Ness, R. Schwering, G. Meyer, J. Chem. Crystallogr. 2006, 36, 167-174.
- [108] U. Thewalt, H. P. Klein, Z. Kristallogr. 1980, 153, 307-315.
- [109] C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 3885-3896.
- [110] R. Tsumura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965, 38, 861-862.
- [111] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1739-1747.
- [112] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945-4947.
- [113] A. M. McPherson, B. F. Fieselmann, D. L. Lichtenberger, G. L. McPherson,G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3425-3430.
- [114] R. Gyepes, P. T. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach, J. Organomet. Chem. 1998, 551, 207-213.
- [115] R. A. Henderson, D. J. Lowe, P. Salisbury, J. Organomet. Chem. 1995, 489, C22-C25.
- [116] R. Thomas, S. Lakshmi, S. K. Pati, G. U. Kulkarni, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 24674-24677.
- [117] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 77-83.
- [118] J. J. McMahon, WO 2008121209 A1, 2008.
- [119] L.-C. Song, G.-X. Jin, H.-T. Wang, W.-X. Zhang, Q.-M. Hu, Organometallics 2005, 24, 6464-6471.
- [120] O. Theilmann, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, Organometallics 2009, eingereicht.
- [121] F. A. Cotton, G. Wilkinson in *Anorganische Chemie*, 2. ed., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1970**, 693-694.
- [122] M. Colapietro, A. Domenicano, G. Portalone, I. Torrini, I. Hargittai, G. Schultz, J. Mol. Struct. 1984, 125, 19-32.
- [123] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1987, S1-S19.
- [124] W. J. Evans, I. Bloom, R. J. Doedens, J. Organomet. Chem. 1984, 265, 249-255.
- [125] R. Choukroun, C. Lorber, B. Donnadieu, Organometallics 2002, 21, 1124-1126.

- [126] H. S. Han, S. W. Han, S. W. Joo, K. Kim, *Langmuir* **1999**, *15*, 6868-6874.
- [127] L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 3126-3129.
- [128] A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, J. Organomet. Chem.1996, 520, 241-244.
- [129] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 2677-2685.
- [130] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, S1-S83.
- [131] M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, J. Org. Chem. 2001, 66, 5987-5995.
- [132] H. L. Anderson, S. Anderson, J. K. M. Sanders, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1995, 2231-2245.
- [133] T. R. O'Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3923-3926.
- [134] J. Janczak, M. Sledz, R. Kubiak, J. Mol. Struct. 2003, 659, 71-79.
- [135] J. Feldman, J. C. Calabrese, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 1042-1044.
- [136] R. Taylor, O. Kennard, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5063-5070.
- [137] M. G. Meirim, E. W. Neuse, *Transition Met. Chem.* **1984**, *9*, 337-338.
- [138] U. Thewalt, K. Berhalter, E. W. Neuse, *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 393-395.
- [139] J. Honzicek, I. Cisarova, J. Vinklarek, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep.* Online **2005**, *E61*, m149-m151.
- [140] B. L. Booth, K. O. Jibodu, M. F. J. R. P. Proenca, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1983, 1067-1073.
- [141] V. R. Thalladi, T. Smolka, A. Gehrke, R. Boese, R. Sustmann, New J. Chem. 2000, 24, 143-147.
- [142] D. A. McGovern, A. Selmi, J. E. O'Brien, J. M. Kelly, C. Long, Chem. Comm. 2005, 1402-1404.
- [143] H. Görner, D. Döpp, A. Dittmann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 2000, 1723-1733.
- [144] M. Alfonso, H. Stoeckli-Evans, Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online 2001, E57, o242-o244.

- [145] M. Du, X. H. Bu, K. Biradha, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2001, C57, 199-200.
- [146] C. Stammer, A. Taurins, Spectrochim. Acta 1963, 19, 1625-1654.
- [147] J. Krzystek, A. T. Fiedler, J. J. Sokol, A. Ozarowski, S. A. Zvyagin, T. C. Brunold, J. R. Long, L.-C. Brunel, J. Telser, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 5645-5658.
- [148] P. J. Alonso, J. Fornies, M. A. Garcia-Monforte, A. Martin, B. Menjon, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 4713-4724.
- [149] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**, unveröffentlicht.
- [150] T. Imamoto, I. D. Gridnev in *Science of Synthesis, Vol. 2* (Eds.: D. Bellus, J. Houben, W. Theodor), Thieme, Stuttgart, **2003**, 385-414.
- [151] R. M. Kowaleski, F. Basolo, W. C. Trogler, R. W. Gedridge, T. D. Newbound, R. D. Ernst, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 4860-4869.
- [152] H. P. Fritz, Chem. Ber. 1959, 92, 780-791.
- [153] J. A. Belot, R. D. McCullough, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 5062-5065.
- [154] J. L. Petersen, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6422-6433.
- [155] A. Scherer, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2005**.
- [156] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1470-1471.
- [157] L. E. Manzer in *Inorg. Synth., Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), Wiley, New York, 1990, 260-263.
- [158] B. J. Coe, J. L. Harries, J. A. Harris, B. S. Brunschwig, S. J. Coles, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* 2004, 2935-2942.
- [159] J. P. Launay, M. Tourrel-Pagis, J. F. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1033-1038.
- [160] E. V. Brown, G. R. Granneman, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 621-627.
- [161] N. L. Wagner, K. L. Murphy, D. T. Haworth, D. W. Bennett, M. Zeller, N. Takas, S. di Muzio, A. D. Hunter in *Inorg. Synth., Vol. 34* (Ed.: J. R. Shapley), Wiley, New York, **2004**, 24-29.
- [162] M. Suginome, Y. Ito, in *Science of Synthesis, Vol. 19*, **2004**, 445-530.
- [163] V. J. Catalano, W. E. Larson, M. M. Olmstead, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4502-4509.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Markus Jordan

Veröffentlichungen

Journale

"Ring Slipped $(2,2^{-}Bipyridyl)(\eta^{3}-cyclopentadienyl)(\eta^{5}-cyclopentadienyl)$ vanadium(II) and Its Oxidation to $(2,2^{-}Bipyridyl)bis(\eta^{5}-cyclopentadienyl)$ vanadium(III)tetraphenylborate"

M. Jordan, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 33, 5168-5172.

Poster

"Bisazines in the Coordination Sphere of Low Valent Vanadium Complexes"

10. JCF Frühjahrssymposium 2008, 27. - 29. März 2008, Rostock.

"Bisazines in the Coordination Sphere of Low Valent Vanadium Complexes"

Abschließendes Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms 1118: Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate, 28. - 30. September 2007, Münster.

"N-Heterocycles in the Coordination Sphere of Vanadocene Derivatives"

9. JCF Frühjahrssymposium, 22. - 24. März 2007, Chemnitz.

Vorträge

"Bisazines in the Coordination Sphere of Low Valent Vanadocene Complexes"

10. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, 26. - 28. September 2007, Bremen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Markus Jordan
<u>Geburtstag:</u>	26. Juni 1980
<u>Geburtsort:</u>	Osterholz-Scharmbeck
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Studium - Schulbildung

01.2006 – 03.2009	Doktorarbeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie; Doktorvater: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
04.2005 – 09.2005	Diplomarbeit auf dem Gebiet der organischen Chemie; Anleiter: PD Dr. Arne Lützen, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
10.2000 - 09.2005	Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
	Abschluss: Diplom
08.1992 - 07.1999	Besuch des Gymnasiums Osterholz-Scharmbeck
	Abschluss: Abitur

Praktische Erfahrungen

01.2009 – 03.2009	Wissenschaftliche H Universität Oldenburg	Hilfkraft an g	der Carl	von	Ossietzky
01.2006 - 12.2008	Wissenschaftlicher I Universität Oldenburg	Mitarbeiter ar g	n der Ca	rl von	Ossietzky
02.2003 - 03.2003	Hilfskraft bei der Untersuchungs- und	LUFA Nord Forschungsar	-West (L nstalt), Old	andwirt enburg	schaftliche

Wehrdienst

09.1999 – 06.2000 Wehrpflicht in der Lützow-Kaserne, Schwanewede