

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ferrocenderivate – Substituenten an den Cyclopentadienylringen	3
1.1.1 Direkte Funktionalisierung des Ferrocengerüsts	3
1.1.2 Funktionalisierung des Cyclopentadienylrings - Sukzessiver Aufbau von Ferrocenen	5
1.2 <i>N</i> -Ferrocenylamine und 1,1'- <i>N</i> -Ferrocenyldiamine	7
1.3 [<i>n</i>]Ferrocenophane mit Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen	10
1.3.1 Übergangsmetallkoordinationsverbindungen - Amidometall[3]-ferrocenophane	10
1.3.2 Hauptgruppenkoordinationsverbindungen – Amidoelement[3]ferrocenophane	13
1.4 Carben verbrückte Ferrocene	17
1.4.1 <i>N</i> -heterozyklische Carbene	17
1.4.2 Diaminocarben[3]ferrocenophane – metallocenbasierende NHCs	17
1.5 Schwere Tetrylene – Gruppe 14-Homologe der Carbene	20
1.6 <i>N</i> -heterozyklische Silylene und Germylene in der Übergangsmetallkoordinationschemie	23
2. Zielsetzung	27
3. Aryl- und silylsubstituierte 1,1'-<i>N</i>-Ferrocenyldiamine	29
3.1 Einleitung	29
3.2 Synthesestrategie	31
3.2.1 Syntheseroute für arylsubstituierte 1,1'- <i>N</i> -Ferrocenyldiamine	31
3.2.2 Syntheseroute für silylsubstituierte 1,1'- <i>N</i> -Ferrocenyldiamine	33
3.3 Synthese der literaturbekannten Diamine Fc(NHTBS) ₂ (2) und Fc(NHMe) ₂ (3)....	34
3.3.1 Synthese der silylsubstituierten Verbindung Fc(NHTBS) ₂ (2) ^[40a]	34
3.3.2 Synthese der arylsubstituierten Verbindung Fc(NHMe) ₂ (3) ^[39]	34
3.4 Synthese der silylsubstituierten Verbindung [Fc(NHSi(<i>i</i> Pr) ₃) ₂] (4)	35
3.4.1 Struktur von 4 in Lösung	36
3.4.2 Vergleichsstudie: NMR-Experimente mit 1 ^[37] , 2 ^[40a] , 3 ^[39] , 4	39
3.4.3 Elektrochemisches und UV-VIS-spektroskopisches Verhalten von 4	41
3.5 Festkörperstruktur der Verbindung Fc(NHMe) ₂ (3)	44
3.6 Zusammenfassung	46
4. Gruppe 1 und Gruppe 2 Komplexe basierend auf 1,1'-<i>N</i>-Ferrocenyldiaminen	47
4.1 Einleitung	47
4.2 Synthesestrategie	48

4.3	Synthese und Charakterisierung der Lithiumsalze der silylsubstituierten Diamine Fc(NHTBS) ₂ (2) und Fc(NHSi(<i>i</i> Pr) ₃) ₂ (4).....	48
4.3.1	Synthese des Lithiumsalzes Fc(NTBS) ₂ Li ₂ (THF) ₂ (5)	48
4.3.2	Struktur von 5 in Lösung.....	50
4.3.3	Molekülstruktur von 5 im Festkörper.....	52
4.3.4	Synthese der Lithiumsalze Fc(NSi(<i>i</i> Pr) ₃) ₂ Li ₂ (THF) ₂ (7) und {Fc(NSi(<i>i</i> Pr) ₃)(NH)} ₂ Li ₄ (THF) ₂ (7a).....	55
4.3.5	Struktur von 7 und 7a in Lösung.....	57
4.3.6	Struktur von 7 und 7a im Festkörper	62
4.4	Synthese des Magnesiumsalzes Fc(NTBS) ₂ Mg(THF) ₂ (6).....	66
4.4.1	Struktur von 6 in Lösung.....	66
4.4.2	Molekülstruktur von 6 im Festkörper.....	69
4.5	Synthese der Dilithiumsalze Fc(NMes) ₂ Li ₂ (Et ₂ O) ₃ (9) und versuchte Darstellung des Dilithiumsalzes Fc(NMes) ₂ Li ₂ (THF) _x (10).....	72
4.5.1	Struktur von 9 in Lösung.....	74
4.5.2	Untersuchungen des bordeauxroten Fesstoffes 10 in Lösung.....	77
4.10	Zusammenfassung	79
5.	Diamidosilylen[3]ferrocenophane und Diamidogermolen[3]ferrocenophane.....	81
5.1	Einleitung.....	81
5.2	Synthesestrategien und getestete Reaktionen	82
5.2.1	Reduktion Si ^{IV} - und Ge ^{IV} -verbrückter Amidoelement[3]ferrocenophane	82
5.2.2	Substitutionsreaktionen an Si ^{II} - und Ge ^{II} -Dihalogeniden und Diamiden	83
5.3	Synthese des <i>N,N'</i> -Dimesityldiamidogermolen[3]ferrocenophan Fc(NMes) ₂ Ge (11)..	86
5.3.1	Struktur von 11 in Lösung.....	88
5.3.2	Struktur von 11 im Festkörper	89
5.3.3	Das „verdeckte Volumen“ von 11 – eine Vergleichsstudie	91
5.3.4	Elektrochemisches Verhalten von 11	94
5.4	Zusammenfassung	95
6.	Reaktivitätsstudien an der Verbindung Fc(NMes)₂Ge (11)	97
6.1	Einleitung.....	97
6.2	Reduktion von Benzol mit H ₂	99
6.3	Zusammenfassung	101
7.	Übergangsmetallkomplexe basierend auf Fc(NMes)₂Ge (11)	103
7.1	Einleitung.....	103
7.2	Synthesestrategie	104
7.3	Synthese der 2:1 Carbonylkomplexe {Fc(NMes) ₂ Ge} ₂ W(CO) ₄ (12) und {Fc(NMes) ₂ Ge} ₂ Mo(CO) ₄ (13).....	106
7.3.1	Struktur von 12 und 13 in Lösung.....	107

7.3.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an 12 und 13 – Gegenüberstellung der D_{2d} - und lokalen D_{4h} -Symmetrie.....	111
6.3.2	Elektrochemisches Verhalten von 12 und 13	114
7.4	Synthese der 1:1 Dien Komplexe [Fc(NMes) ₂ GeRh(COD)Cl] (14) und [Fc(NMes) ₂ GeIr(COD)Cl] (15).....	116
7.4.1	Struktur von 14 und 15 in Lösung.....	117
7.4.2	Diffusionsmessungen mit 14 und 15	121
7.5	Synthese der carbonylierten 1:1 Koordinationsverbindung [Fc(NMes) ₂ GeIr(CO) ₂ Cl] (16)	124
7.5.1	Struktur von 16 in Lösung.....	124
7.6	Zusammenfassung	128
8.	Zusammenfassung	129
9.	Experimenteller Teil	133
9.1	Arbeitstechnik.....	133
9.2	Reagenzien und Lösungsmittel.....	133
9.3	Analytische und spektroskopische Methoden	134
9.3.1	Elementaranalyse	134
9.3.2	Schmelzpunkt	134
9.3.3	Massenspektrometrie.....	134
9.3.4	Infrarotspektroskopie	134
9.3.5	Ramanspektroskopie	134
9.3.6	Kernresonanzspektroskopie	135
9.3.7	Cyclovoltammetrie	135
9.3.8	Kristallstrukturbestimmung.....	136
9.3.9	UV-VIS-Spektroskopie	136
9.4	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	137
9.4.1	FcLi ₂ (tmeda) _{2/3} (I-A) ^[16]	137
9.4.2	FcBr ₂ (I-B) ^[37]	137
9.4.3	FcN ₃ (I-C) ^[37]	138
9.4.4	Fc(COOEt) ₂ (II-A) ^[167]	138
9.4.5	Fc(COOH) ₂ (II-B) ^[167]	139
9.4.6	Fc(COCl) ₂ (II-C) ^[167]	140
9.4.7	Fc(CON ₃) ₂ (II-D) ^[167]	140
9.4.8	Fc(NHBoc) ₂ (II-E) ^[167]	141
9.4.9	[Ge(N{Si(CH ₃) ₃ } ₂) ₂]: (III) ^[216]	142
9.4.10	[(NEt ₂) ₂ SiCl ₂]: (IV) ^[209]	142
9.4.11	[(NEt ₂) ₂ GeCl ₂]: (V) ^[210]	143
9.4.12	[Im ^{Dipp}]: (VI) ^[213]	143
9.4.13	[Im ^{Dipp} GeCl ₂]: (VII) ^[212]	144

9.4.14	[Im ^{Dipp} SiCl ₂]: (VIII) ^[211]	144
9.4.15	[Fc(NH ₂) ₂] (1) ^[167,37]	145
9.4.16	[Fc(NHTBS) ₂] (2) ^[40a]	146
9.5	Modifizierte Synthesevorschrift	148
9.5.1	[Fc(NHMes) ₂] (3) ^[39]	148
9.6	Dargestellte Verbindungen	150
9.6.1	[Fc(NHSi(<i>i</i> Pr) ₃) ₂] (4)	150
9.6.2	[Fc(NTBS) ₂ Li ₂ (THF) ₂] (5)	152
9.6.3	[Fc(NTBS) ₂ Mg(THF) ₂] (6)	154
9.6.4	[Fc(NSi(<i>i</i> Pr) ₃) ₂ Li ₂ (THF) ₂] (7)	156
9.6.5	[{Fc(NSi(<i>i</i> Pr) ₃)(NH)} ₂ Li ₄ (THF) ₂] (7a)	157
9.6.6	Substanzgemisch (10)	159
9.6.7	[Fc(NMes) ₂ Li ₂ (Et ₂ O) ₃] (9)	160
9.6.8	[Fc(NMes) ₂ Ge] (11)	162
9.6.9	[{Fc(NMes) ₂ Ge} ₂ W(CO) ₄] (12)	164
9.6.10	[{Fc(NMes) ₂ Ge} ₂ Mo(CO) ₄] (13)	165
9.7	Reaktionen im NMR-Maßstab ohne Isolation der Produkte	166
9.7.1	[Fc(NMes) ₂ GeRh(COD)Cl] (14)	166
9.7.2	[Fc(NMes) ₂ GeIr(COD)Cl] (15)	167
9.7.4	[Fc(NMes) ₂ GeIr(CO) ₂ Cl] (16)	168
9.7.6	Hydrierung von C ₆ D ₆ mit [Fc(NMes) ₂ Ge] und H ₂	169
9.8	Diffusionsexperimente	170
9.8.1	PGSTE Experiment für [Fc(NMes) ₂ GeIr(COD)Cl] (15) in [D ₈]-THF	170
9.8.2	PGSTE Experiment für [Fc(NMes) ₂ GeRh(COD)Cl] (14) in [D ₈]-THF	171
9.9	Referenzierungsdaten: NMR-Verschiebungen vermessener Edukte	172
9.9.1	Mo(CO) ₆	172
9.9.2	W(CO) ₆	172
9.9.3	[Rh(COD)Cl] ₂	172
9.9.4	[Ir(COD)Cl] ₂	172
10.	Kristalldaten	173
11.	Nummerierung der Verbindungen	179
12.	Abkürzungsverzeichnis	181
13.	Danksagung	183
14.	Lebenslauf	187
15.	Publikationsliste	189
16.	Posterbeiträge	191
17.	Vortragsbeiträge	193
18.	Literaturverzeichnis	195