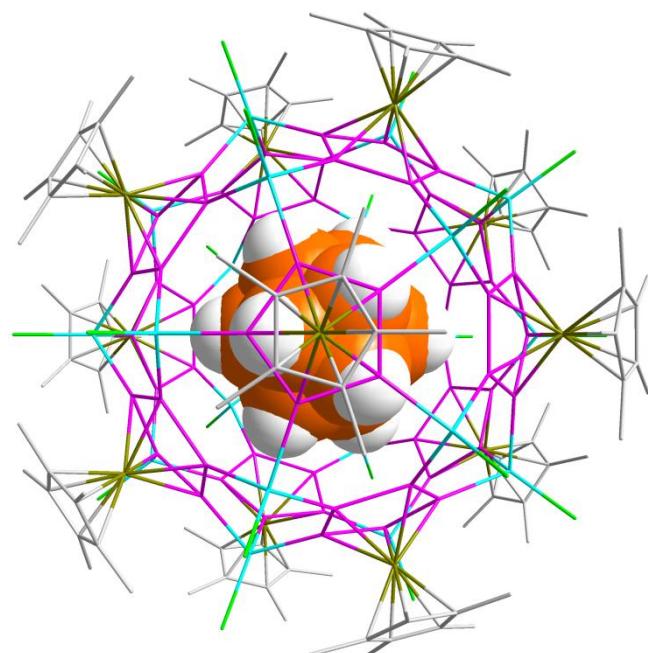


# Koordinationschemische Untersuchungen an Phosphaferrocenen

Zur Erlangung eines  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



## DISSERTATION

von  
Diplom-Chemikerin  
**Andrea Schindler**  
aus Landshut

**Regensburg 2010**



# Koordinationschemische Untersuchungen an Phosphaferrocenen

Zur Erlangung eines  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



## DISSERTATION

von  
Diplom-Chemikerin  
**Andrea Schindler**

aus Landshut

**Regensburg 2010**

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 03.05.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Brunner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. N. Korber

Prof. Dr. G. Schmeer

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Andrea Schindler

*Für meine Mama und Walter*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2006 bis Mai 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Die Substanzklasse der Phosphaferrocene</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Koordinationschemie der Phosphaferrocene gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Koordinationschemie der Phosphaferrocene gegenüber Lewis-aciden Verbindungen der einwertigen Münzmetalle</b>	<b>13</b>
<b>1.4 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenylphosphol als verbrückender Phosphanligand</b>	<b>21</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>25</b>
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Untersuchungen zur Darstellung neuer Phosphaferrocene</b>	<b>26</b>
3.1.1 Die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ( <b>1</b> )	37
3.1.1.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ( <b>1</b> )	39
3.1.2 Die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ ( <b>2</b> )	41
3.1.3 Die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ( <b>3</b> )	44
3.1.4 Die Synthese von $[\text{Cp}^{***}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ( <b>4</b> )	47
<b>3.2 Umsetzungen ausgewählter Phosphaferrocene mit Cu(I)-Halogeniden</b>	<b>48</b>
3.2.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ mit Cu(I)-Halogeniden	49
3.2.1.1 Die Molekülstruktur von $\{\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}]$ ( <b>5</b> ) und $\{\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}\}$ ( <b>6</b> )	53
3.2.1.2 Die Molekülstruktur von $\{\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})_2\}\}_n$ ( <b>7</b> )	56
3.2.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ mit Cu(I)-Halogeniden	58
3.2.2.1 Die Molekülstruktur von $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3\text{-}(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]\{\text{Cu}_7(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})\}\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})\}]_2$ ( <b>8</b> )	59
3.2.2.2 Angaben zur Kristallstrukturanalyse von ( <b>9</b> )	62

---

3.2.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit Cu(I)-Halogeniden	62
3.2.3.1 Die Molekülstrukturen von $\{\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3$ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}_n$ ( <b>10</b> ) und $\{\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Br})\}$ $\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}_n$ ( <b>11</b> )	68
3.2.3.2 Die Molekülstruktur von $\{\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2$ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_n$ ( <b>12</b> )	71
3.2.3.3 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}$ $\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ ( <b>13</b> )	73
<b>3.3 Templatkontrollierte Reaktionen</b>	<b>83</b>
3.3.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von C <sub>60</sub>	84
3.3.1.1 Die Molekülstruktur von $\text{C}_{60}@[\text{Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ <b>(14)</b>	87
3.3.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von C <sub>70</sub>	89
3.3.2.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}$ $\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]\bullet 0.68\text{C}_{70}$ ( <b>15</b> )	94
3.3.2.2 Die Molekülstruktur von $\{\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_8\}_n$ ( <b>16</b> )	97
3.3.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von <i>ortho</i> -Carboran	99
3.3.3.1 Die Molekülstruktur von <i>o</i> -C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub> @ $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}\}$ ( <b>17</b> )	103
3.3.3.2 Die Molekülstruktur von $(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})_{0.5}@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{18.8}\}$ ( <b>18</b> )	107
3.3.4 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$	110
3.3.4.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}\}$ ( <b>19</b> )	115
3.3.4.2 Die Molekülstruktur von $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}$ $\{\text{CuBr}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Br}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ ( <b>20</b> )	118
3.3.5 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von Ferrocen	120
3.3.5.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Fe}]@\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}\}$ ( <b>21</b> )	124
3.3.6 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von Cobaltocen	126
3.3.6.1 Die Molekülstruktur von $\{\{\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}\}_n$ ( <b>22</b> )	128

---

3.3.7 Die Reaktion von [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] mit $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Gegenwart von $\text{P}_4$	129
3.3.7.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n \bullet n\text{P}_4$ (24)	132
3.3.7.2 Die Molekülstruktur von $\text{P}_4 @ [(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)_{10}(\text{CuI})_{30.1}(\text{CH}_3\text{CN})_6)]$ (25)	135
3.3.8 Die Reaktion von [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] mit $\text{CuCl}$ in Gegenwart von $\text{As}_4$	138
3.4.10.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n \bullet 3/8n\text{As}_4$ (26)	139
<b>3.4 Umsetzungen von verschiedenen Phosphaferrocenen mit Cu(I)-Phospholen</b>	<b>142</b>
3.4.1 Die Reaktion von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$ mit dem bimetallischen Cu(I)-Phosphol	144
3.4.1.1 Die Molekülstruktur von $[\{\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{PF}_6]_2$ (27)	147
3.4.2 Die Reaktion von [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] mit dem bimetallischen Cu(I)-Phosphol	149
3.4.2.1 Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{BF}_4]_2$ (28)	154
3.4.3 Die Reaktion von [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] mit $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]$	156
3.4.3.1 Die Molekülstruktur von $[[\{\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2$ $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]\}_2][\text{BF}_4]]_n$ (29)	157
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>159</b>
<b>4.1 Arbeitstechnik</b>	<b>159</b>
<b>4.2 Spektroskopie</b>	<b>159</b>
<b>4.3 Ausgangssubstanzen</b>	<b>161</b>
4.3.1 Darstellung von $\text{K}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$	161
4.3.2 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{tBu})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$	162
4.3.3 Darstellung von $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$	162
4.3.4 Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$	163
4.3.5 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Mes})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$	164
4.3.6 Darstellung von $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$	164
<b>4.4 Darstellung der Phosphaferrocene</b>	<b>165</b>
4.4.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$	165
4.4.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (1)	166
4.4.3 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (2)	166
4.4.4 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (3)	167
4.4.5 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (4)	168

---

<b>4.5 Reaktionen von <math>[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_3C_2R_2)]</math> (<math>R = {}^t\text{Bu, Mes}</math>) mit Cu(I)-Halogeniden</b>	<b>169</b>
4.5.1 Darstellung von $\{\{Cu(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})Cu(MeCN)_3\{\mu,\eta^2\text{-}(Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_3C_2{}^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_3C_2{}^t\text{Bu}_2))\}\}$ ( <b>5</b> )	169
4.5.2 Darstellung von $\{\{Cu(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})Cu(MeCN)_3\{\mu,\eta^2\text{-}(Cp^*Fe(P_3C_2{}^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(Cp^*Fe(P_3C_2{}^t\text{Bu}_2))\}\}$ ( <b>6</b> )	170
4.5.3 Darstellung von $\{\{\mu,\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_3C_2{}^t\text{Bu}_2)\}\}\{Cu(\mu\text{-I})\}_2\{\{Cu(\mu_3\text{-I})_2\}\}_n$ ( <b>7</b> )	170
4.5.4 Darstellung von $[[\mu,\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}(P_3C_2\text{Mes}_2)][\mu,\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-}(P_3C_2\text{Mes}_2)]\{\{Cu_7(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})\}\}\{Cu_2(\mu_2\text{-Cl})_2Cl\}\{Cu(\mu_2\text{-Cl})\}]_2$ ( <b>8</b> )	172
<b>4.6 Reaktionen von <math>[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]</math> mit Cu(I)-Halogeniden</b>	<b>173</b>
4.6.1 Darstellung von $\{\{Cu(CH_3CN)(\mu\text{-Cl})\}\{Cu(\mu_2\text{-Cl})\}_3\{\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}P_5)\}\}_n$ ( <b>10</b> )	173
4.6.2 Darstellung von $\{\{Cu(CH_3CN)(\mu\text{-Br})\}\{Cu(\mu_2\text{-Br})\}_3\{\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}P_5)\}\}_n$ ( <b>11</b> )	174
4.6.3 Darstellung von $\{\{Cu(\mu_3\text{-I})\}\{Cu(\mu_2\text{-I})\}_2\{\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}P_5)\}\}_n$ ( <b>12</b> )	174
4.6.4 Darstellung von $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuBr\}_{25}(MeCN)_{10}]$ ( <b>13</b> )	175
<b>4.7 Templatkontrollierte Reaktionen</b>	<b>176</b>
4.7.1 Darstellung von $C_{60}@[Cu_{26}Cl_{26}(H_2O)_2\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{13}(CH_3CN)_9]$ ( <b>14</b> )	176
4.7.2 Darstellung von $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuBr\}_{25}(MeCN)_{10}] \bullet 0.68C_{70}$ ( <b>15</b> )	177
4.7.3 Darstellung von $\{\{\mu,\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]\}\{Cu(\mu\text{-I})\}_8\}_n$ ( <b>16</b> )	177
4.7.4 Darstellung von $o\text{-}C_2B_{10}H_{12}@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuCl\}_{20}]$ ( <b>17</b> )	178
4.7.5 Darstellung von $(o\text{-}C_2B_{10}H_{12})_{0.5}@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuBr\}_{18.8}]$ ( <b>18</b> )	179
4.7.6 Darstellung von $[CpCr(\eta^5\text{-}As_5)]@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuCl\}_{20}]$ ( <b>19</b> )	180
4.7.7 Darstellung von $[CpCr(\mu,\eta^5\text{-}As_5)CrCp]@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuBr\}_{25}(MeCN)_{10}]$ ( <b>20</b> )	181
4.7.8 Darstellung von $[Cp_2Fe]@[\{Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)\}_{12}\{CuCl\}_{20}]$ ( <b>21</b> )	182
4.7.9 Darstellung von $\{\{\mu,\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]\}\{Cu(\mu\text{-I})\}\}_n$ ( <b>22 + 23</b> )	183
4.7.10 Darstellung von $[CuCl\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}P_5)\}]_n \bullet nP_4$ ( <b>24</b> )	183
4.7.11 Darstellung von $P_4@[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)_{10}(CuI)_{30.1}(CH_3CN)_6]$ ( <b>25</b> )	184
4.7.12 Darstellung von $[CuCl\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}P_5)\}]_n \bullet 3/8nAs_4$ ( <b>26</b> )	185
4.7.13 Darstellung von $\{\{Fe(\mu,\eta^5\text{-}P_3C_2{}^t\text{Bu}_2)_2\}\{Cu_2(NPN)\}[PF_6]_2$ ( <b>27</b> )	185

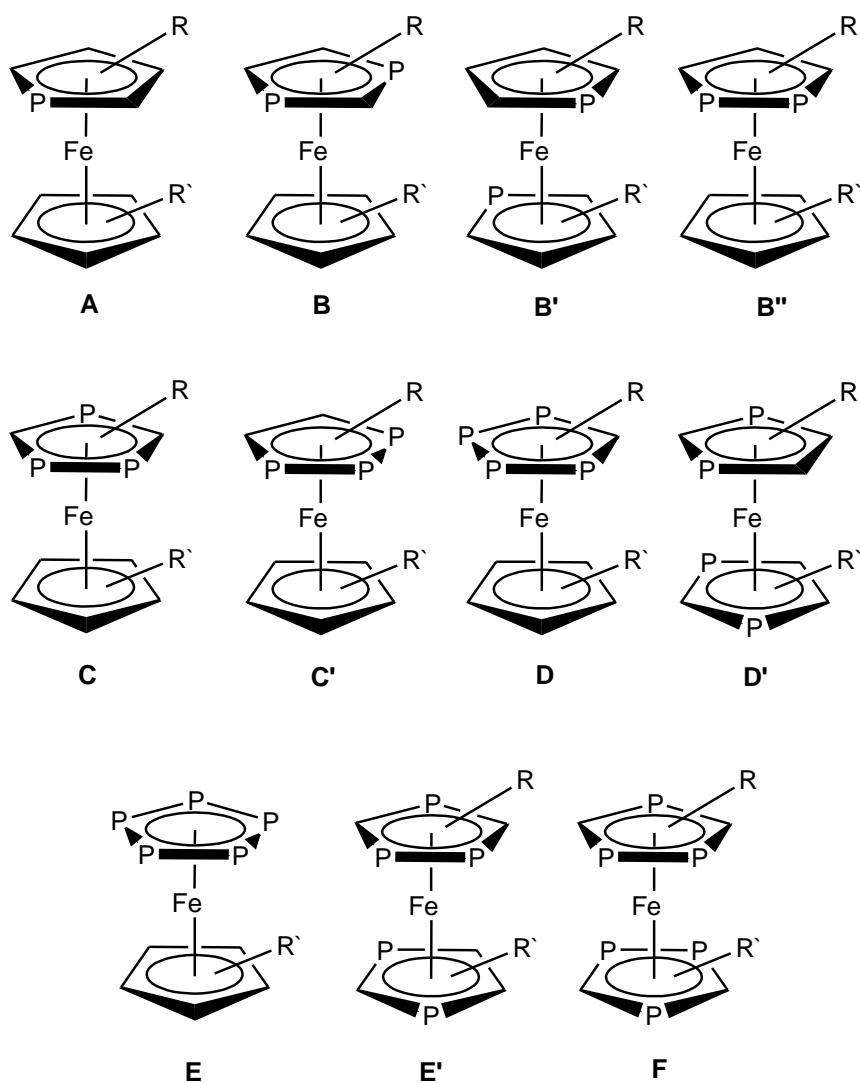
4.7.14 Darstellung von [{Cp*Fe( $\mu,\eta^5$ -P <sub>5</sub> )}Cu <sub>2</sub> (NPN)][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>28</b> )	186
4.7.15 Darstellung von [{ $\{\mu,\eta^1:\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]}{Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> [Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> )PPh(CH <sub>2</sub> )PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> }][BF <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>29</b> )	187
<b>5 KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN</b>	<b>188</b>
<b>5.1 Allgemeines</b>	<b>188</b>
<b>5.2 Kristallographische Daten</b>	<b>191</b>
5.2.1 [Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> )] ( <b>1</b> )	191
5.2.2 [{Cu( $\mu$ -Cl)} <sub>6</sub> ( $\mu_6$ -Cl)Cu(MeCN) <sub>3</sub> { $\mu,\eta^2$ -(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ))} <sub>2</sub> { $\mu,\eta^3$ -(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ))}] • 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ( <b>5</b> • 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	192
5.2.3 [{Cu( $\mu$ -Br)} <sub>6</sub> ( $\mu_6$ -Br)Cu(MeCN) <sub>3</sub> { $\mu,\eta^2$ -(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ))} <sub>2</sub> { $\mu,\eta^3$ -(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ))}] ( <b>6</b> )	193
5.2.4 [{ $\mu,\eta^1:\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )]}{Cu( $\mu$ -I)} <sub>2</sub> {Cu( $\mu_3$ -I) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub> ( <b>7</b> )	194
5.2.5 [{ $\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2$ -(P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> )}[ $\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3$ -(P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Mes <sub>2</sub> )]{Cu <sub>7</sub> ( $\mu_4$ -Cl)( $\mu_3$ -Cl) <sub>2</sub> ( $\mu$ -Cl)}{Cu <sub>2</sub> ( $\mu_2$ -Cl) <sub>2</sub> Cl}{Cu( $\mu_2$ -Cl)}] <sub>2</sub> • 6 CH <sub>3</sub> CN ( <b>8</b> • 6 CH <sub>3</sub> CN)	195
5.2.6 [{Cu(CH <sub>3</sub> CN)( $\mu$ -Cl)}{Cu( $\mu_2$ -Cl)} <sub>3</sub> {Cp*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> • 0.4n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>10</b> • 0.4n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	196
5.2.7 [{Cu(CH <sub>3</sub> CN)( $\mu$ -Br)}{Cu( $\mu$ -Br)} <sub>3</sub> {Cp*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> • 0.5n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>11</b> • 0.5n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	198
5.2.8 [{Cu( $\mu_3$ -I)}{Cu( $\mu_2$ -I)} <sub>2</sub> {Cp*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> • n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>12</b> • n C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	199
5.2.9 [Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuBr} <sub>25</sub> (MeCN) <sub>10</sub> ] • 10.4C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 0.8CH <sub>3</sub> CN ( <b>13</b> • 10.4C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 0.8CH <sub>3</sub> CN)	200
5.2.10 C <sub>60</sub> @[Cu <sub>26</sub> Cl <sub>26</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> {Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>9</sub> ] ( <b>14</b> )	201
5.2.11 [Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuBr} <sub>25</sub> (MeCN) <sub>10</sub> ] • 0.68C <sub>70</sub> ( <b>15</b> )	202
5.2.12 [{ $\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]}{Cu( $\mu$ -I)} <sub>8</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>16</b> )	204
5.2.13 o-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub> @[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>20</sub> ] ( <b>17</b> )	206
5.2.14 (o-C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub> @[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuBr} <sub>18.8</sub> ] • 3.86C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 2.07CH <sub>3</sub> CN ( <b>18</b> • 3.86C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 2.07CH <sub>3</sub> CN)	207
5.2.15 [CpCr( $\eta^5$ -As <sub>5</sub> )]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>20</sub> ] ( <b>19</b> )	208
5.2.16 [CpCr( $\mu,\eta^5$ -As <sub>5</sub> )CrCp]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuBr} <sub>25</sub> (MeCN) <sub>10</sub> ] • 10C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 3CH <sub>3</sub> CN ( <b>20</b> • 10C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> • 3CH <sub>3</sub> CN)	209
5.2.17 (Cp <sub>2</sub> Fe)@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>20</sub> ] ( <b>21</b> )	210

5.2.18 [{ $\mu,\eta^1:\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]} {Cu( $\mu$ -I)}] <sub>n</sub> •nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>22</b> •nC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	211
5.2.19 [CuCl{Cp*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> •nP <sub>4</sub> ( <b>24</b> )	212
5.2.20 P <sub>4</sub> @[(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> (CuI) <sub>30.1</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]•2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N ( <b>25</b> •2CH <sub>3</sub> CN)	213
5.2.21 [CuCl{Cp*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> •3/8nAs <sub>4</sub> ( <b>26</b> )	214
5.2.22 [{Fe( $\mu,\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> tBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cu <sub>2</sub> (NPN)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>27</b> )	215
5.2.23 [{Cp*Fe( $\mu,\eta^5$ -P <sub>5</sub> )}Cu <sub>2</sub> (NPN)][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>28</b> )	216
5.2.24 [[{ $\mu,\eta^1:\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]} {Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> [Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> )PPh(CH <sub>2</sub> )PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> }][BF <sub>4</sub> ]] <sub>n</sub> ( <b>29</b> )	217
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>218</b>
<b>6.1 Phosphaferrocene</b>	<b>218</b>
<b>6.2 Umsetzungen ausgewählter Phosphaferrocene mit Cu(I)-Halogeniden</b>	<b>219</b>
<b>6.3 Templatkontrollierte Reaktionen</b>	<b>222</b>
<b>6.4 Umsetzungen von Phosphaferrocenen mit Cu(I)-Phospholen</b>	<b>228</b>
<b>7 ANHANG</b>	<b>229</b>
<b>7.1 NMR-Spektren ausgewählter Umsetzungen</b>	<b>229</b>
<b>7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>236</b>
<b>7.3 Indizierung von NMR-Spektren</b>	<b>237</b>
<b>7.4 Indizierung von IR-Spektren</b>	<b>238</b>
<b>7.5 Verzeichnis der Verbindungen</b>	<b>238</b>
<b>8 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>240</b>

# 1 Einleitung

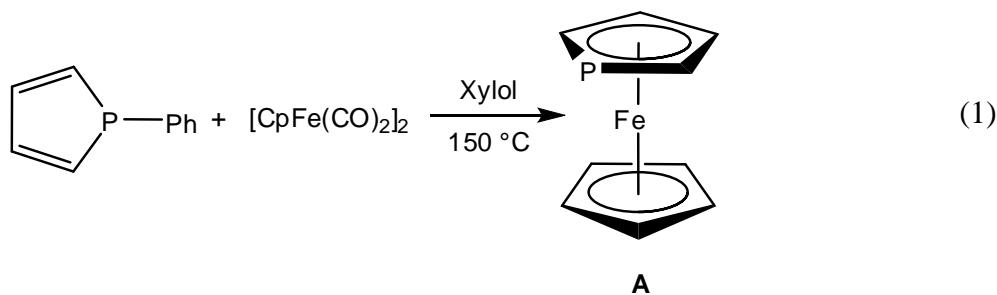
## 1.1 Die Substanzklasse der Phosphaferrocene

Bei der Substanzklasse der Phosphaferrocene handelt es sich um Sandwichverbindungen des Eisens mit  $\pi$ -gebundenen phosphorhaltigen 5-gliedrigen Heterozyklen. Die Mehrzahl der bis heute dargestellten Phosphaferrocene trägt neben dem Phospholylliganden einen z.T. mit unterschiedlichsten organischen Resten substituierten Cyclopentadienylliganden. Deutlich geringer ist die Anzahl an Phosphaferrocenen, bei denen beide ungesättigten 5-Ringe als Heterozyklen vorliegen. Vertreter beider Phosphaferrocen-Typen sind in Abbildung 1 gezeigt.



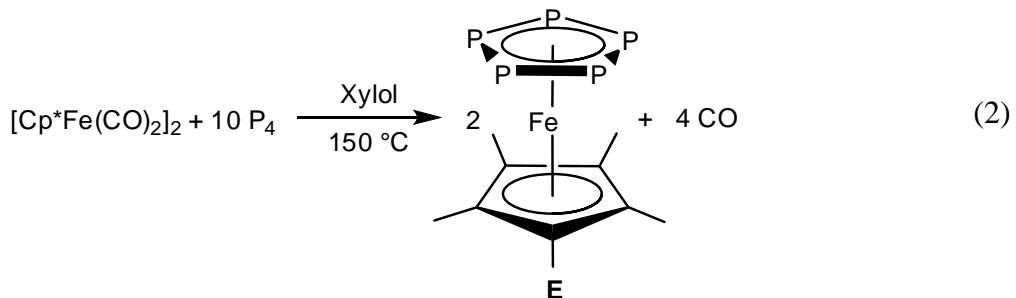
**Abbildung 1:** Verschiedene bekannte Phosphaferrocentypen sowie der bisher unbekannte Typ **D'**.

Die Frage nach der Darstellbarkeit von Phosphaferrocenen ergab sich aus der iso- $\pi$ -elektronischen Beziehung von  $C_5H_5^-$  (Cyclopentadienyl, Cp) mit  $C_nH_nP_{(5-n)}^-$  ( $n = 0-4$ ) (Phospholyl) aufgrund der Isolobalität zwischen der Methylidingeruppe und dem Phosphoratom. Das große Interesse an den Phosphaferrocenen basiert auf der Eigenschaft der eingeführten Heteroatome, mit ihren freien Elektronenpaaren an weitere Metallatome koordinieren zu können. Damit ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten der Phosphaferrocene zum Beispiel in der homogenen Katalyse.<sup>[1,2,3]</sup> Die Darstellung des ersten Monophosphaferrocens **A** durch die Umsetzung des 1-Phenylphosphols mit  $[CpFe(CO)_2]_2$  (Gleichung (1)) gelang der Arbeitsgruppe um Mathey *et al.* im Jahre 1977 und stellt den Beginn der Geschichte der Phosphaferrocene dar.<sup>[4]</sup>

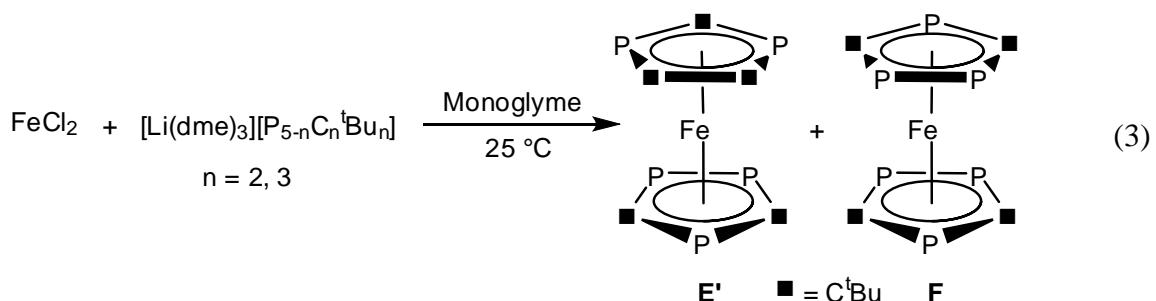


Die Synthese des ersten 1,1<sup>~</sup>-Diphosphaferrocens **B**<sup>~</sup> wurde von der gleichen Arbeitsgruppe ein Jahr später vorgestellt.<sup>[5]</sup> Die Darstellung erfolgte über die Spaltung der Phosphor-Phenylbindung von 3,4-Methyl-1-Phenylphosphol mit Hilfe von Lithium und anschließender Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid. Erst seit dem Jahre 1988 sind die ersten Vertreter der Diphosphaferrocene, welche beide Phosphoratome in einem Phospholyligganden tragen (in 1,3-Position: Typ **B** und in 1,2-Position: Typ **B**<sup>``</sup>) bekannt.<sup>[6,7]</sup> Zur gleichen Zeit gelang die Synthese erster Triphosphaferrocene des Typs **C**, in welchem der Phospholyliggand die 3 Phosphoratome in 1,2,4-Position trägt.<sup>[7b]</sup> Der synthetische Zugang zu den Triphosphaferrocenen des Typs **C**<sup>~</sup> (die Phosphoratome befinden sich in 1,2,3-Position) gelang erstmals im Jahre 2000.<sup>[8]</sup> Bei den Tetraphosphaferrocenen sind Vertreter des Typs **D**<sup>~</sup> noch unbekannt und auch das erste Beispiel eines Phosphaferrocens mit vier direkt benachbarten Phosphoratomen (Typ **D**) konnte erst im Jahre 2005 im eigenen Arbeitskreis dargestellt werden.<sup>[9]</sup>

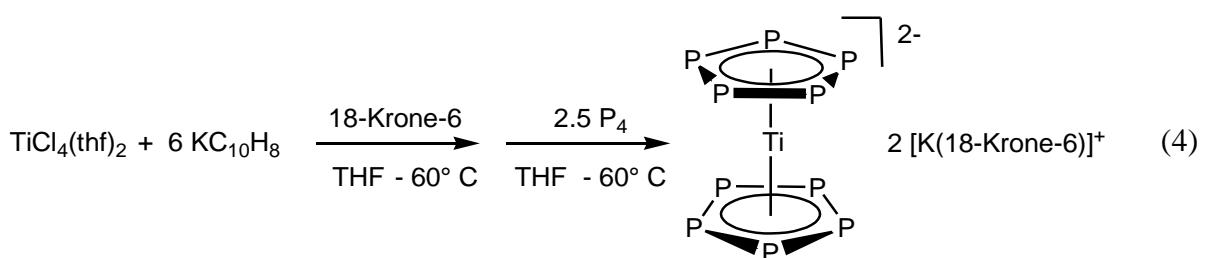
In der Gruppe der Pentaphosphaferrocene gelang der Durchbruch im Jahre 1987, als das bis heute bekannteste Phosphaferrocen **E** in der Arbeitsgruppe von *Scherer* in einer Cothermolysereaktion des Eisendimers  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) mit weißem Phosphor als Phosphorquelle dargestellt werden konnte (Gleichung (2)).<sup>[10]</sup>



Das Pentaphosphaferrocen **E'** wurde noch im gleichen Jahr in der Arbeitsgruppe *Nixon* dargestellt. Bei der Reaktion von Eisen(II)-chlorid mit einem Gemisch der Lithiumsalze der 1,2,4-Triphospholyl- bzw. 1,3-Diphospholylanionen entsteht neben **E'** auch das Hexaphosphaferrocen **F**, welches das bis heute phosphorreicheste Phosphaferrocen darstellt (Gleichung (3)).<sup>[11]</sup>

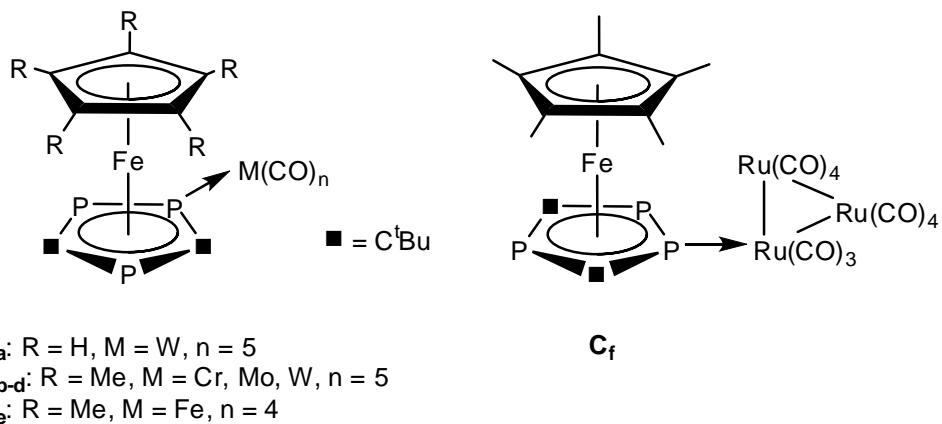


Die Darstellung von Phosphaferrocenen mit mehr als sechs Phosphoratomen war bis heute nicht erfolgreich, allerdings zeigen quantenchemische Rechnungen, dass das hypothetische Decaphosphaferrocen stabil sein sollte.<sup>[12,13,14]</sup> Vor allem seit der Darstellung des diamagnetischen Komplexes  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$  von *Ellis et al.* im Jahre 2002 wurden die Untersuchungen zur Synthese des Decaphosphaferrocens wieder verstärkt.<sup>[15]</sup> Gleichung (4) zeigt die Darstellung des Decaphospatitanocens.



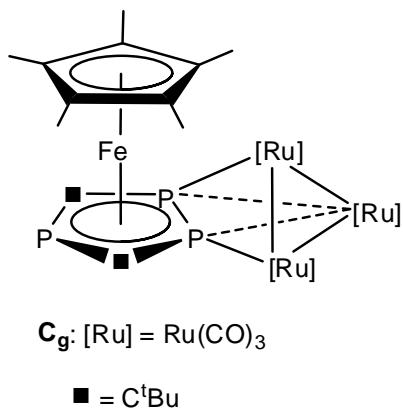
## 1.2 Koordinationschemie der Phosphaferrocene gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren

Wie bereits oben erwähnt, eignen sich die Phosphaferrocene aufgrund der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen sehr gut für koordinationschemische Umsetzungen. Diesbezügliche Reaktivitätsuntersuchungen gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren wurden von den Gruppen um *Nixon* und *Bartsch* an Triphosphaferrocenen des Typs **C** durchgeführt. Im Speziellen wurde  $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  ( $\text{Cp}^R = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ) mit Übergangsmetallcarbonylen umgesetzt, wobei die monosubstituierten Produkte **C<sub>a-f</sub>** (Abbildung 2) entstehen. Dabei bindet das Phosphoratom über eine koordinative Bindung an das Metallatom des Übergangsmetallcarbonylfragments.<sup>[16,17,18]</sup>



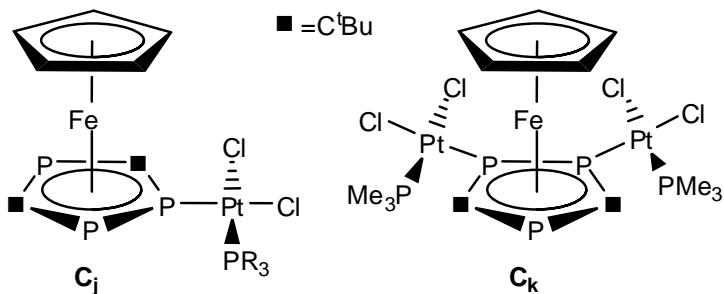
**Abbildung 2:** Produkte der Reaktionen von Triphosphaferrocenen mit Übergangsmetallcarbonylen.

Neben Verbindung **C<sub>f</sub>** konnten *Bartsch et al.* bei der Umsetzung von **C** mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  ein weiteres kristallines Produkte **C<sub>g</sub>** erhalten (Abbildung 3),<sup>[19]</sup> welches ein Beispiel für eine Verbrückung der beiden benachbarten P-Atome durch drei Übergangsmetallcarbonylfragmente darstellt.



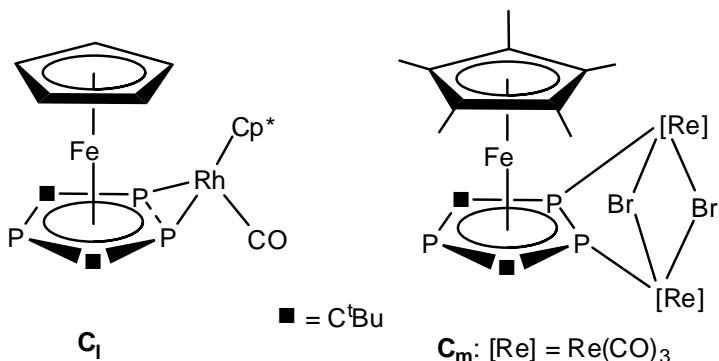
**Abbildung 3:** Strukturformel von **C<sub>g</sub>**.

Weiterhin ist auch die Darstellung zweier quadratisch-planarer Pt(II)-Komplexe des Triphosphaferrrocens  $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$  möglich. Die erhaltenen Komplexe **C<sub>j</sub>** und **C<sub>k</sub>** sind in Abbildung 4 gezeigt.<sup>[20]</sup>



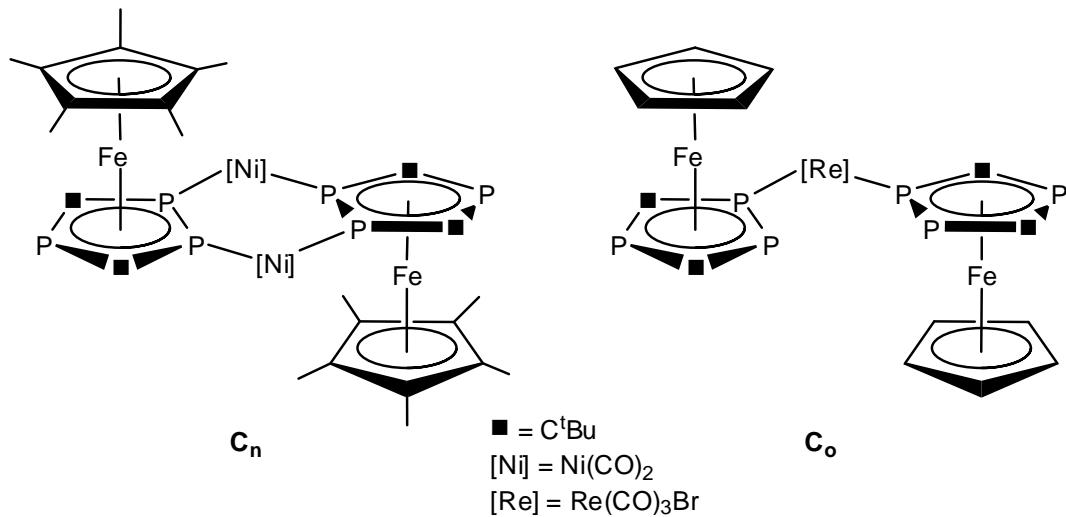
**Abbildung 4:** Quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe mit  $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ .

Neben den beschriebenen Verbindungen mit endständigen Liganden sind auch Koordinationsverbindungen des Triphosphaferrrocens, bei denen die beiden benachbarten P-Atome des Triphosphohylliganden ein oder zwei Übergangsmetallatome verbrücken, bekannt. Mit **C<sub>l</sub>** und **C<sub>m</sub>** seien zwei typische Beispiele, dargestellt in der Arbeitsgruppe *Nixon*, genannt (Abbildung 5).<sup>[20,21]</sup>



**Abbildung 5:** Strukturformeln von **C<sub>l</sub>** und **C<sub>m</sub>**.

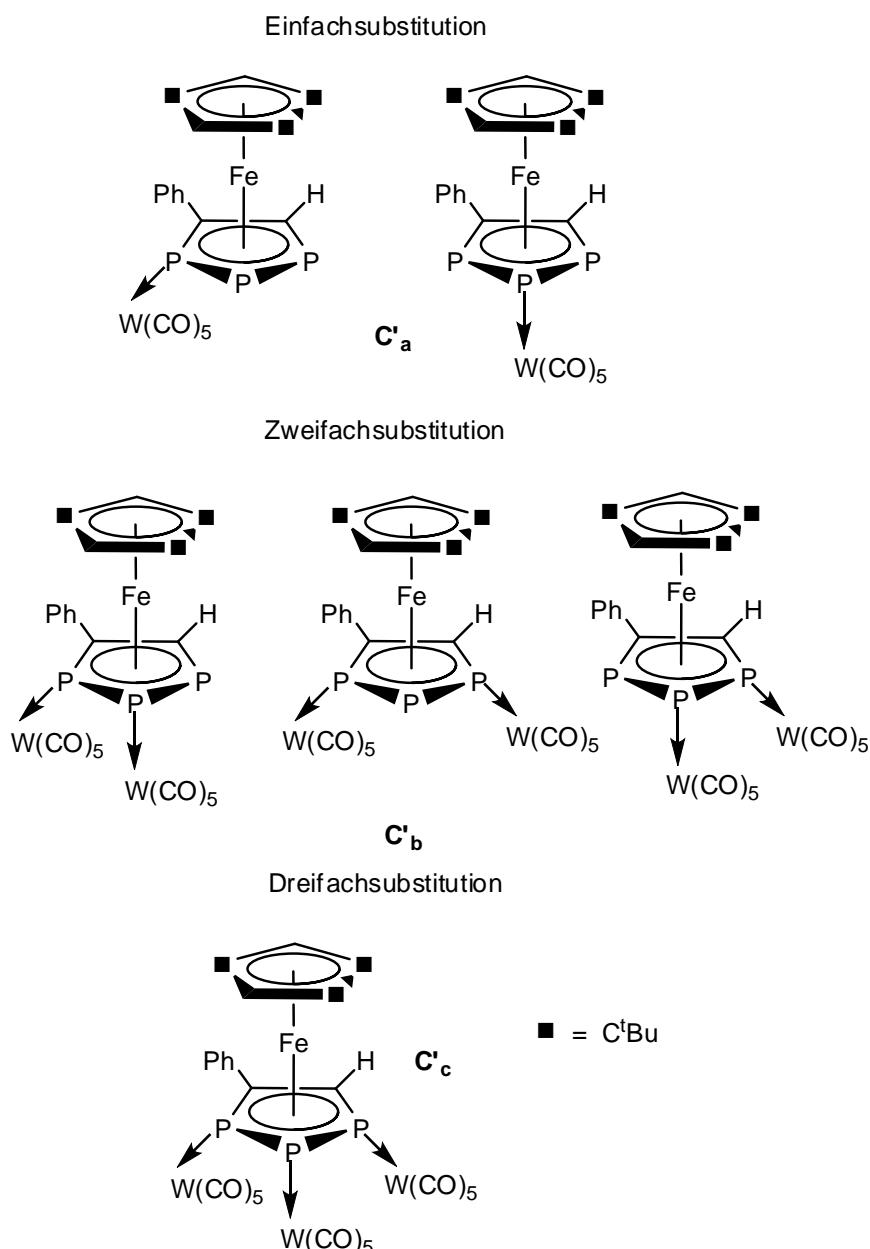
In Umsetzungen mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  konnte die Verbrückung zweier Triphosphaferrocene **C** durch Übergangsmetallcarbonylfragmente in den Arbeitsgruppen von *Nixon* bzw. *Bartsch* realisiert werden. Die Produkte dieser Reaktionen sind in Abbildung 6 gezeigt.<sup>[20,22]</sup>



**Abbildung 6:** Strukturformeln von **C<sub>n</sub>** und **C<sub>o</sub>**.

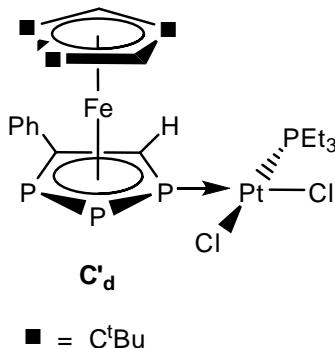
Man erkennt, dass die Triphosphaferrocene **C** in den genannten Beispielen ausschließlich über die beiden benachbarten Phosphoratome an die Übergangsmetallatome koordinieren. Außerdem beobachtet man bei den Verbindungen **C<sub>a-e</sub>** einen schnellen 1,2-Austausch zwischen den beiden benachbarten Phosphoratomen. Daraus lässt sich ableiten, dass das isolierte Phosphoratom aufgrund der beiden großvolumigen *tert*-Butylgruppen an den benachbarten C-Atomen nicht zur Koordination an die ebenfalls sterisch anspruchsvollen Übergangsmetallcarbonylfragmente befähigt ist.

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Koordinationschemie des Triphosphaferrocens  $[\text{Cp}^{\text{````}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H}))]$  ( $\text{Cp}^{\text{````}} = 1,2,4\text{-tri-}tert\text{-Butylcyclopentadienyl}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5^{\text{tBu}}\text{H}_2$ ) vom Typ  $\text{C}'$  gegenüber  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  untersucht und dabei sowohl die ein-, zwei- als auch dreifach substituierten Komplexe  $\text{C}'_{\text{a-c}}$  (Abbildung 7) isoliert.<sup>[23]</sup>



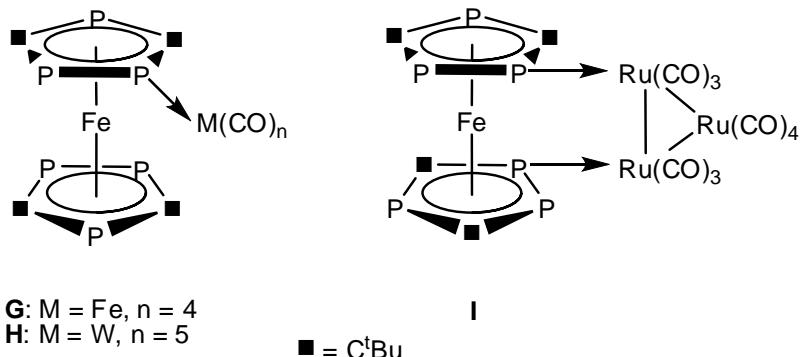
**Abbildung 7:** Koordinationsverbindungen des Triphosphaferrocens  $[\text{Cp}^{\text{````}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H}))]$  mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  ( $\text{C}'_{\text{a-c}}$ ).

Bei der Umsetzung mit  $[\text{PtCl}_2\text{PEt}_3]_2$  konnte nur das monosubstituierte Produkt **C'**<sub>d</sub> aufgrund des großen sterischen Anspruchs des Cp<sup>'''</sup>-Liganden beobachtet werden (Abbildung 8).<sup>[23]</sup>



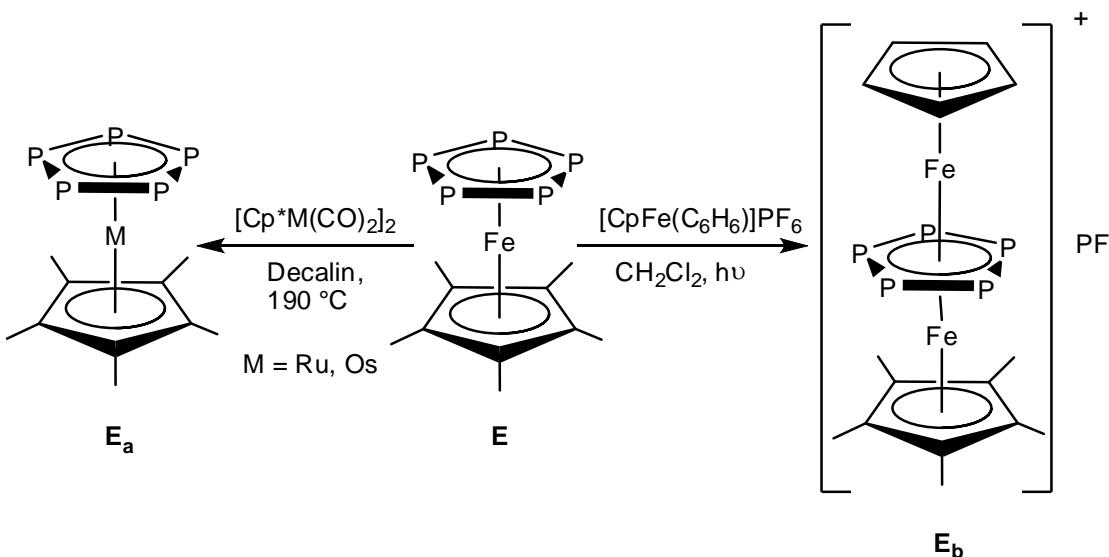
**Abbildung 8:** Strukturformel von **C'**<sub>d</sub>.

Neben dem Triphosphahafrocen **C** wurde auch die Reaktivität des Hexaphosphahafrocens **F** gegenüber metallorganischen Lewis-Säuren untersucht. Bei Umsetzungen von **F** mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  und  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  konnten in der Arbeitsgruppe Nixon die kristallinen Addukte **G**, **H** und **I** erhalten werden, wobei wiederum nur die benachbarten Phosphoratome des Phospholyl-Liganden eine Koordination des freien Elektronenpaares an die Übergangsmetallatome zeigen (Abbildung 9).<sup>[24]</sup>



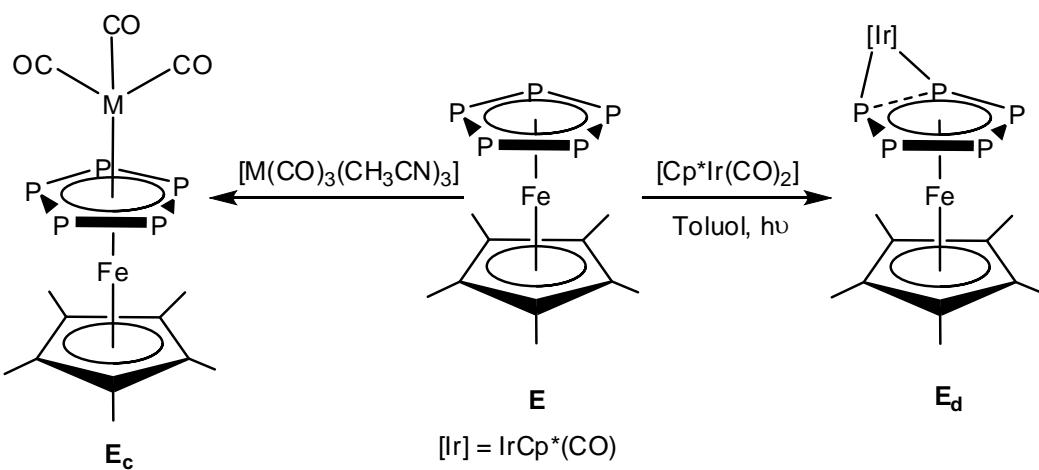
**Abbildung 9:** Strukturformeln von **G**, **H** und **I**

Das Reaktionsverhalten des Pentaphosphaferrocens **E** gegenüber metallorganischen Verbindungen wurde im Arbeitskreis Scherer eingehend untersucht. Dabei wurden neben *cyclo-P<sub>5</sub>*-Übertragungsreaktionen (**E<sub>a</sub>**)<sup>[25]</sup> auch die Bildung von Tripeldeckerkomplexen (**E<sub>b</sub>**) bei der photochemischen Reaktion von **E** mit  $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$  beobachtet (Schema 1).<sup>[26,27,28]</sup>



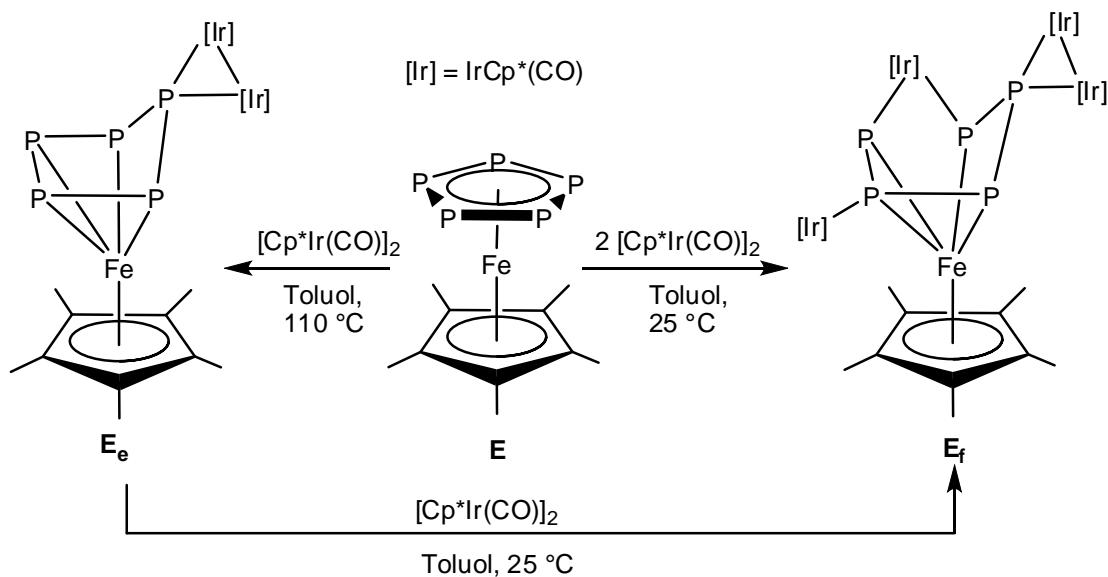
**Schema 1:** Darstellung von **E<sub>a</sub>** und **E<sub>b</sub>**.

Weiterhin kommt es bei Umsetzungen von **E** mit  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo}$ ) zur Bildung von zweikernigen Komplexen des Typs  $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\text{M}(\text{CO})_3]]$  (**E<sub>c</sub>**) (Schema 2). Bei der Reaktion mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  beobachtet man eine *side-on*-Koordination des ÜM-Fragments an eine P–P-Kante des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden unter Aufweitung der beteiligten P–P-Bindung (**E<sub>d</sub>**).<sup>[29]</sup>



**Schema 2:** Darstellung von **E<sub>c</sub>** und **E<sub>d</sub>**.

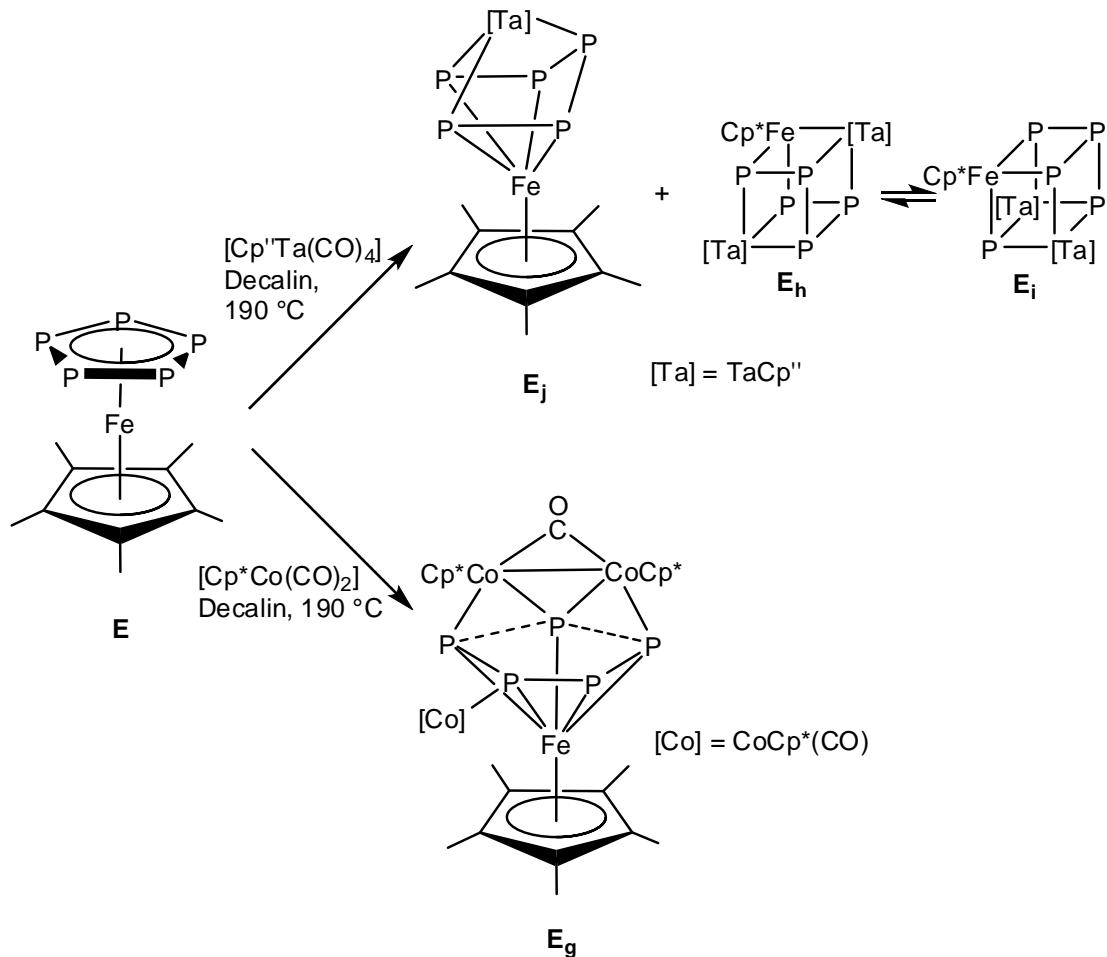
Interessanterweise kommt es bei der Verwendung des entsprechenden Ir-Dimers  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]_2$  zu einer Fe–P-Bindungsspaltung und der intakte *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ring wechselt von der planaren Geometrie in eine sogenannte „envelope“-Konformation ( $\mathbf{E}_e$ ). Setzt man das Dimer im Überschuss ein, so findet eine Weiterreaktion zu  $\mathbf{E}_f$  statt, wie im Schema 3 abgebildet. Auch die Umsetzung von  $\mathbf{E}_e$  mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]_2$  führt unter milden Reaktionsbedingungen zur Bildung von  $\mathbf{E}_f$ .<sup>[30]</sup>



**Schema 3:** Darstellung von  $\mathbf{E}_e$  und  $\mathbf{E}_f$ .

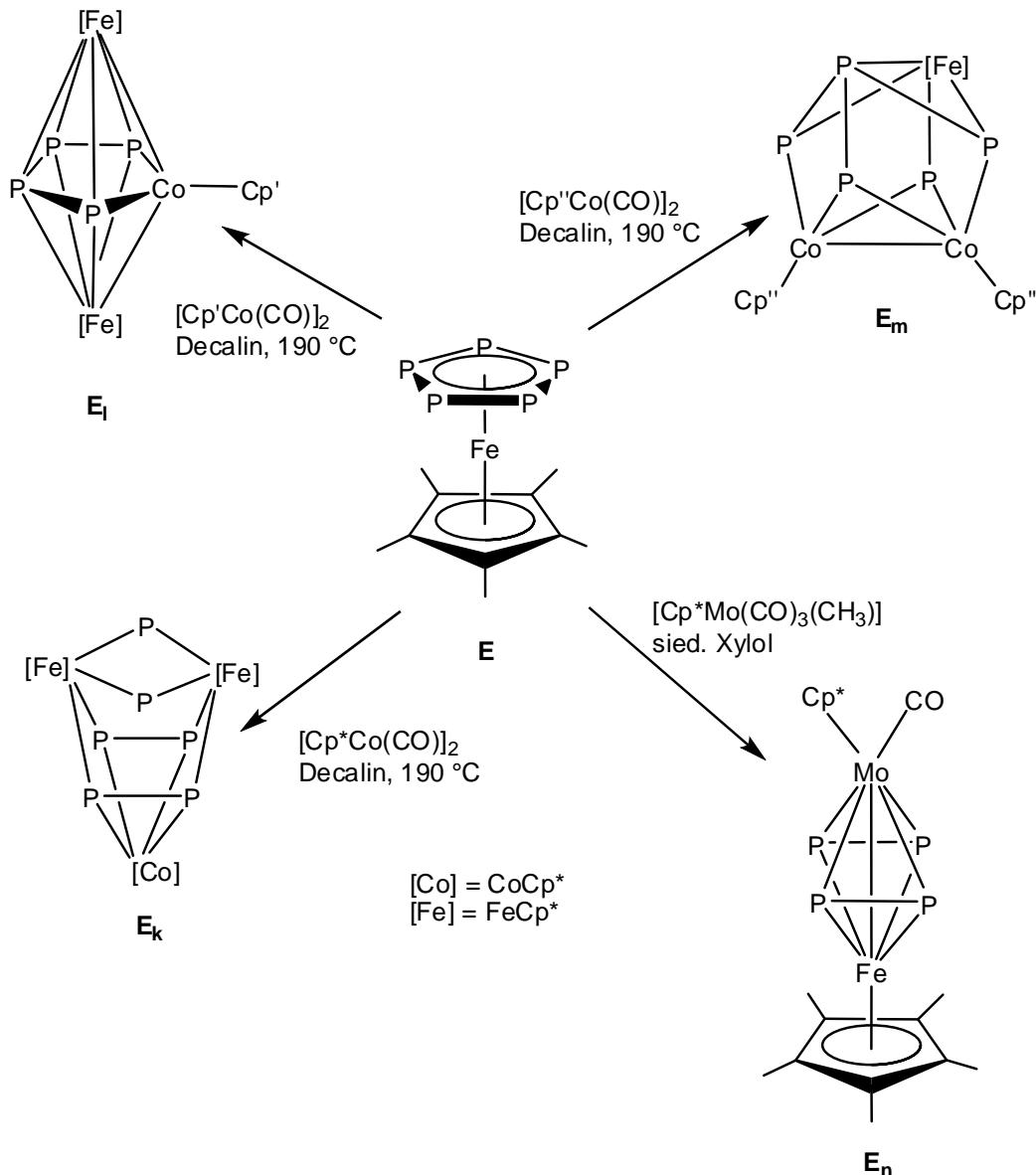
Geht man in der 9. Gruppe vom Iridium zu dem leichteren Homologen Cobalt, so wird bei der Reaktion von **E** mit  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})]_2$  neben einer *end-on*-Koordination eines Co-Fragmentes auch eine doppelte *side-on*-Koordination des Dimers unter Verlängerung der betroffenen P–P-Bindungen beobachtet (**E<sub>g</sub>**).<sup>[31]</sup>

In der Reaktion mit  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4]$  ( $\text{Cp}^* = 1,3\text{-di-}tert\text{-Butylcyclopentadienyl}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5^t\text{Bu}_2\text{H}_3$ ) bilden sich als Hauptprodukte die cubanartigen, miteinander im Gleichgewicht stehenden Verbindungen **E<sub>h</sub>** und **E<sub>i</sub>** sowie eine Verbindung mit cisoider  $P_5$ -Kette (**E<sub>j</sub>**), bei welcher eine P–P-Kante des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ringes geöffnet wurde. **E<sub>h</sub>** und **E<sub>i</sub>** konnten allerdings nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>[32]</sup> Die Reaktionen sind in Schema 4 gezeigt.



**Schema 4:** Darstellung von  $\mathbf{E}_{\mathbf{g},\mathbf{j}}$ .

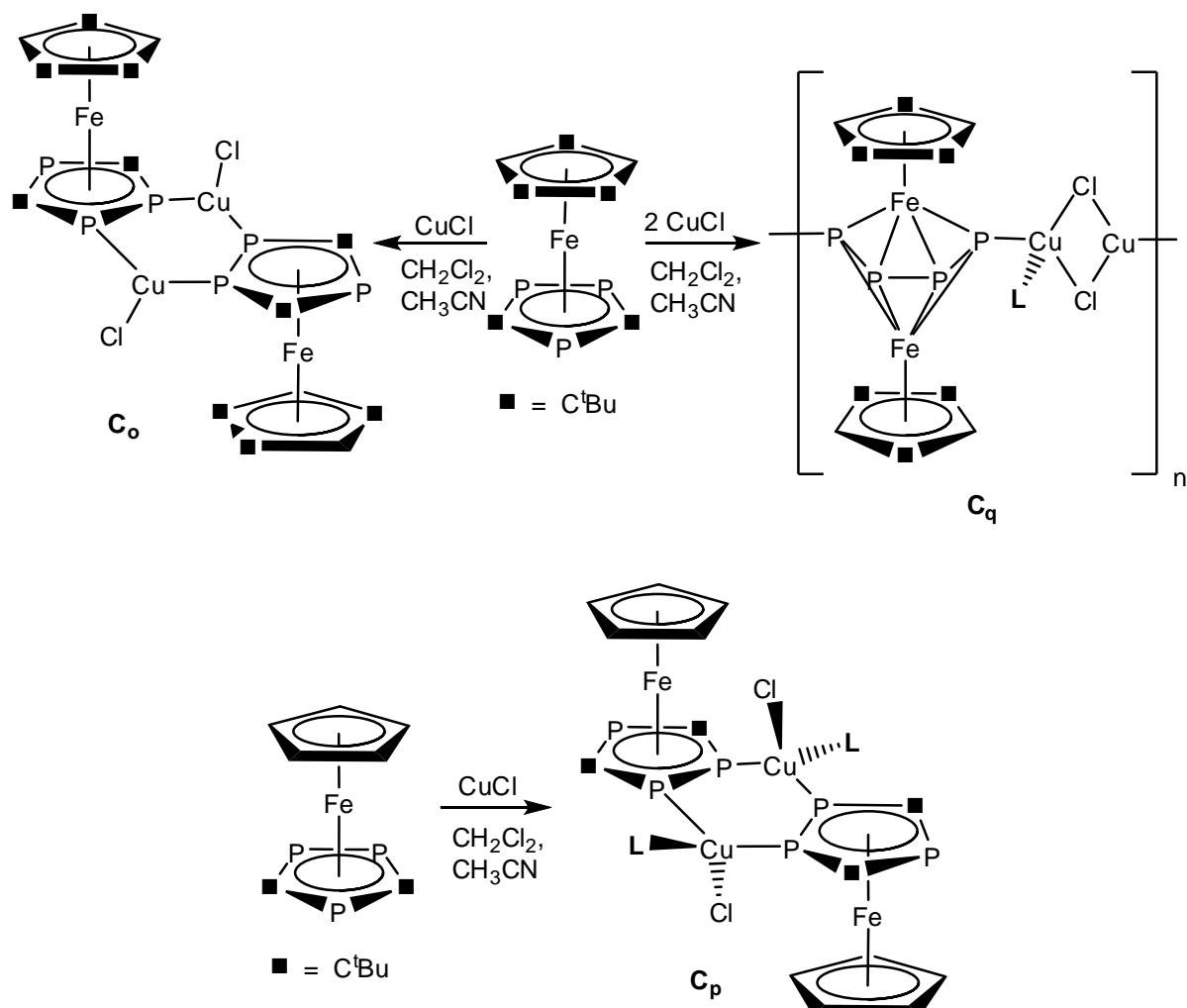
Vor allem das letztgenannte Beispiel zeigt, dass die vollständige Fragmentierung des *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden einen möglichen Reaktionspfad darstellt und ein Vergleich von Literaturdaten macht deutlich, dass sogar der Großteil der Umsetzungen des Pentaphosphaferrocen **E** mit metallorganischen Verbindungen zu solchen Fragmentierungen führt.<sup>[33,34]</sup> Eine Auswahl entsprechender Reaktionen sind in Schema 5 zusammengestellt.



**Schema 5:** Verschiedene Reaktionen von **E** unter Fragmentierung des *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden (Cp` = *tert*-Butylcyclopentadienyl,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu).

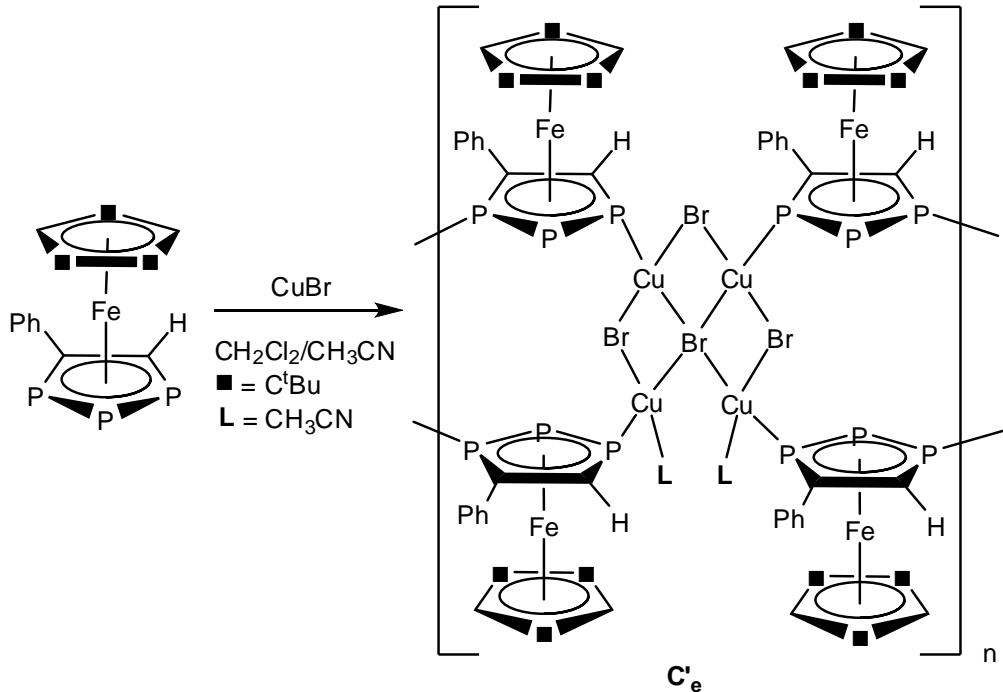
### 1.3 Koordinationschemie der Phosphaferrocene gegenüber Lewis-aciden Verbindungen der einwertigen Münzmetalle

Obwohl die im vorangegangenen Kapitel aufgezeigten Beispiele für Koordinationsverbindungen der Phosphaferrocene zum Teil bereits seit Mitte der 90er Jahre bekannt sind, wurde das Potential der Phosphaferrocene als Bausteine in der Koordinations- bzw. supramolekularen Chemie erst in den letzten zehn Jahren in unserer Arbeitsgruppe erkannt. Zum Aufbau ein- (1D) oder zweidimensionaler (2D) Koordinationspolymere werden im eigenen Arbeitskreis Lewis-acide Metallverbindungen beispielsweise der Elemente der 11. Gruppe im Periodensystem ( $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(I)}$ ) benutzt. Die Kationen tragen dabei entweder einen permanent koordinierenden Liganden wie im Falle der  $\text{Cu(I)}$ -Halogenide oder nur sehr schwach koordinierende Anionen wie im Falle von  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ . Umsetzungen der Triphosphaferrocene  $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$  ( $\text{Cp}^R = \text{Cp}$ ,  $\text{Cp}^{\infty}$ ) des Typs C (vgl. Abbildung 1) mit  $\text{CuCl}$  führten einerseits zur Bildung der dimeren Koordinationsverbindungen  $\mathbf{C}_o$  und  $\mathbf{C}_p$  und andererseits zur Bildung des 1D-Polymers  $\mathbf{C}_q$ , bei welchem  $[\text{Cp}^{\infty}\text{Fe}(\text{P}_4)\text{FeCp}^{\infty}]$ -Moleküle über  $(\text{CuCl})_2$ -Vierringe miteinander verknüpft werden (Schema 6).<sup>[35]</sup> Bei letzterer Reaktion kommt es zu einer Fragmentierung des eingesetzten Phosphaferrocens  $[\text{Cp}^{\infty}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$  unter Bildung eines tripeldeckerartigen Komplexes mit einem Tetraphosphabutadien-Mitteldeck.



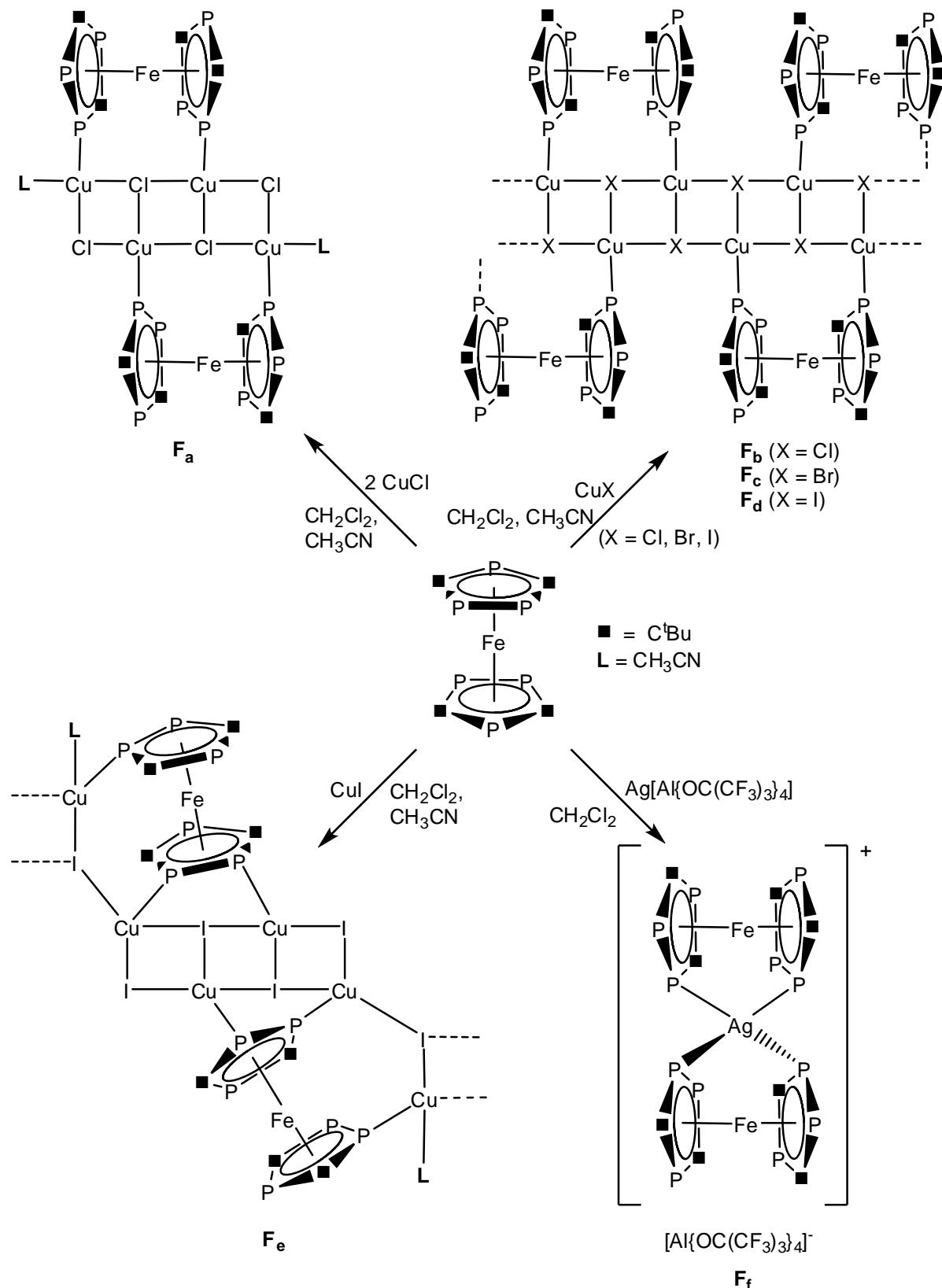
**Schema 6:** Bildung von  $C_{o-q}$ .

Weiterhin konnte aus einer Umsetzung des Triphosphaferrrocens [ $\text{Cp}^{\text{````}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H}))$ ] vom Typ **C`** mit CuBr in unserer Arbeitsgruppe das 1D-Koordinationspolymer **C`e** isoliert werden. Dabei handelt es sich um ein zweilagiges Polymer, bei dem vier Triphosphaferrrocenmoleküle durch eine  $[(\text{CuBr})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Einheit verbrückt werden (Schema 7).<sup>[36]</sup>



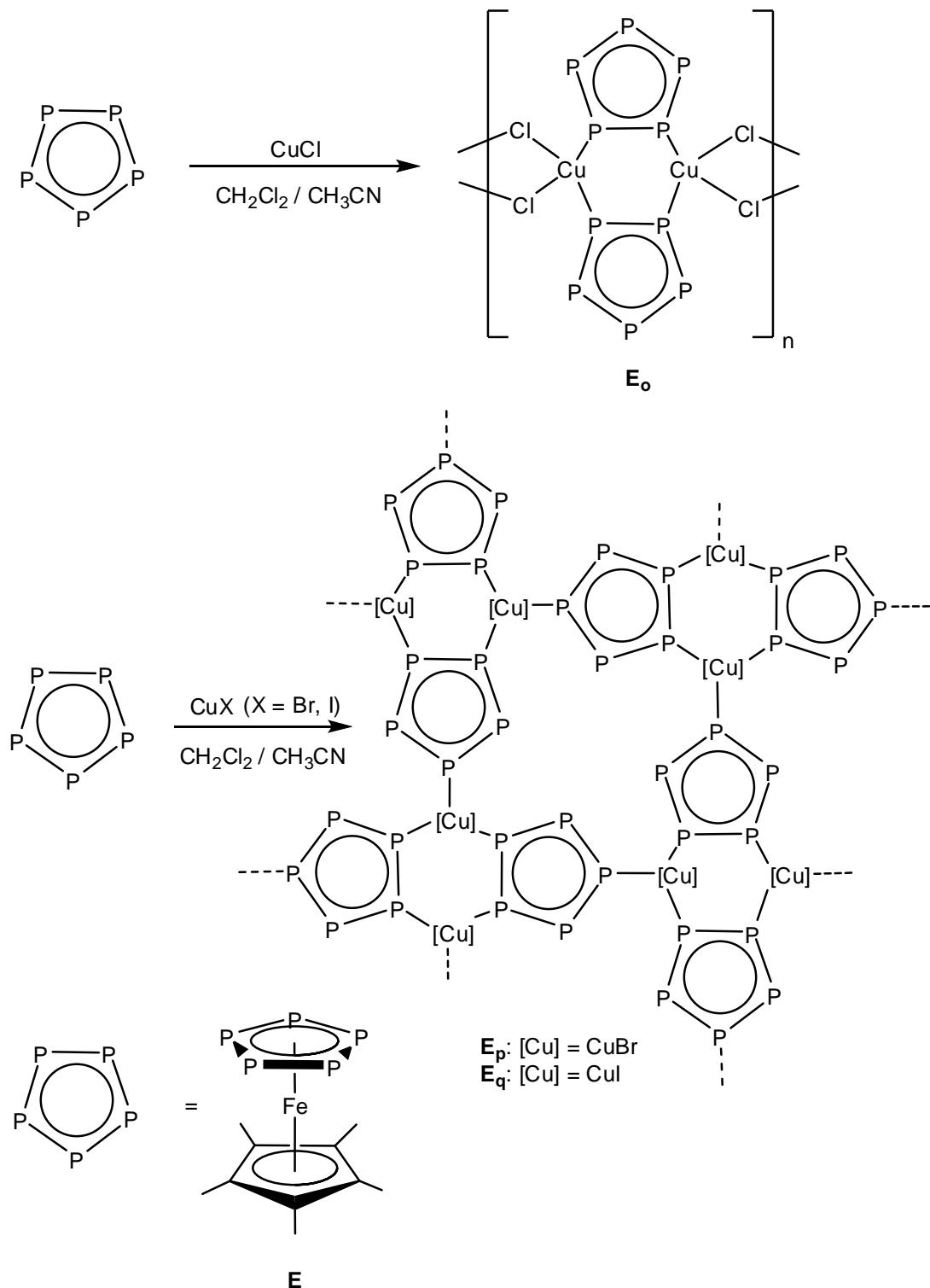
**Schema 7:** Darstellung von **C`e**.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnten bei Umsetzungen des Hexaphosphaferrrocens **F** mit Cu(I)-Halogeniden sowohl oligomere (**F<sub>a</sub>**, **F<sub>f</sub>**) als auch 1D-polymere Verbindungen (**F<sub>b-e</sub>**) erhalten werden (Schema 8).<sup>[37]</sup> Das Hexaphosphaferrrocen reagiert dabei immer als mehrzähniger Ligand, wobei in keinem Fall die Koordination des isolierten Phosphoratoms beobachtet werden konnte.



**Schema 8:** Darstellung von  $\mathbf{F}_{\text{a-f}}$ .

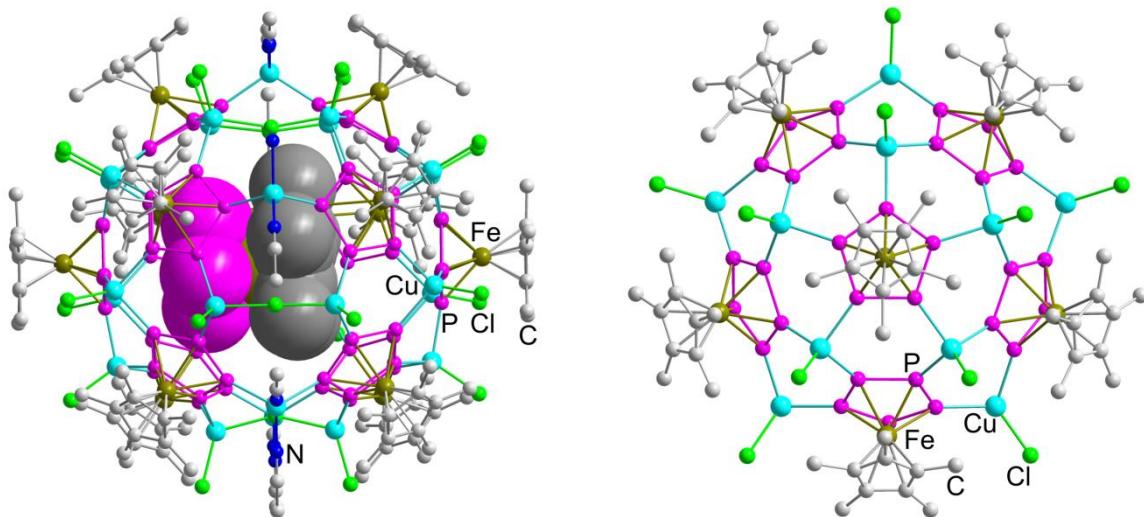
Erste Untersuchungen der Reaktivität des Pentaphosphaferrocens  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (**E**) gegenüber Cu(I)-Halogeniden führten in unserer Arbeitsgruppe zur Isolierung der im Schema 9 gezeigten 1D- oder 2D-Koordinationspolymere **E<sub>o-q</sub>**.<sup>[38]</sup> Bei der Umsetzung von **E** mit CuCl bildet sich das eindimensionale Polymer **E<sub>o</sub>**, welches aus einer alternierenden Folge von Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Sechs- und Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Vierringen aufgebaut ist. Bei Verwendung von CuBr und CuI bilden sich die zweidimensionalen Koordinationspolymere **E<sub>p</sub>** und **E<sub>q</sub>**, bei denen jedes Cu-Atom verzerrt tetraedrisch von je einem Phosphoratom drei unterschiedlicher Pentaphosphaferrocenmoleküle **E** sowie einem Halogenidatom koordiniert ist.



**Schema 9:** Ausschnitte aus den Polymerstrukturen des 1D-Polymers  $\text{E}_o$  und der 2D-Polymeren  $\text{E}_p$  ( $X = \text{Br}$ ) und  $\text{E}_q$  ( $X = \text{I}$ ).

Werden bei den Umsetzungen mit  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuI}$  gute Ausbeuten an  $\text{E}_p$  und  $\text{E}_q$  erzielt, so betragen die Ausbeuten bei der Reaktion mit  $\text{CuCl}$  nur ca. 50 %. Aus der Mutterlauge kann nach der Isolierung von  $\text{E}_p$  die erste sphärische Verbindung, bestehend aus dem Pentaphosphaferrocen ( $\text{E}$ ) und  $\text{CuCl}$  kristallisiert werden.<sup>[39]</sup> Dabei handelt es sich um das aus

12 Pentaphosphaferrocenmolekülen und 25 CuCl-Einheiten aufgebaute, sphärische Molekül **E<sub>r</sub>**, in dessen Innerem sich ein Pentaphosphaferrocen befindet (Abbildung 10, links). Mit dem fullerenähnlichen Aufbau aus *cyclo*-P<sub>5</sub>-Fünf- und Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Sechsringen weist dieses Molekül einen Aussendurchmesser von etwa 2.13 nm und einen Innendurchmesser von etwa 1.3 nm auf. **E<sub>r</sub>** besteht aus zwei Halbschalen, welche über [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Brücken miteinander verknüpft werden. Die Halbschale von **E<sub>r</sub>** ist in Abbildung 10 (rechts) gezeigt. Hier kann man die senkrecht zur Papierebene stehende, fünfzählige Drehachse des Moleküls, welche mittig durch den dem Betrachter zugewandten *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden verläuft, erkennen. Die beiden Halbschalen werden aus jeweils 40 anorganischen Gerüstatomen aufgebaut. Zusammen mit den 10 Gerüstatomen der Brücke wird **E<sub>r</sub>** aus insgesamt 90 anorganischen Gerüstatomen aufgebaut, weshalb **E<sub>r</sub>** im Folgenden auch als CuCl-haltiger, 90er Ball bezeichnet wird.

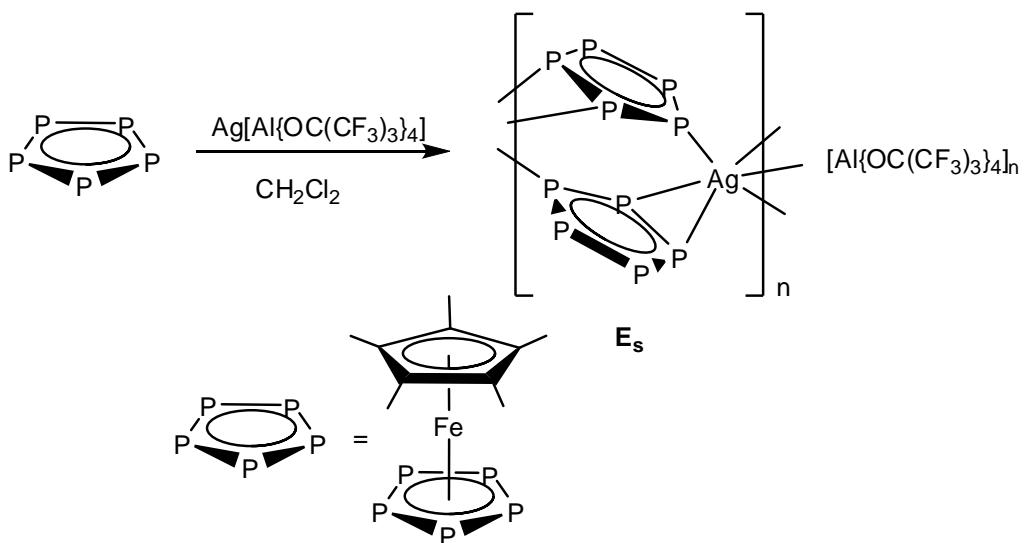


**Abbildung 10:** Links: Molekülstruktur von **E<sub>r</sub>** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Rechts: Die Halbschale von **E<sub>r</sub>**.

**E<sub>r</sub>** kann gezielt dargestellt und in guten Ausbeuten isoliert werden, wenn in großer Verdünnung und unter Beachtung der im Molekül vorliegenden 1:2-Stöchiometrie von Pentaphosphaferrocen zu CuCl gearbeitet wird. Der Hohlraum im Inneren von **E<sub>r</sub>** wird ausschließlich von einem Pentaphosphaferrocen besetzt. Eine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in das Innere von **E<sub>r</sub>** konnte nicht beobachtet werden. Eine zu **E<sub>r</sub>** analoge Verbindung konnte kurze Zeit später aufgrund optimierter Reaktionsbedingungen auch aus der Reaktion von [Cp<sup>Et</sup>Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (Cp<sup>Et</sup> = *tetra*-Methyl-*mono*-ethylcyclopentadienyl, η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et) und CuBr isoliert werden.<sup>[40]</sup>

Die verwendeten Cu(I)-Halogenide zeichnen sich durch einen permanent an das Metallzentrum gebundenen, terminalen Liganden aus. Von großem Interesse sind aber auch

koordinationschemische Untersuchungen an **E** mit Cu- oder Ag-Salzen mit schwach koordinierenden Gegenionen. In der Arbeitsgruppe von *Krossing* wurde die Darstellung von Salzen mit  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$  als sehr schwach koordinierendes Anion entwickelt.<sup>[41]</sup> Der Vorteil der Verwendung von Metallsalzen mit nur schwach koordinierenden Anionen liegt darin, dass die erhaltenen Koordinationsoligomere und –polymere häufig löslich sind und interessante Unterschiede ihrer Festkörperstruktur im Vergleich zur Lösung zeigen. So resultiert die Umsetzung von **E** mit  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  in der Bildung eines eindimensionalen, polykationischen Polymers (**E<sub>s</sub>**), in dem der *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligand eine bis dato unbekannte 1,2,3-Koordination (sowohl *side-on*- als auch *end-on*-Koordination) an die  $\text{Ag}^+$ -Kationen zeigt (Schema 10).<sup>[42]</sup>

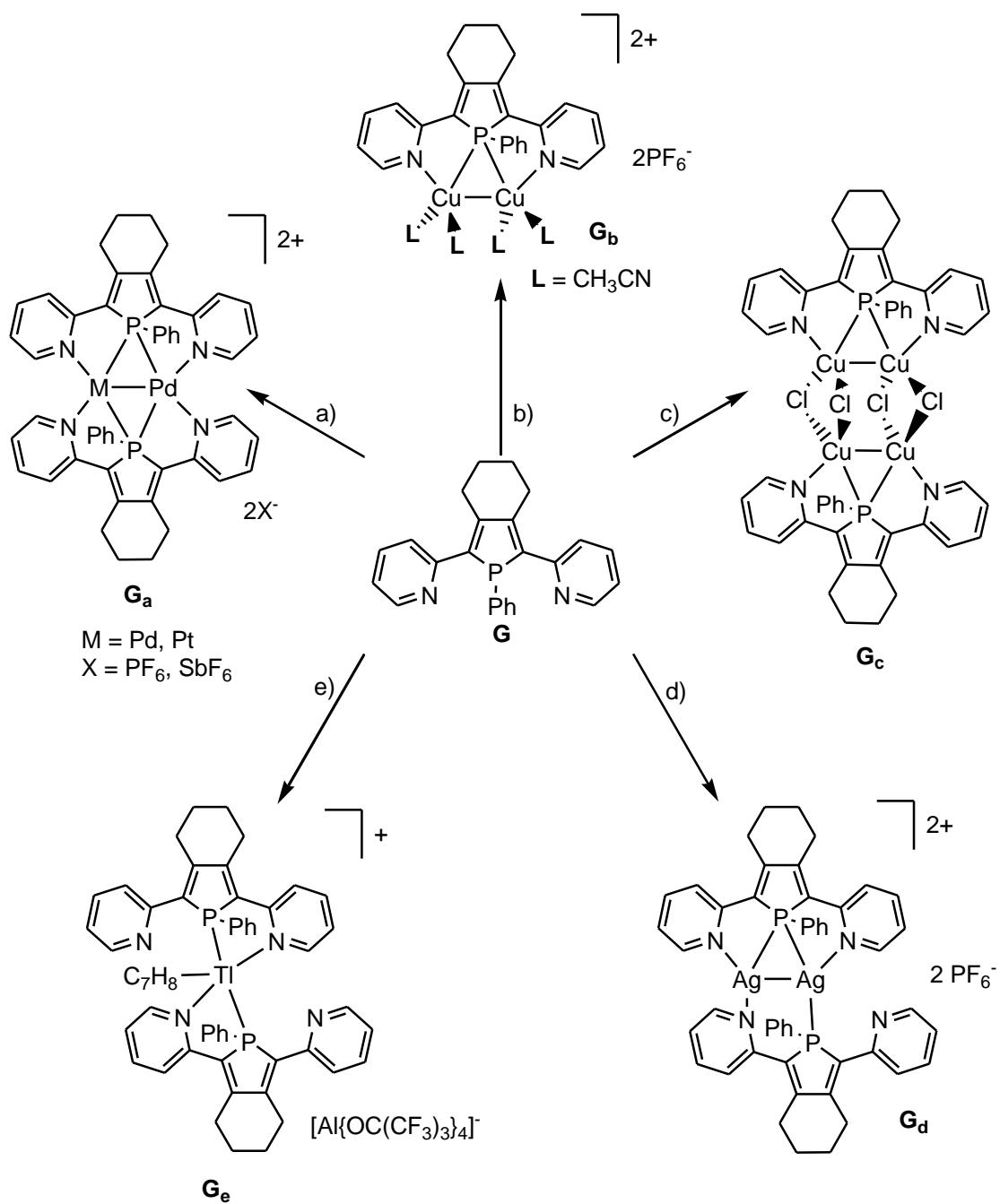


**Schema 10:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  mit  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  unter Bildung von **E<sub>s</sub>**.

**E<sub>s</sub>** löst sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Depolymerisation zu der monomeren Spezies  $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2]\text{[Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ , welche ein dynamisches Verhalten in Lösung zeigt.<sup>[42]</sup>

## 1.4 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenylphosphol als verbrückender Phosphanligand

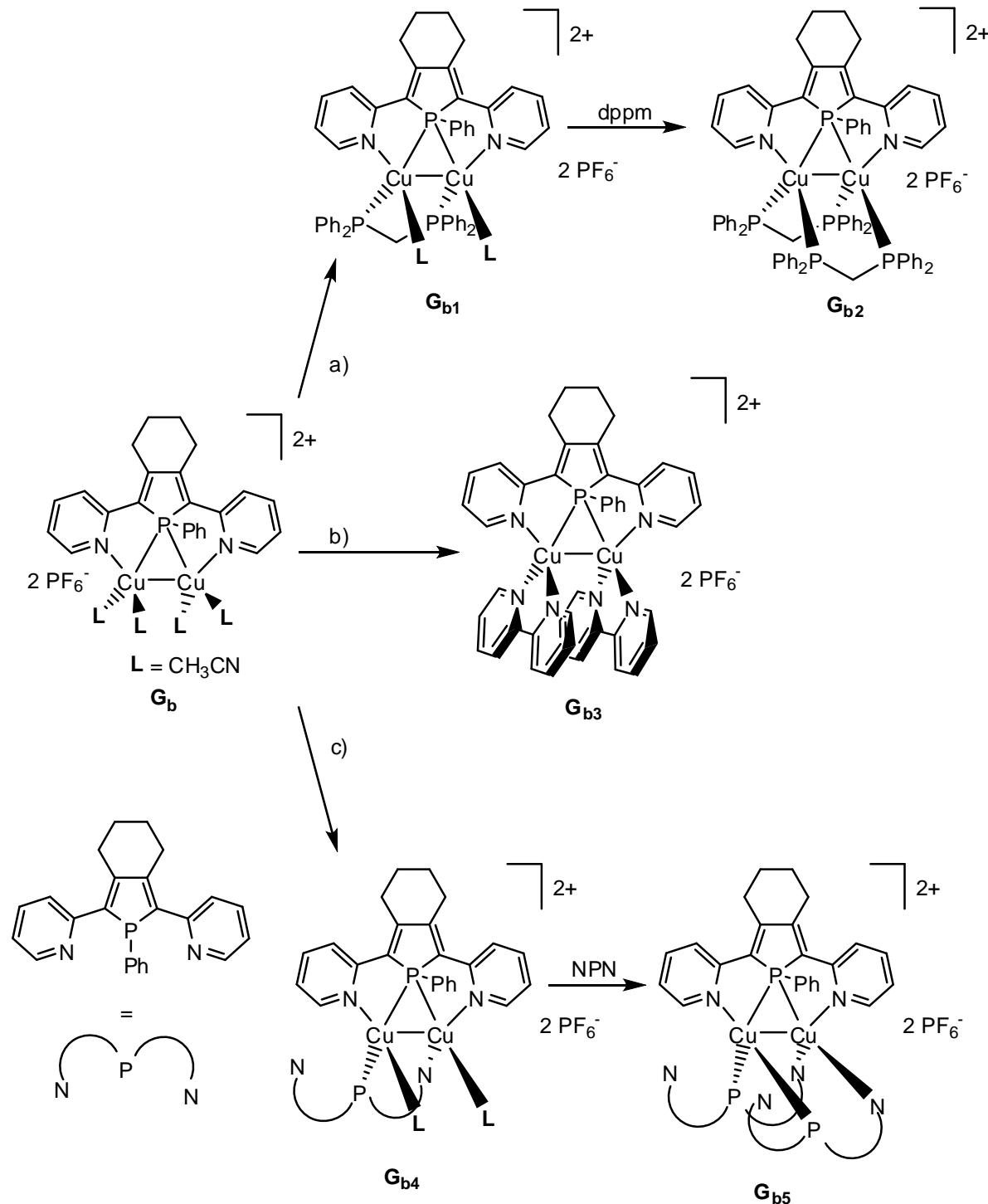
Die bereits zahlreich erwähnten und abgebildeten komplexgebundenen Phospholyl-Anionen gibt es zum Teil auch in freier Form – entweder als das entsprechende Salz (z.B.:  $K(P_3C_2^tBu_2)$  oder  $NaP_5$ )<sup>[43,44]</sup> oder als entsprechend abgesättigte Neutralverbindungen (z.B.:  $[P_3C_2^tBu_2(SnMe_3)]$ ).<sup>[45]</sup> Allerdings sind zur Darstellung der Polyphosphaphophole präparativ anspruchsvolle Methoden sowie eine inerte Arbeitsatmosphäre unabdingbar. Im Gegensatz dazu, sind die Monophosphole des Typs  $[C_4R_4PR^-]$  präparativ leicht zugänglich und gehören aufgrund ihrer vielfältigen Reaktivität zu den am intensivsten studierten P-Heterozyklen.<sup>[1,3,46]</sup> Man kann die Monophosphole mittlerweile auch in  $\pi$ -konjugierte Systeme einbauen und dadurch äußerst stabile, z.T. an der Luft handhabbare Verbindungen erhalten. Ein Beispiel hierfür ist das 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenylphosphol **G**, welches aufgrund des Phenylsubstituenten am Phosphoratom weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich ist. Eine der wichtigsten Eigenschaften von **G** ist die Funktion, als verbrückender Phosphanligand, bimetallische Komplexe verschiedener Übergangsmetalle wie z. B.  $Pd(I)$ ,  $Pt(I)$ <sup>[47]</sup>,  $Cu(I)$ <sup>[48]</sup> oder  $Ag(I)$ <sup>[49]</sup>, aber auch Hauptgruppenmetallen wie  $Tl(I)$ <sup>[50]</sup> zu stabilisieren. Eine kleine Auswahl zahlreicher bekannter Komplexe ist in Schema 11 gezeigt.



**Schema 11:** Darstellung ausgewählter bimetallischer Phospholkomplexe **G<sub>a-e</sub>**. a)  $\text{Cl}_2\text{ML}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  ( $\text{dba} = 1,5\text{-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on}$ , Dibenzylidenaceton),  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $2\text{NaX}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ ); b)  $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c)  $2\text{CuCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; d)  $\text{AgPF}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; e)  $\text{Tl}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol.

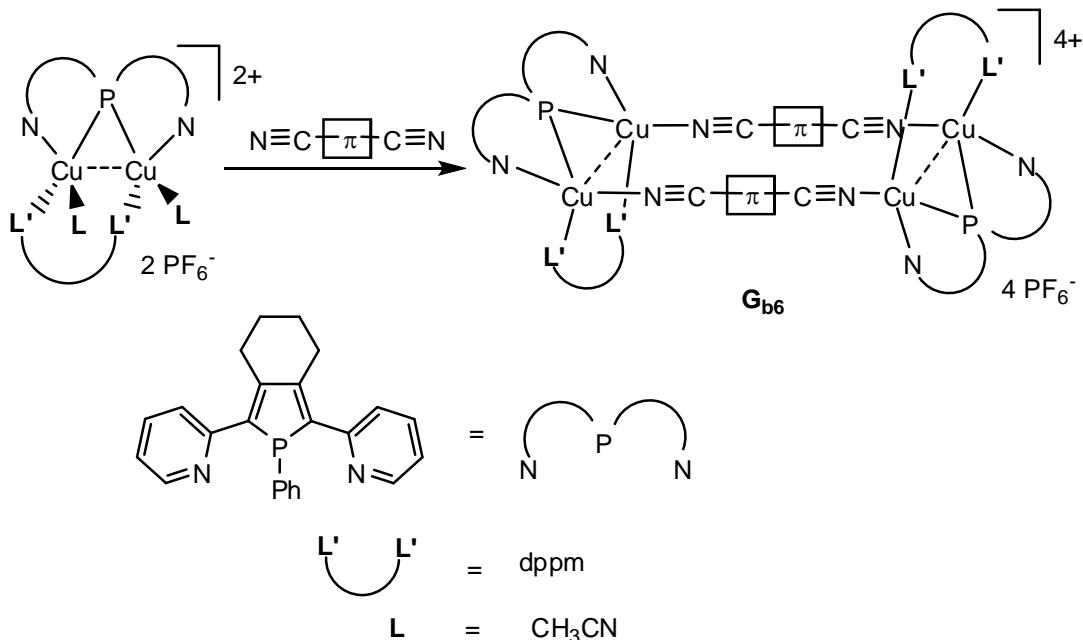
Im Falle von **G<sub>b</sub>** sind die freien Koordinationsstellen am Kupfer durch Acetonitrilliganden besetzt. Allerdings besteht die Möglichkeit, die labilen Liganden selektiv durch andere Substituenten zu ersetzen. Dabei kann es sich sowohl um das 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-

phenylphosphol **G**, aber auch andere zweizähnige Liganden wie 2,2'-Bipyridin oder Bis-1,1'-diphenylphosphinomethan (dppm) handeln.<sup>[48]</sup> Die Produkte dieser Reaktionen (**G<sub>b1-5</sub>**) sind in Schema 12 gezeigt.



**Schema 12:** Darstellung von **G<sub>b1-5</sub>**. a) dppm (dppm = 1,1'-Diphenylphosphinomethan), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) 2 bipy (bipy = 2,2'-Bipyridin), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c) NPN ( NPN = 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenylphosphol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Eine weitere Möglichkeit, die Acetonitrilliganden von  $\mathbf{G}_{\text{b}1\text{-}2}$  zu verdrängen, besteht in der Verwendung von  $\pi$ -konjugierten Linkern. Als sehr reaktiv haben sich dabei die Cyanolinker des Typs NC-(konjugiertes  $\pi$ -System)-CN erwiesen. Das Reaktionsprinzip ist in Schema 13 nur kurz skizziert. Die Produkte stellen supramolekulare Rechtecke dar, in denen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Linkern, aufgrund der durch das verwendete Phosphol vorgegebenen Geometrie, auftreten.<sup>[51,52]</sup>



**Schema 13:** Darstellung von supramolekularen Rechtecken unter Verwendung von „Cu-Phosphol-Clips“ und  $\pi$ -konjugierten Linkern.

## 2 Aufgabenstellung

Der bisherige Kenntnisstand zeigt, dass sich die unterschiedlichsten Phosphaferrocene hervorragend als Bausteine für die koordinations- bzw. supramolekulare Chemie eignen. Während die Tri- (**C**) und Hexaphosphaferrocene (**F**) zur Bildung oligomerer oder 1D-polymerer Koordinationsverbindungen neigen, kann man bei Verwendung des Pentaphosphaferrocens (**E**) auch sphärische Aggregate erhalten. Aufbauend auf den bereits vorliegenden Forschungsergebnissen, sollen in dieser Arbeit drei Ziele parallel verfolgt werden:

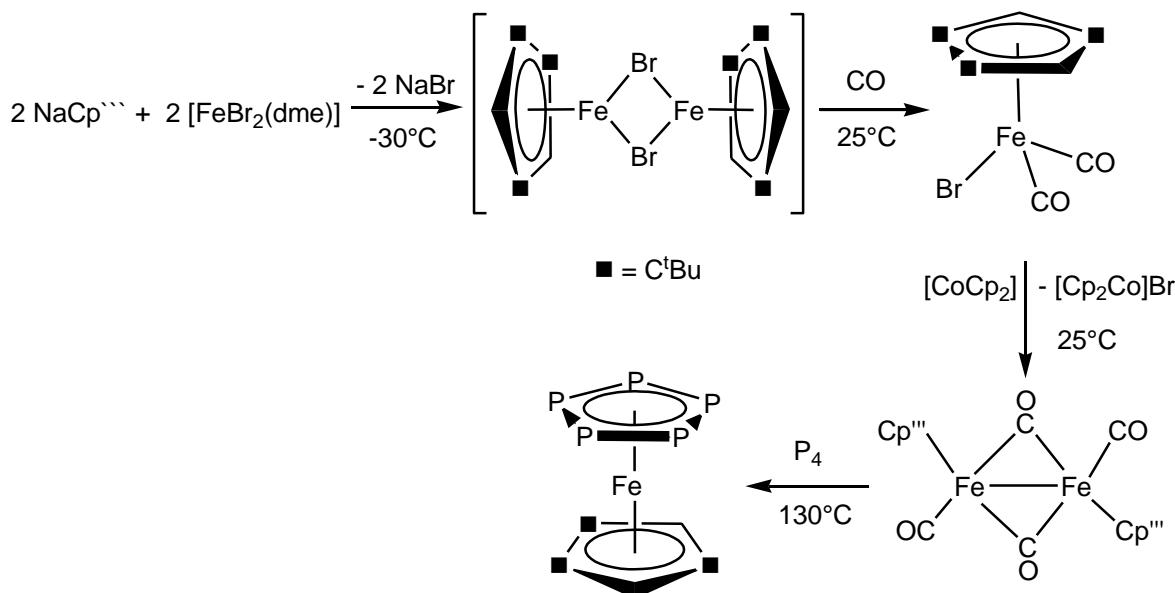
1. Darstellung neuer Phosphaferrocene, welche als Bausteine für die supramolekulare Chemie verwendet werden sollen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Darstellung von Phosphaferrocenen mit mehr als sechs Phosphoratomen gelegt.
2. Durchführung weiterführender Untersuchungen der vielfältigen Koordinationschemie verschiedener Phosphaferrocene gegenüber Cu(I)-Halogeniden, um einen besseren Einblick in den Einfluss von Stöchiometrie sowie dem verwendeten Lösungsmittel zu bekommen. Weiterhin sollen durch Umsetzungen des Pentaphosphaferrocens mit Cu(I)-Halogeniden neue sphärische Moleküle dargestellt werden. Hierfür ist die Suche nach geeigneten Templayern nötig, die den Aufbau der sphärischen Moleküle steuern.
3. Umsetzungen verschiedener Phosphaferrocene mit 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenylphosphol in Gegenwart von Cu(I)-Salzen zur Darstellung neuer bimetallischer Komplexe, welche das Phosphol als verbrückenden Liganden tragen („Clips“). Dabei stellt sich die Frage, ob eine Koordination der Pentaphosphaferrocene an die Cu-Atome des Cu-Phosphols möglich ist, da der Cu–Cu-Abstand durch das verbrückende Phosphol vorgegeben ist

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Untersuchungen zur Darstellung neuer Phosphaferrocene

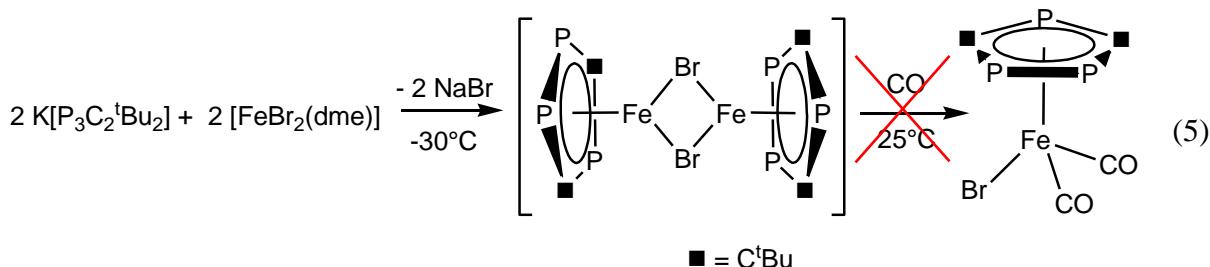
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll die synthetische Zugänglichkeit neuer Phosphaferrocene, insbesondere solcher mit mehr als sechs Phosphoratomen, untersucht werden. Dazu sollen die in Kapitel 1 in Gleichung (2) und Gleichung (3) gezeigten Synthesewege auf geeignete phosphorreiche Edukte übertragen werden.

Bei der in Gleichung (2) beschriebenen Reaktion handelt es sich um die oxidative Spaltung der Eisen-Eisen-Bindung des Eisendicarbonyldimers  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  mit Hilfe von weißem Phosphor. Dieser dient dabei als Oxidationsmittel und als Phosphorquelle. Die Cothermolysereaktion konnte im eigenen Arbeitskreis erfolgreich auf das Eisendicarbonyldimer  $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  übertragen und somit die Darstellung des entsprechenden tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-substituierten Pentaphosphaferrocens  $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  realisiert werden. Dabei wird in einer Eintopfreaktion  $\text{NaCp}^{**}$  mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  zu dem Intermediat  $[\text{Cp}^{**}\text{FeBr}]_2$  umgesetzt, welches mit CO zu dem Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  reagiert. Der Halbsandwichkomplex wird mit Cobaltocen zu dem Eisendimer  $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  reduziert. Die Reaktionsfolge ist in Schema 14 gezeigt.<sup>[53]</sup>

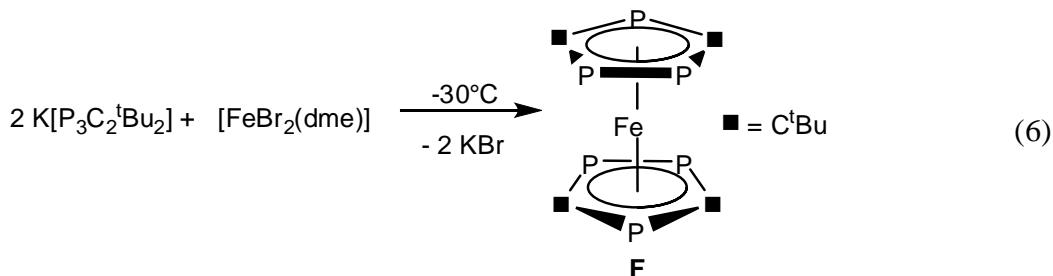


**Schema 14:** Die Darstellung von  $[\text{Cp}^{**}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ .

In eigenen Vorarbeiten konnte eine Übertragung der Reaktionsfolge analog Schema 14 auf  $K[P_3C_2^tBu_2]$  anstelle von  $NaCp^{'''}$  nicht realisiert werden. Die Bildung des Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)Fe(CO)_2Br]$  konnte nicht beobachtet werden und damit war auch die Darstellung des Dimers  $[(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)Fe(CO)_2]_2$  nicht möglich (Gleichung (5)).



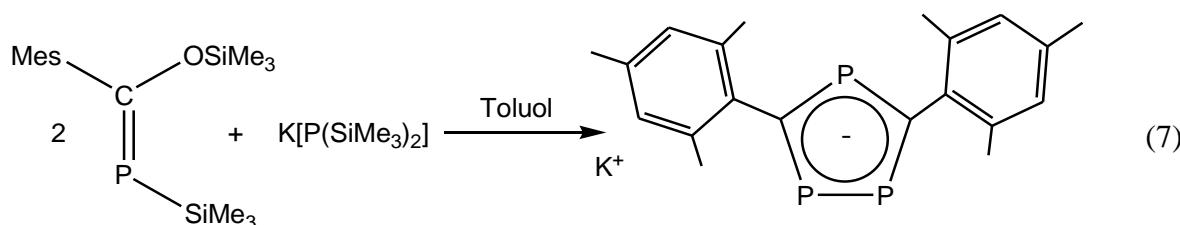
Stattdessen kann, wie in Gleichung (6) gezeigt, bei der Umsetzung von  $[FeBr_2(dme)]$  mit  $K[P_3C_2^tBu_2]$  nur das Hexaphosphphaferrocen  $[Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)_2]$  (**F**) erhalten werden.<sup>[54]</sup>



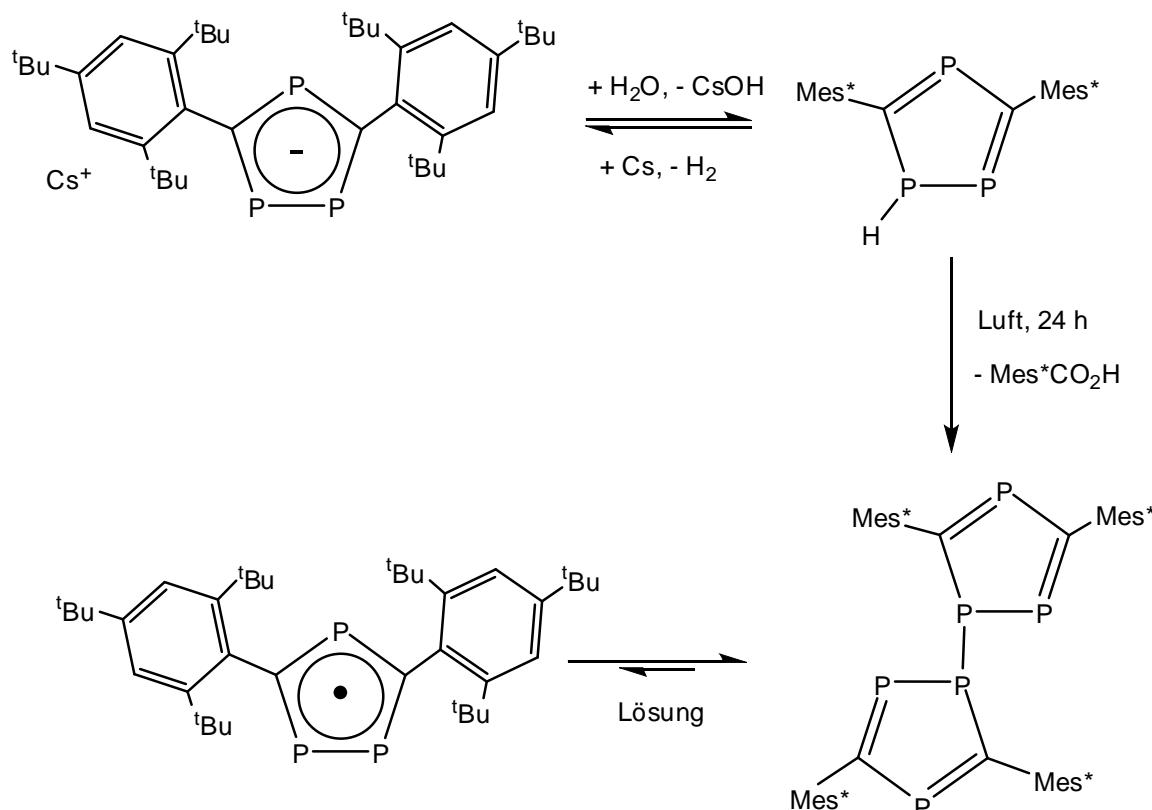
Ob die Reaktion, wie in Gleichung (6) beschrieben, über das Intermediat  $[(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)FeBr]_2$  verläuft (vgl. Gleichung (5)) kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Bei der Reaktion von  $K[P_3C_2^tBu_2]$  mit  $[FeBr_2(dme)]$  beobachtet man allerdings bei tiefen Temperaturen eine intensive Rotfärbung, welche ab  $-20^\circ C$  zu der typischen Grünfärbung des Hexaphosphphaferrocens **F** wechselt. Die intensive Rotfärbung bei tiefen Temperaturen könnte auf eine Wechselwirkung des Phospholylliganden mit  $[FeBr_2(dme)]$  hinweisen, jedoch beobachtet man im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum selbst bei  $-70^\circ C$  nur die Signale des freien Phospholylliganden bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 250.5$  und  $245.8$  ppm. Die Signale sind jedoch so breit, dass ein Ablesen der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Die chemische Verschiebung stimmt gut mit den entsprechenden Literaturwerten ( $\delta = 252.8$  und  $244.8$  ppm mit einer  $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von  $48$  Hz) überein.<sup>[43]</sup> Mit steigender Temperatur beobachtet man zusätzlich die Signale des entstehenden Hexaphosphphaferrocens **F** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 70.4$ ,  $62.1$  und  $33.6$  ppm in guter Übereinstimmung mit der Literatur ( $\delta = 79.0$ ,  $71.0$  und  $32.0$  ppm).<sup>[11]</sup> Falls sich ein

Intermediat des Typs  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\text{FeBr}]_2$  bildet, so lässt es sich mit Kohlenmonoxid aufgrund der zu großen Affinität des Triphospholylanions zum Eisenkation nicht abfangen.

Um die Reaktivität des Phospholyliganden gegenüber  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  herabzusetzen und somit die Bildung des entsprechenden Hexaphosphaferrocens einzuschränken, wurde der sterische Anspruch am Phospholyliganden durch den Austausch der *tert*-Butylliganden gegen sterisch anspruchsvollere Mesitylliganden ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-tri-Methylphenyl}$ ) erhöht. Durch die Umsetzung des Phosphaalkens  $[(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{C}(\text{Mes})\text{O}(\text{SiMe}_3)]$  mit  $\text{K}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  konnte das Kalium-1,2,4-tri-phospha-3,5-dimesitylcyclopentadienid  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in hinreichend guten Ausbeuten von 44 % erhalten werden (Gleichung (7)).



Das Salz  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{THF-d}_8$  ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 266.4$  ppm ( ${}^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz) für die beiden benachbarten P-Atome, sowie ein Triplet bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 261.7$  ppm ( ${}^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz) für das isolierte P-Atom. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man je ein Singulett für die Protonen der *ortho*-ständigen Methylgruppen bei  $\delta = 4.08$  ppm, für die Protonen der *para*-ständigen Methylgruppen bei  $\delta = 4.13$  ppm und für die aromatischen Protonen bei  $\delta = 8.68$  ppm. Das integrale Verhältnis der Signale beträgt 6:3:2. In der Literatur wurde über die Darstellung des sterisch noch anspruchsvolleren  $\text{Cs}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}^*_2]$  ( $\text{Mes}^* = \text{Supermesityl}$ , 2,4,6-*tri-tert-Butylphenyl) berichtet.<sup>[55]</sup> Dieses konnte aus einer Dreikomponentenreaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Cäsiumfluorid und 2,4,6-*tri-tert-Butylbenzoylchlorid* in Ausbeuten von 18 % kristallin erhalten werden und zeigt die Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 267.9$  ppm (d,  ${}^2J_{\text{PP}} = 37$  Hz) und 287.6 ppm (t,  ${}^2J_{\text{PP}} = 37$  Hz) im integralen Verhältnis 2:1. Die NMR-Verschiebungen und die beobachteten Kopplungskonstanten der beiden Phospholylanionen sind damit gut vergleichbar. Das Cäsium-3,4-Bis(2,4,6-*tri-tert-butylphenyl)-1,2,4-triphospholid kann mit Wasser zu dem 3,5-Bis(2,4,6-*tri-tert-butylphenyl)-1*H*-1,2,4-triphosphol umgesetzt werden, welches unter Abspaltung von  $\text{Mes}^*\text{-CO}_2\text{H}$  zu einem Dimer mit etwas verlängerter P-P-Bindung reagiert (Schema 15). Diese Bindung kann unter Bildung eines bei Raumtemperatur stabilen  $[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}^*_2]$ -Radikals geöffnet werden.***



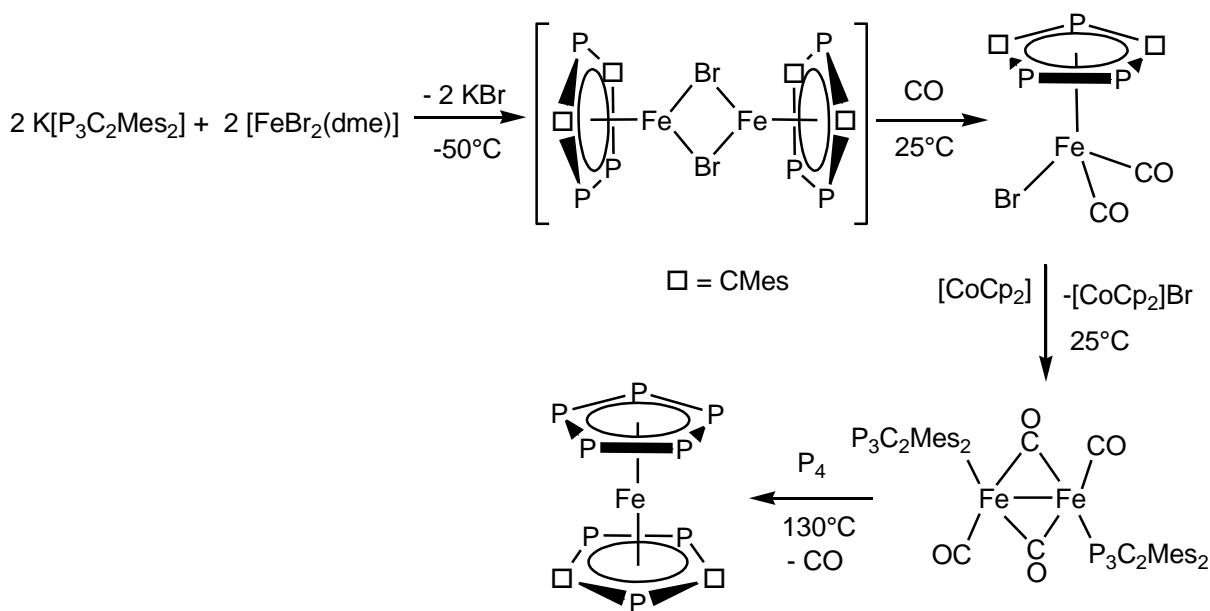
**Schema 15:** Darstellung des bei Raumtemperatur stabilen  $[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}^*]^{\cdot}$ -Radikals.

Im Hinblick auf die Darstellung phosphorreicher Ferrocene sollte zunächst die Frage geklärt werden, ob mit dem neuen, sterisch anspruchsvollen Phospholylsalz  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  die Bildung des entsprechenden Hexaphosphaferrocens  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)_2]$  in der Umsetzung mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  beobachtet wird.

Setzt man Eisen(II)-bromid mit  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in einer 1:2 Stöchiometrie in THF (= Tetrahydrofuran) miteinander um, so beobachtet man eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt 4 stark verbreiterte Signale, welche keine Aussagen über die in Lösung vorliegende Spezies zulassen (vgl. Abbildung A 1 im Anhang). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieht man 3 verbreiterte Signalgruppen mit Schwerpunkten bei  $\delta = 352, 54$  und  $-20$  ppm (siehe Anhang, Abbildung A 2). Anhand ihrer chemischen Verschiebung könnte man die Signalgruppe mit Schwerpunkt bei 54 ppm dem entsprechenden Hexaphosphaferrocen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)_2]$  zuordnen. Aufgrund des schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses ist eine Aussage über die Multiplizität der Signale nicht möglich. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des vergleichbaren Hexaphosphaferrocens **F** ( $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$ ) beobachtet man bei ähnlichen chemischen Verschiebungen: Triplet bei  $\delta = 79$  ppm, Doublets von Doublets bei  $\delta = 71$  und 32 ppm.<sup>[11]</sup> Aufgrund der *tert*-Butylgruppen an den Phospholylliganden von **F** ist deren Rotation

eingeschränkt, weshalb im Molekül drei magnetisch nicht äquivalente P-Atome vorliegen. Daher beobachtet man im Spektrum drei Signale. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J_{PP} = 411$  Hz und  $^2J_{PP} = 38$  Hz. Die anderen auftretenden Signale im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit Schwerpunkten bei  $\delta = 352$  und  $-20$  ppm können keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Damit ist die Tendenz zur Bildung des Hexaphosphaferrocens  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)_2]$  ausgehend von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  deutlich geringer als bei Verwendung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2]$ .

In weiterführenden Untersuchungen sollte das Phospholylsalz  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$ , wie in Schema 16 gezeigt, mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  bei tiefen Temperaturen in einer 1:1-Stöchiometrie zu dem Intermediat  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{FeBr}]_2$  umgesetzt werden, welches mit CO unter Bildung des Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  abgefangen werden sollte. Durch die anschließende Reduktion mit  $[\text{CoCp}_2]$  sollte das Dimer  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Fe}(\text{CO})]_2$  erhalten werden. Die anschließende Cothermolyse des Eisendimers mit weißem Phosphor sollte das entsprechende Octaphosphaferrocen  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  liefern. Diese Reaktionsfolge ist in Analogie zu dem im Schema 14 gezeigten Syntheseweg.



**Schema 16:** Syntheseplanung zur Darstellung des Octaphosphaferrocens  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ .

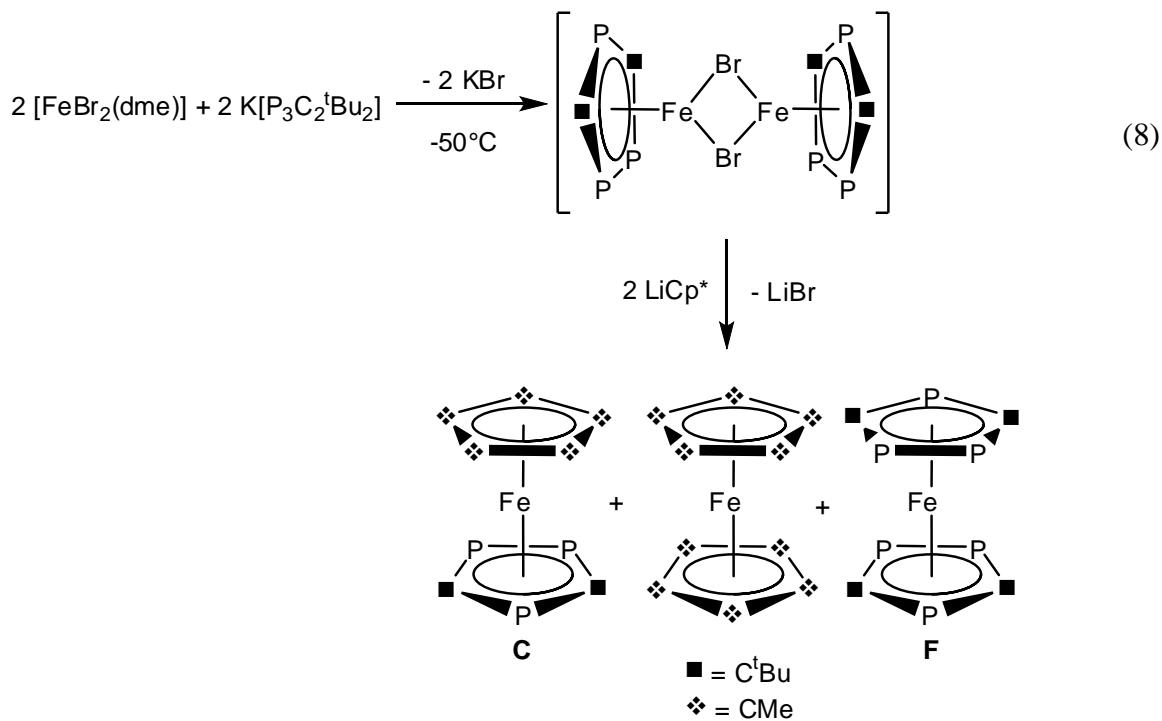
Bei der Umsetzung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  bei  $-50^\circ\text{C}$  beobachtet man eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung, die auf die Bildung des Intermediats  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Br}]_2$  (siehe Schema 16) hindeuten könnte. Leitet man bei tiefen Temperaturen CO durch die Reaktionslösung, so beobachtet man eine Folge interessanter Farbumschläge.

Innerhalb von Sekunden kommt es zu einer Farbintensivierung nach Dunkelrot. Bei ca. -40°C beobachtet man einen erneuten Farbumschlag nach Dunkelgrün. Das IR-Spektrum der grünen Lösung zeigt zwei Banden im Bereich der CO-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2020$  und  $1997 \text{ cm}^{-1}$ . Entfernt man das Kältebad unter CO-Einwirkung kommt es zu einer Farbänderung von dunkelgrün nach fast schwarz, wobei sich die IR-Banden nicht verändern. Bei Raumtemperatur besitzt die Lösung eine intensiv violette Färbung und man beobachtet die CO-Banden bei  $\tilde{\nu} = 2020$  und  $1997 \text{ cm}^{-1}$ . In Kontakt mit Luft verändert sich die Farbe augenblicklich nach braun und es fällt Niederschlag aus, weshalb man von der Anwesenheit einer stark lufempfindlichen Verbindung ausgehen kann. Engt man die violette Reaktionslösung am Vakuum ein, um an dieser Stelle ein Reaktionsprodukt zu isolieren, so erhält man einen öligen Rückstand, der sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut und in Toluol schlecht löst. Allerdings beobachtet man in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 4 Stunden eine Farbänderung nach braun und das IR-Spektrum der braunen Lösung zeigt keine Signale im Bereich der CO-Valenzschwingungen. Aufgrund der Unbeständigkeit der Verbindung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann man folgern, dass die entstandene Verbindung nur in koordinierenden Lösungsmitteln wie DME (= Dimethoxyethan) stabil ist, weshalb in den darauffolgenden Untersuchungen die Umsetzung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{K[P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  und CO und die anschließende Reduktion mit Cobaltocen (Schema 16) als Eintopfreaktion durchgeführt wurde.

Versetzt man die nach der Umsetzung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{K[P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  unter CO-Einwirkung erhaltene, violette Lösung mit einer Lösung von  $[\text{CoCp}_2]$  in DME bei Raumtemperatur, so kommt es zu einem schnellen Farbwechsel nach braun und innerhalb von 10 h fällt hellbrauner Niederschlag aus. Im IR-Spektrum der überstehenden Lösung sieht man vier Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen bei  $\tilde{\nu} = 2020, 1997, 1933$  und  $1873 \text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der Banden sowie die Anwesenheit einer Bande im Bereich verbrückender Carbonylschwingungen ( $1873 \text{ cm}^{-1}$ ) deutet auf das Vorliegen des Dimers  $[(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  hin. Allerdings sind die Banden bei weitem nicht so intensiv, wie man es für CO-Schwingungen erwarten würde. Weiterhin konnten keine aussagekräftigen NMR- bzw. Massenspektren aufgenommen werden. Im EI-Massenspektrum der Reaktionslösung sieht man bei  $m/z = 189$  den Peak für  $[\text{CoCp}_2]^+$ , sowie bei  $m/z = 119$  den Peak für den Mesitylrest  $[\text{C}_9\text{H}_{11}]^+$ . Ein Peak für die dimere Verbindung  $[(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  tritt im Massenspektrum nicht auf. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man bei  $\delta = 256.5$  und 254.3 ppm zwei Triplets im integralen Verhältnis 1:5 (vgl. Abbildung A 3, Anhang). Die Kopplungskonstanten betragen 24 Hz bzw. 29 Hz. Die Signale und die Kopplungskonstanten liegen zwar in dem Bereich, in dem man auch die Signale des freien Phospholylanions

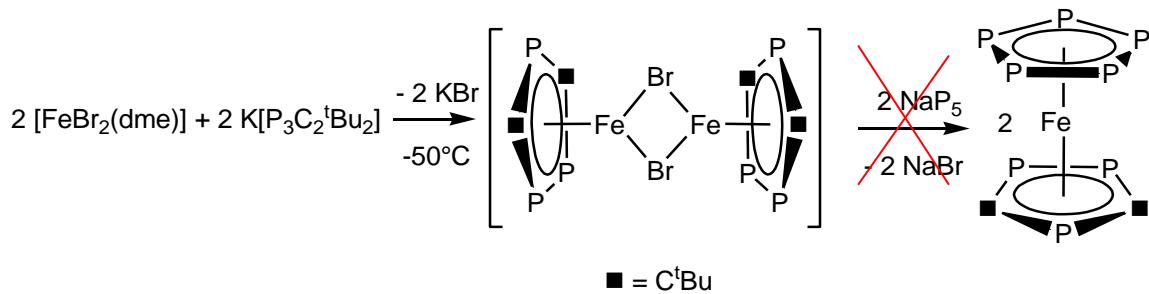
( $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in THF-d<sub>8</sub>:  $\delta = 266.4$  ppm (d,  $^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz), 261.7 ppm (t,  $^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz)) erwartet, allerdings stimmen die chemischen Verschiebungen und die Aufspaltungsmuster nicht überein. Weiterhin treten drei Doublets im Spektrum bei  $\delta = 186.9$  ( $^1J_{\text{PP}} = 24$  Hz), 172.7 ( $^1J_{\text{PP}} = 24$  Hz) und 68.6 ( $^1J_{\text{PP}} = 24$  Hz) ppm auf. Das integrale Verhältnis der Signale beträgt 3:2:3. Die Signale konnten bisher keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Aufgrund dieser unzufriedenstellenden Ergebnisse, wurde nach anderen Methoden zur Darstellung neuer Phosphaferrocene gesucht.

Im Vergleich zu CO eignet sich  $\text{LiCp}^*$  sehr gut als Abfangreagenz der oben beschriebenen Reaktionen, wobei neben dem Hexaphosphaferrocen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$  (**F**) das Triphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  (**C**) und als Nebenprodukt  $[\text{FeCp}^*_2]$  erhalten werden kann (Gleichung (8)).<sup>[19]</sup>



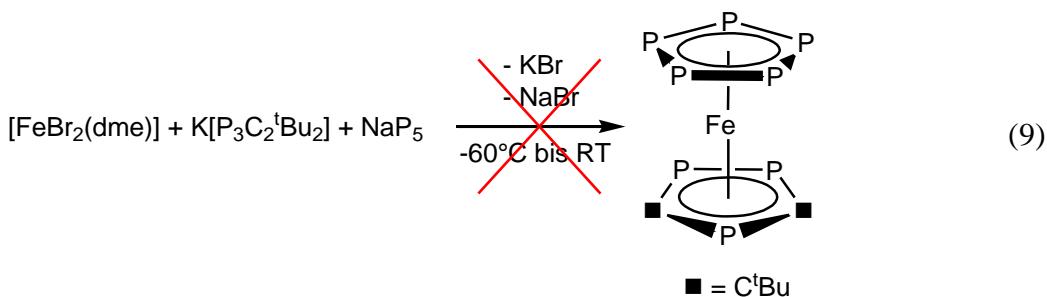
Durch die Übertragung der in Gleichung (8) beschriebenen Reaktion auf andere  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -Liganden ( $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ) konnten neue Triphosphaferrocene in sehr guten Ausbeuten dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die erhaltenen Verbindungen sind in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 beschrieben. Im Vergleich zu den in Schema 14 und Schema 16 beschriebenen Redoxreaktionen, welche durch thermolytische Bedingungen zu dem Reaktionsprodukt führen, ist bei der in Gleichung (8) gezeigten Reaktionsfolge die Salzabspaltung die treibende Kraft, weshalb die Reaktionen durchwegs bei tiefen Temperaturen bzw. Raumtemperatur durchzuführen sind.

Neben der Übertragbarkeit der in Gleichung (8) beschriebenen Reaktion auf  $Cp^R$ -Liganden ( $R = \text{organischer Rest}$ ) wurde auch deren Übertragbarkeit auf  $\text{NaP}_5$  untersucht (Schema 17).



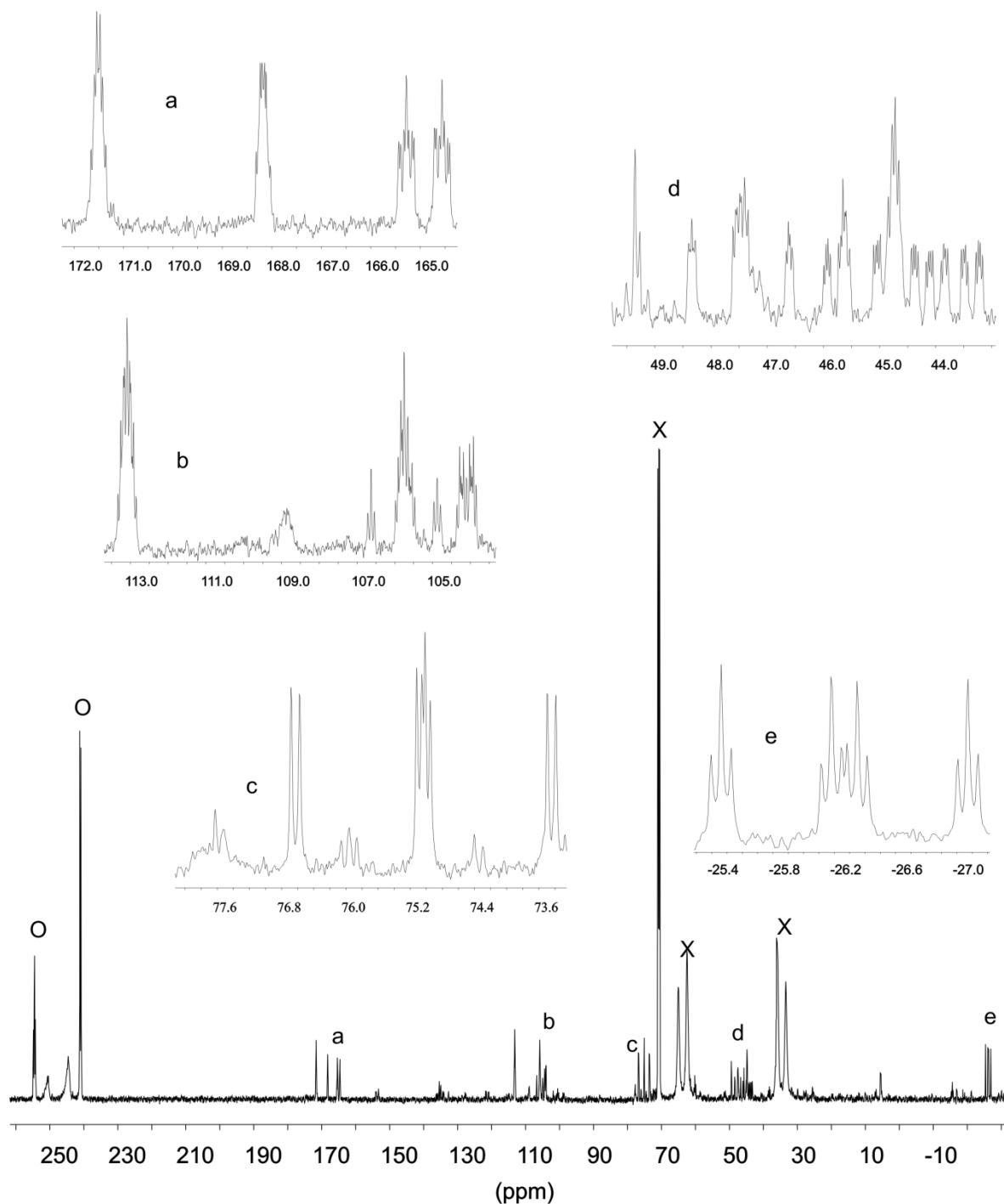
**Schema 17:** geplante Reaktionsfolge zur Darstellung des Octaphosphapherrocens  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ .

Bei *cyclo-P*<sub>5</sub><sup>-</sup> handelt es sich um ein dem  $Cp^-$  isolobales System, welches in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[44]</sup> Eine Lösung von  $\text{NaP}_5$  in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diglyme (= Diglycoldimethylether) oder DME ist bei Raumtemperatur über mehrere Stunden, bei -30 °C über Tage hinweg unzersetzt haltbar. Wie in Gleichung (9) beschrieben wurde Eisen(II)-bromid mit  $K[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$  in Gegenwart von  $\text{NaP}_5$  in einer Mischung aus THF und Diglyme miteinander umgesetzt, wobei die Zielverbindung  $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  nicht erhalten werden konnte.



Tropft man bei -60 °C eine Lösung von  $K[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$  in THF zu einer Lösung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in THF, so beobachtet man eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung. Beim Zutropfen der  $\text{NaP}_5$ -Lösung in Diglyme bei -55 °C kommt es zur sofortigen Niederschlagsbildung an der Eintropfstelle. Nach dem Erwärmen ist die Lösung trüb (brauner Niederschlag) und grün gefärbt. Nach dem Einengen zur Trockene bleibt ein braun-grüner Rückstand zurück. In Toluol löst sich nur der grüne Anteil des Rückstandes. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung 11) zeigt mehrere Signalgruppen, von denen nicht alle zugeordnet werden können. Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 254.4$  und 240.9 ppm sieht man die Signale für das Phospholylianion in Form eines Triplets ( ${}^2J_{PP} = 48 \text{ Hz}$ ) und eines Doublets ( ${}^2J_{PP} = 48 \text{ Hz}$ ) in einem integralen Verhältnis von 1:2. Damit kann das Triplet dem isolierten P-Atom im Phospholylliganden und das Doublett den

beiden benachbarten P-Atomen zugeordnet werden. Weiterhin sieht man als Hauptprodukt die Signale für das Hexaphosphaferrocen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)_2]$  (**F**) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 70.7$ ,  $63.7$  und  $34.6$  ppm in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[11]</sup> Dabei spaltet das Signal bei tiefem Feld in ein Triplet mit einer  ${}^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von  $41$  Hz auf und kann den beiden isolierten P-Atomen zugeordnet werden. Die anderen beiden Signale spalten als Dubletts von Dubletts mit  ${}^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von  $401$  Hz auf.



**Abbildung 11:**  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$  und  $\text{NaP}_5$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . O = Signale des Eduktes  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$ , X = Signale des Hexaphosphaferrocens  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$ , a-e = Signale für C-P-Käfige, welche keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

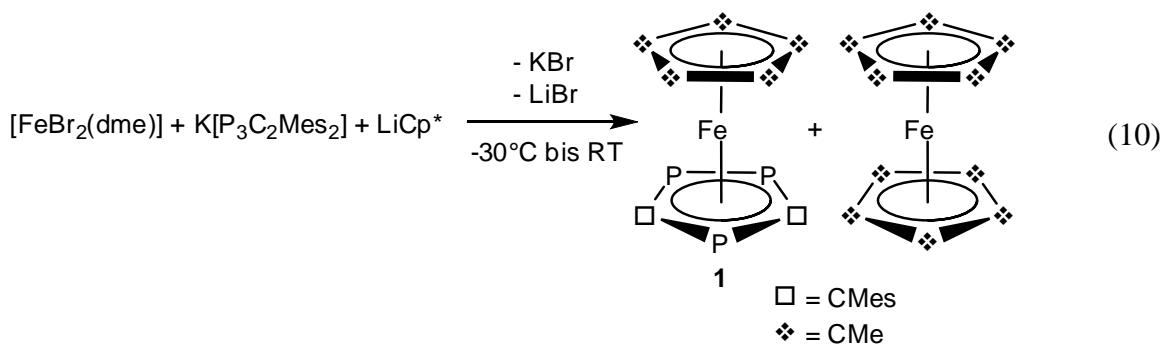
Die in Abbildung 11 mit a-e gekennzeichneten Signalgruppen konnten keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden. Die Multiplizitäten erinnern stark an Phosphor-

Kohlenstoff-Käfigverbindungen, wie sie schon zahlreich beschrieben wurden. Durch Literaturvergleiche konnten allerdings keine Zuordnungen getroffen werden.<sup>[56]</sup>

Weiterhin wurde versucht, den braun-grünen Reaktionsrückstand in THF aufzunehmen, wobei sich das Lösungsmittel nur schwach grün-bräunlich färbt. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF-d<sub>8</sub> entspricht dem soeben beschriebenen Spektrum. Damit ist die Isolierung eines Octaphosphaferrrocens auch durch die Übertragung der Salzabspaltung auf NaP<sub>5</sub> bisher nicht möglich.

### 3.1.1 Die Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (1)

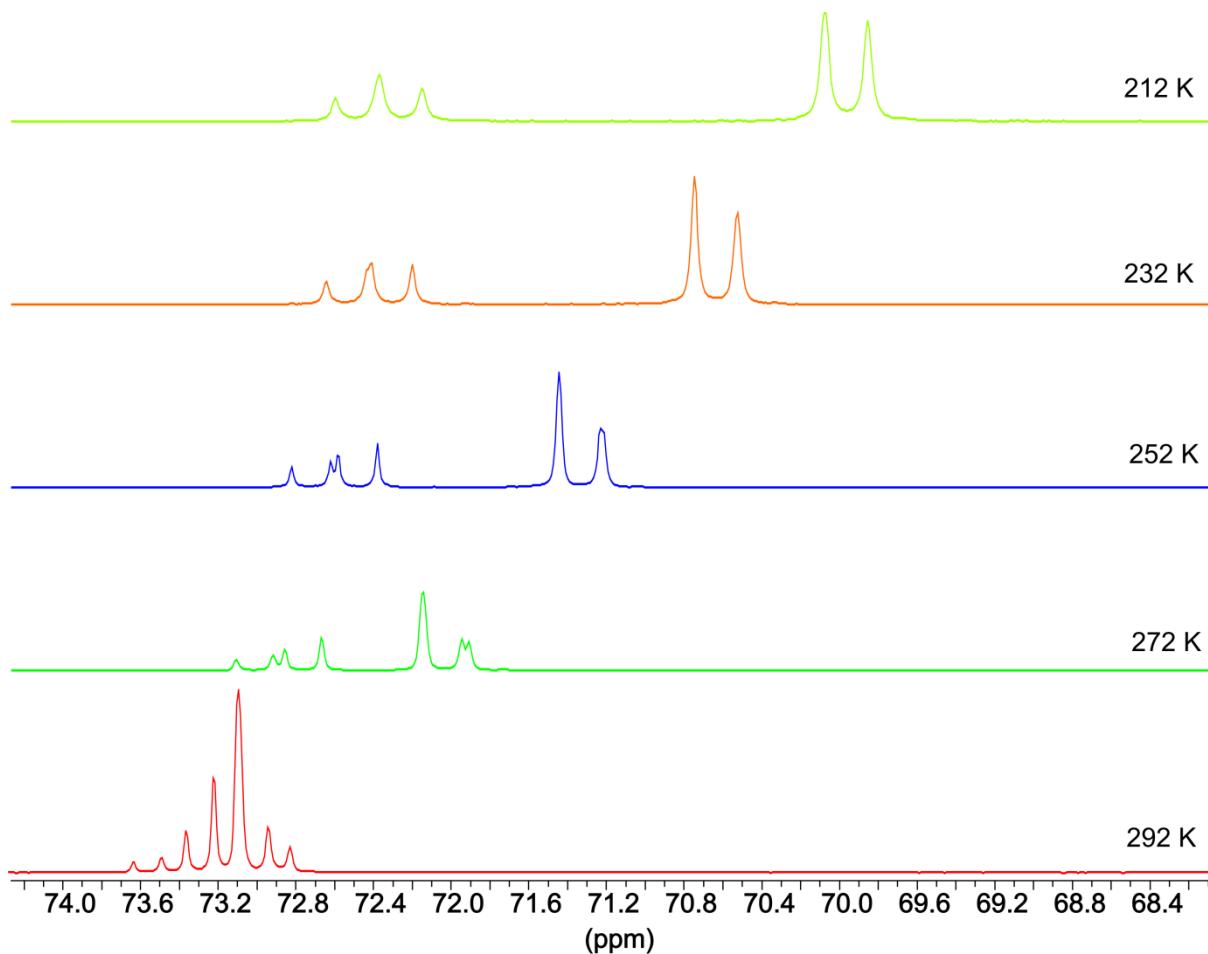
Versetzt man eine Lösung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in THF bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$ , so ist ein Farbumschlag von lachsfarben nach dunkelrot zu beobachten (Gleichung (10)). Bei der anschließenden Zugabe einer Suspension von  $\text{LiCp}^*$  in THF ist keine Farbveränderung zu beobachten. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur kommt es zur Niederschlagsbildung. Das ausgefallene Kalium- und Lithiumbromid wird abfiltriert und das entstandene Triphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  (**1**) kann durch säulenchromatographische Aufreinigung von dem Nebenprodukt  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]$  abgetrennt und in guten Ausbeuten (78 %) erhalten werden. **1** ist in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut, in Toluol und THF gut löslich. Das Produkt kann aus Toluol bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallin erhalten werden.



Die isolierten Kristalle von **1** sind unter Inertgasbedingungen bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Im EI-Massenspektrum von **1** wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 546$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektiert.

Verbindung **1** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Rests bei  $\delta = 1.55$  ppm in Form eines Singulets. Bei  $\delta = 2.21$  ppm werden die *para*-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste am Phospholylliganden und bei  $\delta = 2.79$  ppm die *ortho*-ständigen Methylgruppen jeweils in Form eines Singulets detektiert. Die direkt an den aromatischen Ring gebundenen Protonen zeigen ein Singulett bei  $\delta = 6.93$  ppm.

Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** beobachtet man bei Raumtemperatur eine Überlagerung der NMR-Signale des isolierten P-Atoms und der benachbarten P-Atome (vgl. Abbildung 12, 292 K) im Bereich von 72 bis 74 ppm. Die magnetisch nicht äquivalenten P-Atome weisen bei Raumtemperatur zufällig eine sehr ähnliche chemische Verschiebung auf. Es liegt hier keine Moleküldynamik zugrunde. Dies kann man anhand des Tieftemperatur-NMR-Spektrums von **1** erkennen (Abbildung 12).



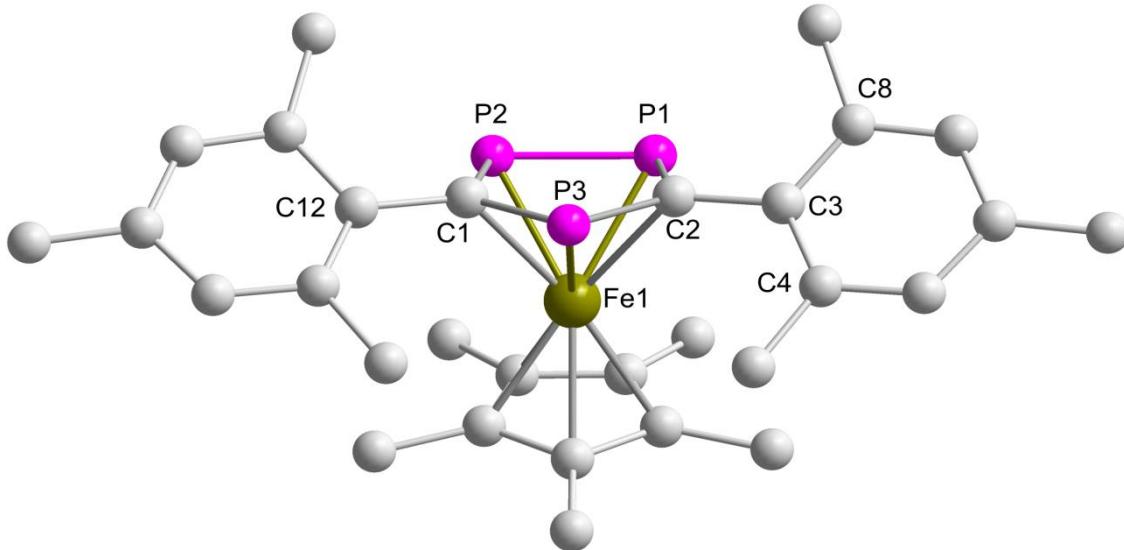
**Abbildung 12:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

Phosphorresonanzen im NMR-Spektrum sind grundsätzlich temperaturabhängig. Mit fallender Temperatur werden die Signale von **1** immer stärker zu hohem Feld verschoben, allerdings zeigen die einzelnen Phosphorresonanzen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, weshalb mit fallender Temperatur die Signale immer weiter voneinander separiert werden können. Bei 212 K sind die Signale soweit voneinander entfernt, dass man sie den P-Atomen in **1** zuordnen kann. Das Triplet bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 72.4$  ppm mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 36 Hz kann dem isolierten P-Atom in **1** zugeordnet werden. Den beiden benachbarten P-Atomen in **1** muss das Dublett bei  $\delta = 70.0$  ppm zugeordnet werden. Hier findet man die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 36 Hz wieder. Das integrale Verhältnis der beiden Signale beträgt 1:2.

Im Vergleich dazu beobachtet man die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale des freien Liganden  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in  $\text{THF-d}_8$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 266.4$  ppm (d,  $^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz, benachbarte P-Atome) und bei  $\delta = 261.7$  ppm (t,  $^2J_{\text{PP}} = 38$  Hz, isoliertes P-Atom).

### 3.1.1.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (1)

Aus Toluol erhält man von Verbindung **1** bei -25 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in Form von dunkelroten Blöcken. **1** kristallisiert in der orthorhombischen, azentrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur von **1** im Kristall.



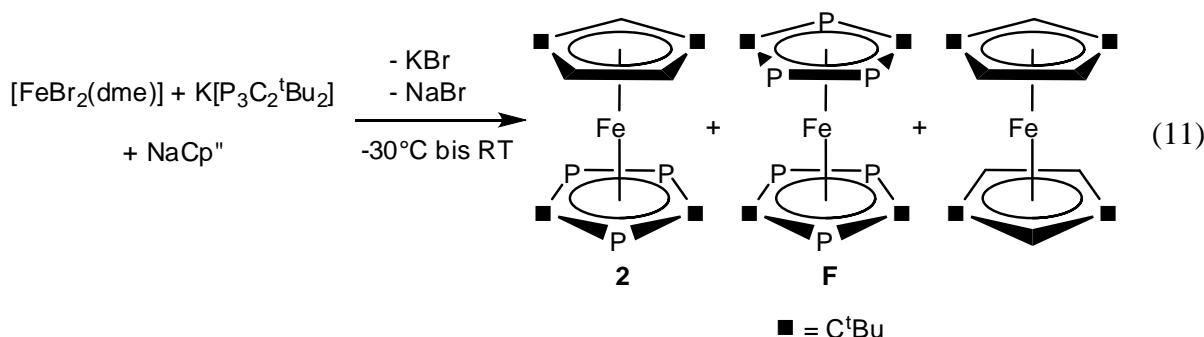
**Abbildung 13:** Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 2.123(1), P(2)–C(1) 1.790(3), P(3)–C(1) 1.765(3), P(3)–C(2) 1.770(3), P(1)–C(2) 1.781(3), Fe(1)–P(1) 2.310(1), Fe(1)–P(3) 2.360(1), C(1)–P(3)–C(2) 99.91(13), C(4)–C(3)–C(8) 116.8(3), P(3)–C(1)–C(12) 122.38(19), P(1)–Fe(1)–P(3) 82.77(3), P(1)–Fe(1)–P(2) 54.83(3).

Zentrales Strukturmotiv von **1** ist ein  $\eta^5$  an das Eisenatom gebundener 1,2,4-Triphospha-3,5-dimesitylcyclopentadienylligand. Des Weiteren trägt das Eisenatom einen ebenfalls  $\eta^5$  gebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden. Beide 5-gliedrigen Ringe von **1** sind annähernd eben. So beträgt beispielsweise der Abstand von P(3) zur besten Ebene durch die Atome C(1), P(2), P(1) und C(2) nur 0.022(1) Å. Weiterhin sind die 5-gliedrigen Ringliganden von **1** fast parallel zueinander (der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 12.24(1)°). Die Mesitylreste sind um 46.07(1)° (Mesitylgruppe an C(2)) bzw. 40.85(1)° (Mesitylgruppe an C(1)) gegenüber der Ebene des Phospholiganden verdreht. Dies kann auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückgeführt werden. Die C–P-Bindungsabstände im Phospholiganden zwischen 1.765(3) und 1.790(3) Å liegen im normalen Bereich. Im

Hexaphosphaferrocen **F** findet man vergleichbare C–P-Bindungslänge von 1.751(12)–1.772(11) Å.<sup>[11]</sup> Der P–P-Atomabstand mit 2.123(1) Å ist sehr ähnlich zu den beschriebenen P–P-Bindungslängen in **F** (2.112(5) Å) und in dem vergleichbaren Triphosphaferrocen [CpFe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)] (2.114(1) Å).<sup>[35]</sup> P(3) ist mit 2.360(1) Å etwas weiter vom zentralen Eisenatom entfernt als P(1) (2.310(1) (Å)) und P(2) (2.302(1) Å). Dies ist bei **F** weniger stark ausgeprägt (P–Fe-Bindungslängen zwischen 2.330(3) und 2.359(3) Å).

### 3.1.2 Die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{``}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^{\text{t}}\text{Bu}_2)]$ (2)

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2^{\text{t}}\text{Bu}_2]$  in THF, so erfolgt ein Farbumschlag von hellgelb nach dunkelrot. Bei der Zugabe von  $\text{NaCp}^{\text{``}}$  in THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ist kein Farbumschlag zu erkennen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich heller Niederschlag von  $\text{NaBr}$  und  $\text{KBr}$ . Nach Filtration und säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das Triphosphaferrrocen  $[\text{Cp}^{\text{``}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^{\text{t}}\text{Bu}_2)]$  (2) in guten Ausbeuten (73 %) als rotes Öl. Als Nebenprodukte können das Hexaphosphaferrrocen F sowie  $[\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{``}})_2]$  isoliert werden (Gleichung (11)). Verbindung 2 ist in Hexan, Toluol und THF sehr gut löslich. Die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse von 2 gelang nicht. Das Phänomen der Ölbildung tritt auch bei  $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^{\text{t}}\text{Bu}_2)]$  auf, welches ebenfalls nicht kristallin erhalten werden konnten.<sup>[57]</sup> Beim  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^{\text{t}}\text{Bu}_2)]$  wird zwar von roten Kristallen berichtet, allerdings gibt es bisher keine röntgenographischen Daten zu dieser Verbindung.<sup>[19]</sup>

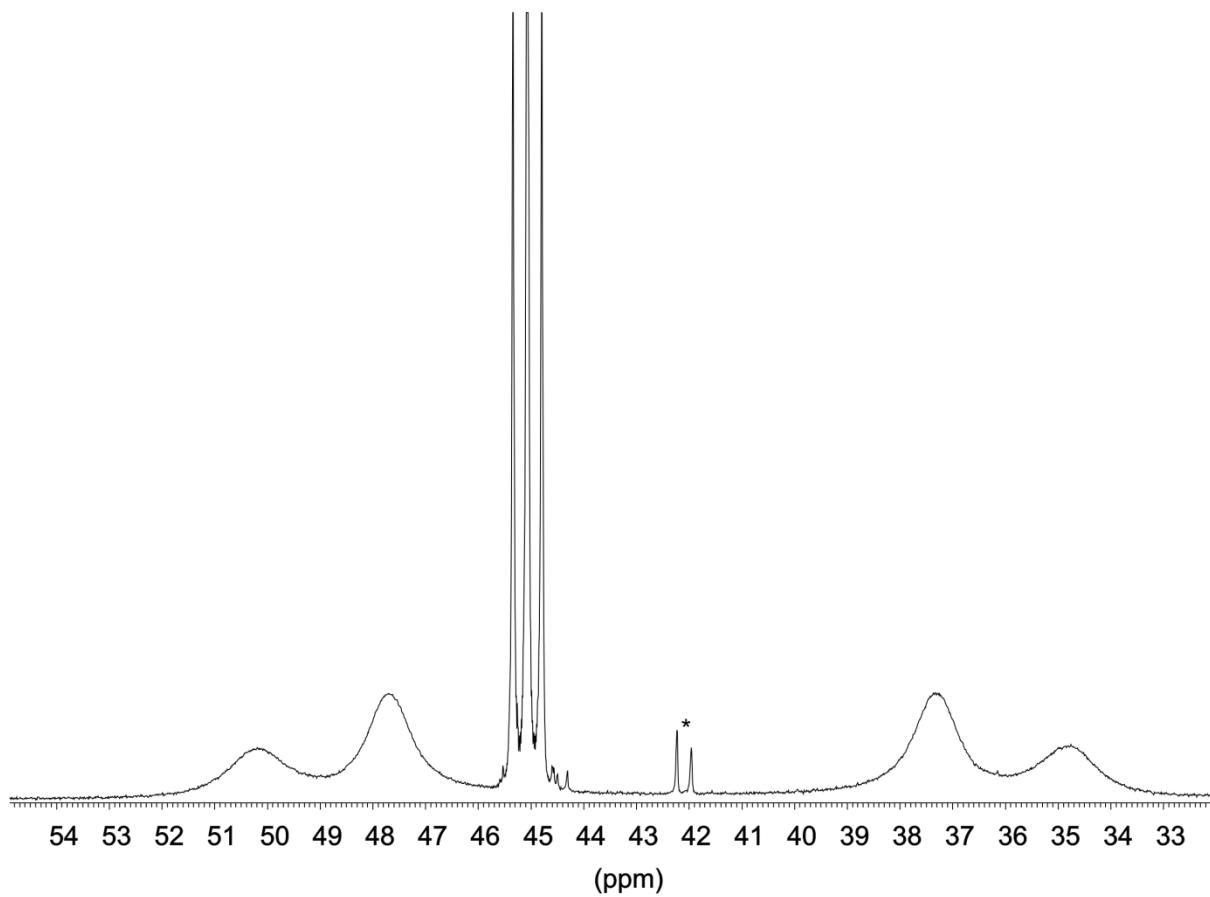


Der Molekülionenpeak von 2 ist im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 464$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektierbar.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Komplex 2 die Signale des  $\text{Cp}^{\text{``}}$ -Rests bei  $\delta = 0.32$  ppm (*tert*-Butylgruppen) und 3.87 ppm (Protonen am Cp-Ring) in Form zweier Singulets. Die Signale der *tert*-Butylgruppen am Phospholylliganden treten bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 1.33$  ppm bzw. 1.49 ppm in Form von zwei Singulets auf.

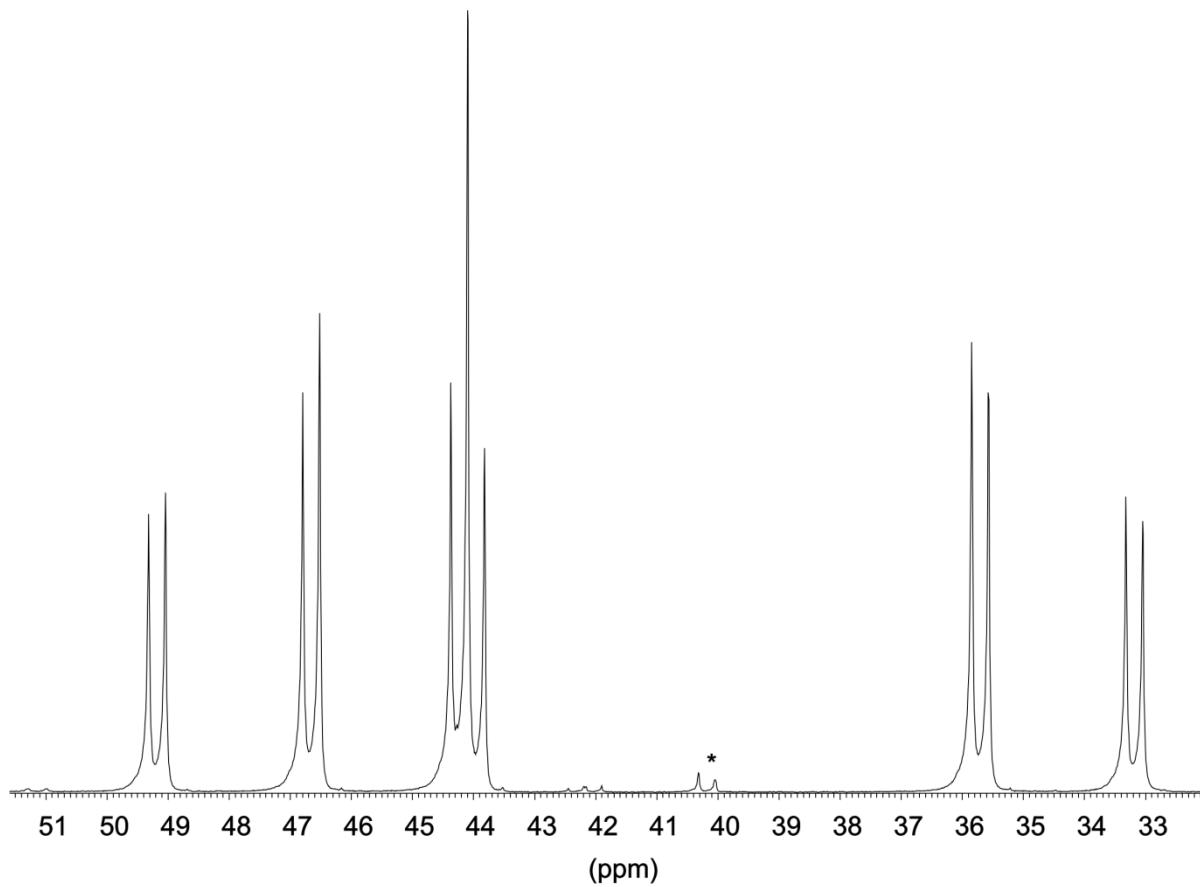
Komplex 2 zeigt im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 44.1$  ppm. Dabei handelt es sich um ein Dublett von Doublets, welches im Spektrum wie ein Triplet aussieht, da die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 44 Hz und 45 Hz fast identisch sind. Ein weiteres Dublett von Doublets beobachtet man bei  $\delta = 48.9$  ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 409$  Hz) sowie ein Dublett von Doublets bei  $\delta = 36.0$  ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 409$  Hz) im integralen Verhältnis 1:1:1 (Abbildung 14). Im Spektrum bei Raumtemperatur sind die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten nicht aufgelöst. Man kann das Signal bei  $\delta = 44.1$  ppm dem isolierten

P-Atom von **2** und die Signale bei  $\delta = 48.9$  und  $36.0$  ppm den beiden benachbarten P-Atomen von **2** zugeordnet werden.



**Abbildung 14:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $300\text{ K}$  (\*Verunreinigung).

Kühlt man die Substanz im NMR-Spektrometer auf  $243\text{ K}$  ab, so gelingt die Auflösung der beiden Dubletts von Dubletts bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 48.9$  und  $36.0$  ppm (Abbildung 15). Hier findet man nun die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von  $44\text{ Hz}$  bzw.  $45\text{ Hz}$  bei den Signalen bei  $\delta = 48.9$  bzw.  $36.0$  ppm wieder.

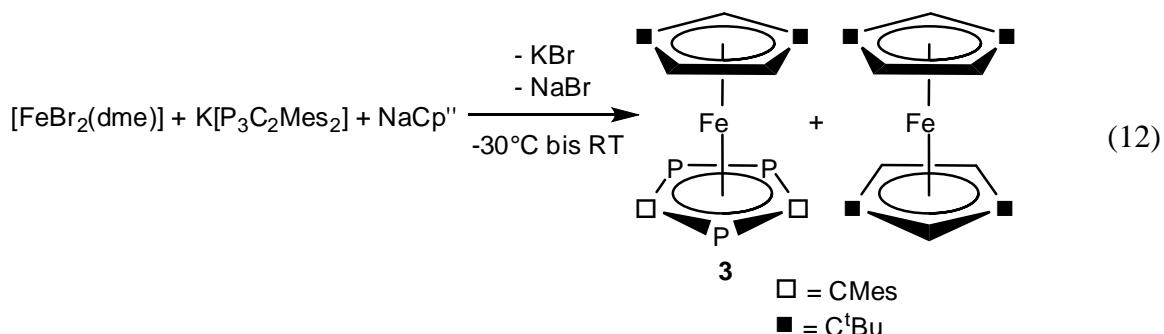


**Abbildung 15:**  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 243 K (\*Verunreinigung).

Aufgrund der analytischen Daten von **2** ist auch ohne die Kristallstrukturanalyse die Identität der Verbindung durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen gesichert (vgl. die NMR-Daten in den Literaturstellen<sup>[19,57]</sup>).

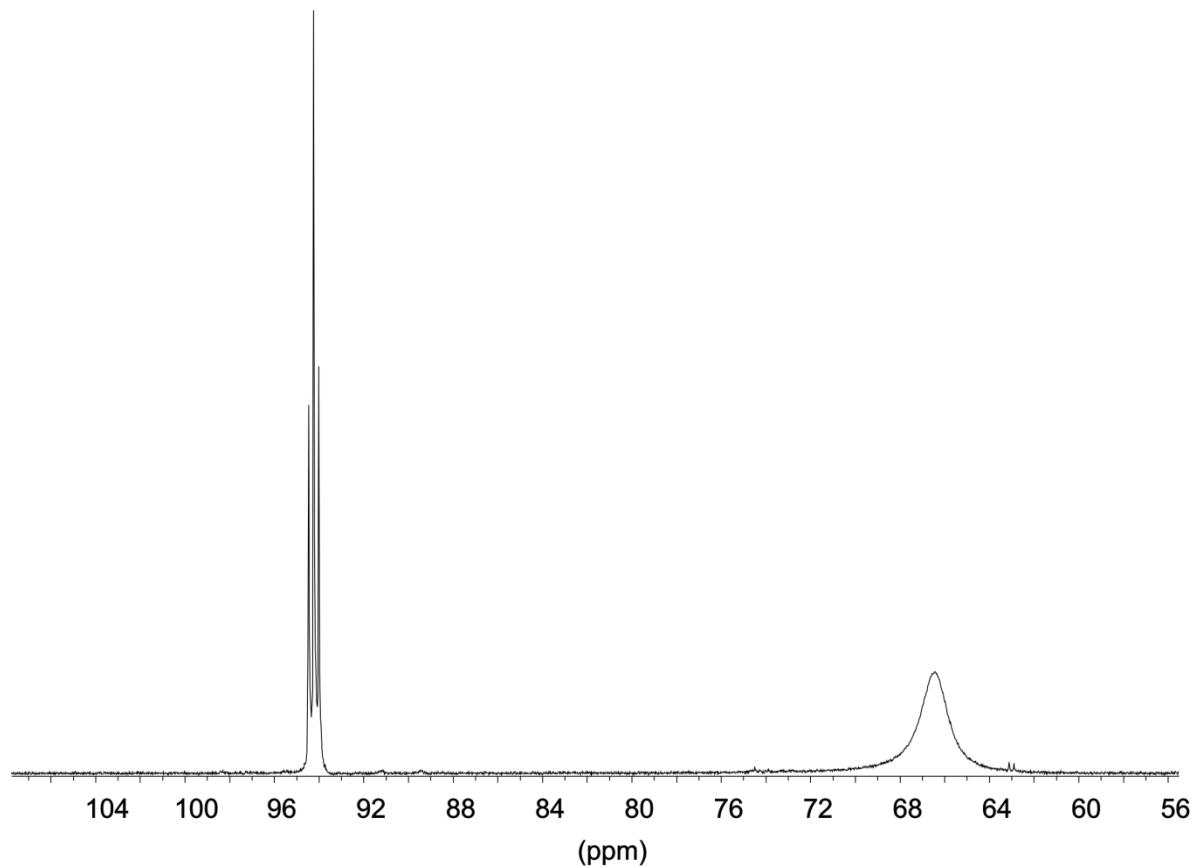
### 3.1.3 Die Synthese von $[Cp^{\circ\circ}Fe(P_3C_2Mes_2)]$ (3)

Versetzt man eine Lösung von  $[FeBr_2(dme)]$  in THF bei  $-50^{\circ}C$  mit einer Lösung von  $K[P_3C_2Mes_2]$  in THF, so erfolgt ein Farbumschlag von hellgelb nach hellrot. Bei der Zugabe von  $NaCp^{\circ\circ}$  in THF bei  $-50^{\circ}C$  ist kein Farbumschlag zu erkennen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung nach rot-braun und heller Niederschlag bildet sich. Nach Filtration und Einengen bis zur Trockene wird das Rohprodukt in Hexan aufgenommen und durch säulenchromatographische Aufreinigung kann das Triphosphaferrocen  $[Cp^{\circ\circ}Fe(P_3C_2Mes_2)]$  (3) in sehr guten Ausbeuten (82 %) als rot-braunes Öl isoliert werden. Als Nebenprodukt erhält man  $[Fe(Cp^{\circ\circ})_2]$  (Gleichung (12)). **3** ist in Toluol sehr gut, in Hexan mäßig und in polaren Solventien schlecht löslich.



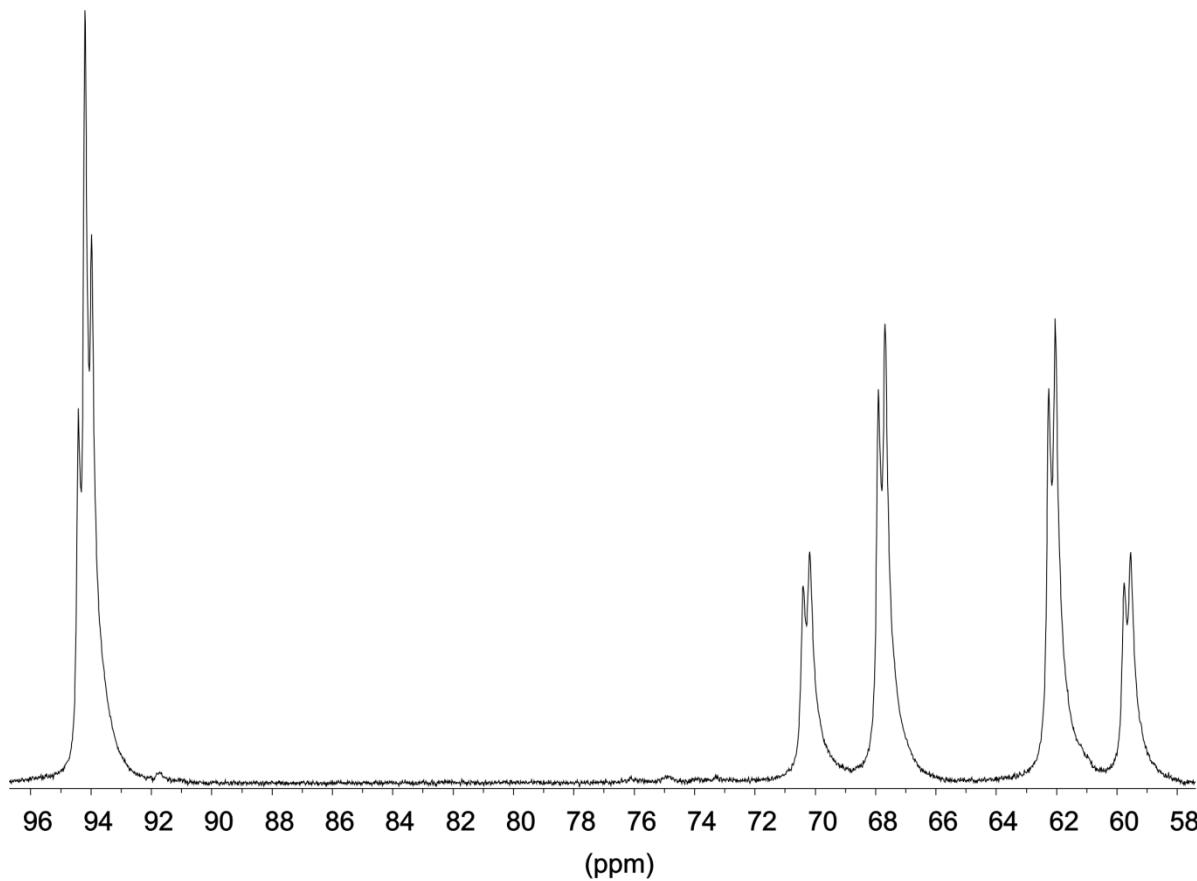
Der Molekülionenpeak von **3** ist im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 588$  mit der erwarteten Isotopenverteilung detektierbar.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **3** die Signale des  $Cp^{\circ\circ}$ -Rests bei  $\delta = 1.28$  ppm (Singulett, *tert*-Butylgruppen), 4.07 ppm (Triplet, isoliertes Proton am  $Cp^{\circ\circ}$ ,  $^3J_{HH} = 1.65$  Hz) und 4.31 ppm (benachbarte Protonen am  $Cp^{\circ\circ}$ -Ring, breit). Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.13$  und 2.57 ppm detektiert man die Singulets für die Methylgruppen am Mesitylrest sowie bei  $\delta = 7.1$  ppm ein Multiplett für die aromatischen Protonen des Mesitylliganden. Komplex **3** zeigt im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Dublett von Doublets bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 95.1$  ppm mit einer  $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von jeweils 36 Hz für das einzelnen Phosphoratom des Phospholyliganden. Ein breites Signal bei  $\delta = 66.8$  ppm wird für die beiden benachbarten Phosphoratome beobachtet (Abbildung 16). Das integrale Verhältnis der beiden Signale beträgt 1:2.



**Abbildung 16:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 K.

Kühlt man Verbindung **3** im NMR-Spektrometer auf 223 K ab, so spaltet das breite Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 66.8$  ppm in zwei Doublets von Doublets auf (Abbildung 17).



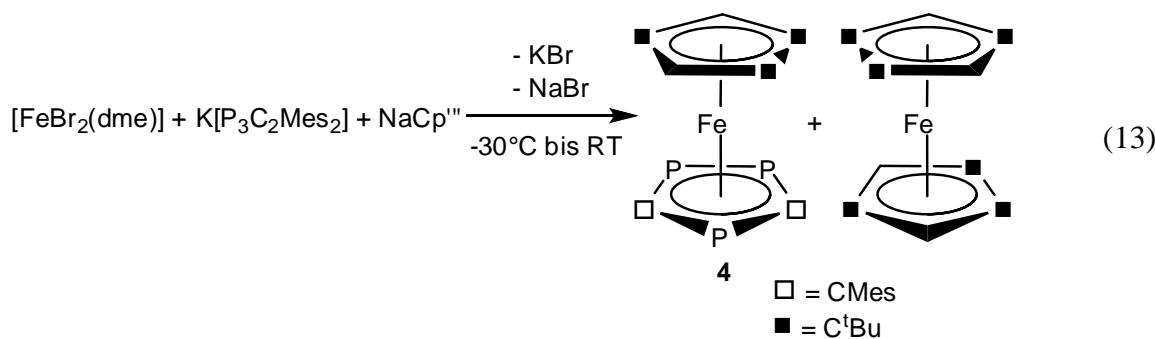
**Abbildung 17:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 223 K.

Jedes Dublett von Doublets kann einem der beiden benachbarten P-Atome zugeordnet werden. Die  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 405 Hz, für die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante kann ein Wert von 36 Hz abgelesen werden. Damit stimmen die  $^1J_{\text{PP}}$ - und  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten der  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **3** gut überein.

Von **3** konnten keine zur Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

### 3.1.4 Die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{````}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (4)

Analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Umsetzungen führt auch die Reaktion von  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  mit  $\text{K[P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in Gegenwart von  $\text{NaCp}^{\text{````}}$  in THF zur Bildung des Triphosphaferrocens  $[\text{Cp}^{\text{````}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  (**4**) (Gleichung (13)). **4** kann durch säulenchromatographische Aufarbeitung von dem Nebenprodukt  $[\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{````}})_2]$  abgetrennt und in sehr guter Ausbeute (87 %) als rotes Öl erhalten werden. Verbindung **4** ist in Toluol gut und in Hexan schlecht löslich.



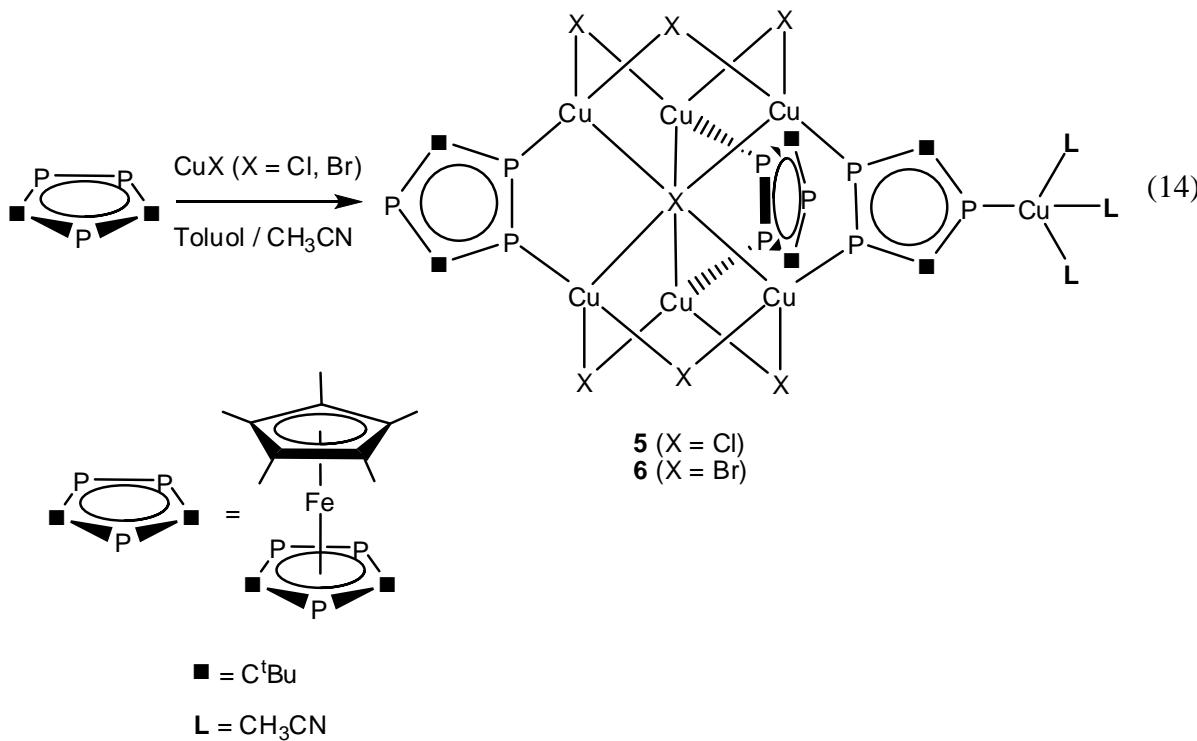
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Komplex **4** ungewöhnlich breite Signale, so dass eine Zuordnung nicht möglich ist. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **4** ein Dublett bei  $\delta = 52.3$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von 44 Hz für die beiden benachbarten Phosphoratome sowie bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 46.7$  ppm ein Triplet für das isolierte Phosphoratom des Phospholylliganden. Hier findet man die Kopplungskonstante von 44 Hz wieder und das integrale Verhältnis der beiden Signale beträgt 2:1. Von **4** konnte keine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

### 3.2 Umsetzungen ausgewählter Phosphaferrocene mit Cu(I)-Halogeniden

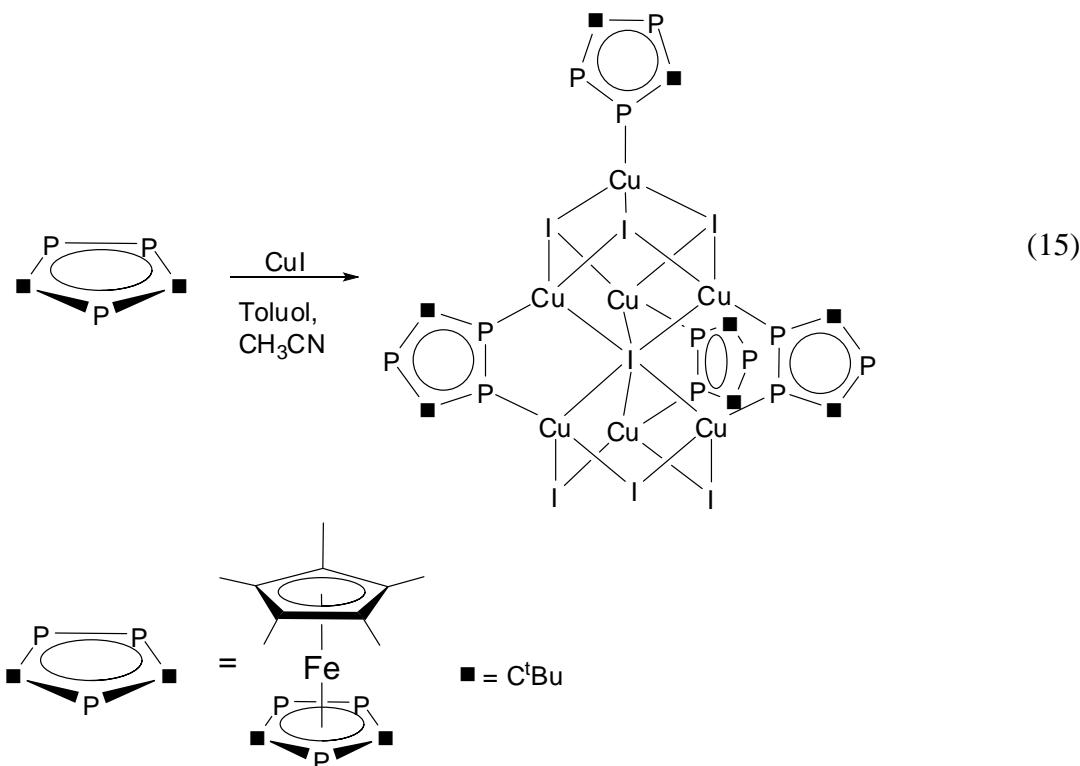
Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität verschiedener Phosphaferrocene gegenüber Cu(I)-Halogeniden untersucht. Dabei wurden die Triphosphaferrocene  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2R_2)]$  ( $R = \text{tert-Butyl, Mesityl}$ ) und das Pentaphosphaferrocen  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  mit Cu(I)-Halogeniden in verschiedenen Stöchiometrien und Lösungsmittelgemischen umgesetzt. Dabei sollte der Einfluss der vorgegebenen Stöchiometrie und der verwendeten Lösungsmittel auf die Bildung supramolekularer Aggregate untersucht werden. Bei allen nachfolgenden Reaktionen ist eine besondere Arbeitstechnik notwendig. Die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem bei Umsetzungen des Pentaphosphaferrocens  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  mit Cu(I)-Halogeniden ist unter Röhren zu schnell und es kommt zur Niederschlagsbildung. Dieser kann aufgrund seiner Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln analytisch nur schwer untersucht werden. Deshalb wurde in unserem Arbeitskreis eine spezielle Überschichtungstechnik entwickelt. Dabei wird das Phosphaferrocen im geeigneten Lösungsmittel in einem Schlenkrohr vorgelegt. In einem weiteren Schlenkrohr wird das Cu(I)-Halogenid in Acetonitril mit Hilfe des Ultraschallbades gelöst. Die beiden Schlenkrohre werden durch einen dünnen Teflonschlauch miteinander verbunden. Durch den Teflonschlauch lässt man die Kupferhalogenidlösung langsam auf die Phosphaferrocenlösung fließen (man „überschichtet“ die Phosphaferrocen- mit der Kupferhalogenidlösung). Dabei kommt es zur Bildung einer Phasengrenze. Lässt man das Schlenkrohr mit dem zweiphasigen Lösungsmittelgemisch in absoluter Ruhe, kommt es zur langsamen Diffusion der Reaktanden an der Phasengrenze. Dies setzt die Reaktionsgeschwindigkeit herab und dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Entstehung einkristalliner Reaktionsprodukte. Unter Anwendung dieser Technik bilden sich vor allem in Umsetzungen des Pentaphosphaferrocens mit Cu(I)-Halogeniden bereits im Laufe der Diffusion innerhalb von 2-4 Tagen erste Einkristalle im Bereich der ursprünglichen Phasengrenze. Bei Umsetzungen der Triphosphaferrocene  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2R_2)]$  ( $R = \text{'Bu, Mes}$ ) mit den Cu(I)-Halogeniden kommt es dagegen erst nach vollständiger Durchmischung und Einengen der Mutterlauge zur Kristallisation, was auf den sterischen Anspruch der organischen Reste am Phospholylliganden und die damit verbundene, eingeschränkte Koordinationsfähigkeit der P-Atome zurückgeführt werden kann. Diese Reaktionen können auch klassisch unter Röhren durchgeführt werden.

### 3.2.1 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ mit Cu(I)-Halogeniden

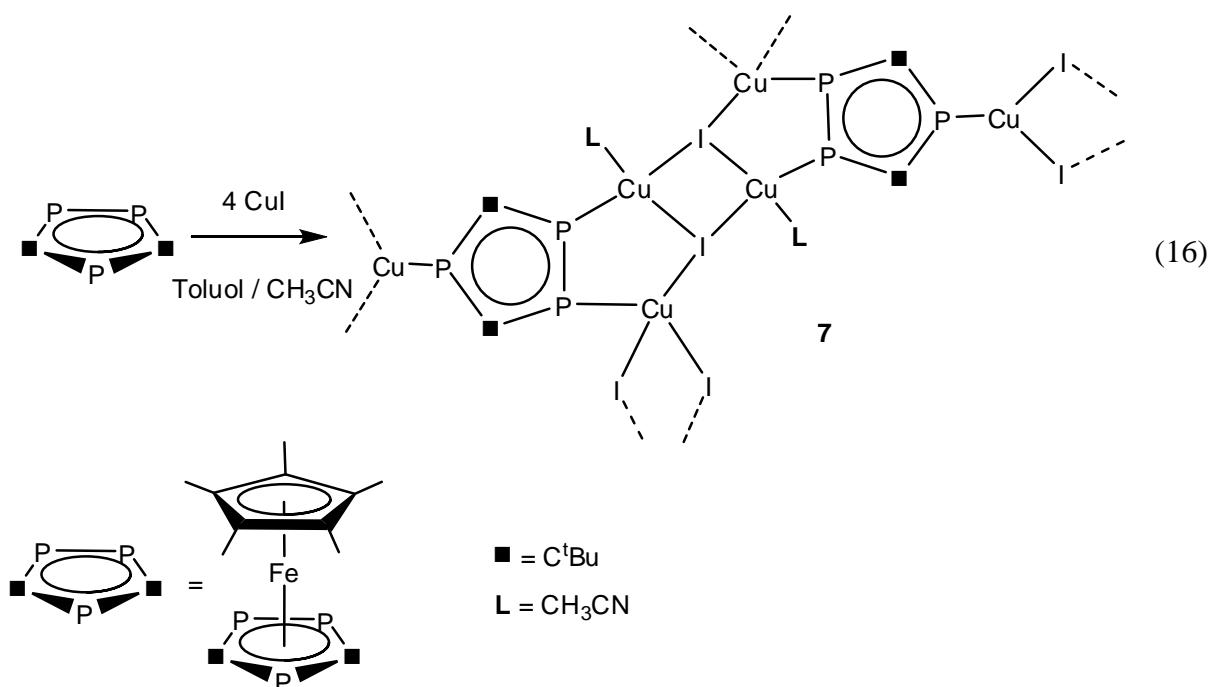
Überschichtet man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$  in Toluol vorsichtig mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in einer 1:1 Stöchiometrie, so ist an der Phasengrenze keine Farbveränderung festzustellen. Nach vollständiger Diffusion erhält man eine stark rot gefärbte Reaktionslösung. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bilden sich jeweils im Laufe von zwei Wochen bei den Umsetzungen mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  rote, quaderförmige Kristalle der isostrukturellen Verbindungen  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}]$  (5) bzw.  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))\}]$  (6) in guten Ausbeuten von 64 bzw. 57 % (Gleichung (14)).



Die Mutterlauge wird dabei fast vollständig entfärbt. Die analoge Umsetzung mit  $\text{CuI}$  führt ebenfalls zur Bildung einer oligomeren Koordinationsverbindung  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-I})_3](\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4)(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2))_3] \cdot 1,5\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  in guten Ausbeuten von 71 %, bei welcher ein  $(\text{Cu}_3\text{I}_3)$ -Sechsring sowie ein verzerrter  $(\text{Cu}_4\text{I}_4)$ -Würfel vorliegen, welche über ein gemeinsames Iodatom verknüpft sind. Diese Einheit wird von drei Triphosphapherrocenen koordiniert. Ein weiteres Triphosphapherrocen koordiniert an das noch freie Cu-Atom des verzerrten  $(\text{Cu}_4\text{I}_4)$ -Würfels (vgl. Gleichung (15)). Diese Reaktion ist bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben<sup>[54]</sup> und soll deshalb hier nicht mehr diskutiert werden.



Allerdings kann im Falle von CuI durch die Änderung der Stöchiometrie von 1:1 auf 1:4 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)] : \text{CuI}$ ) die polymere Verbindung  $\{[\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1-\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\}\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})_2\}]_n$  (7) in maximalen Ausbeuten von 44 % isoliert werden (Gleichung (16)), im Falle von CuCl und CuBr wurde kein Einfluss der eingesetzten Stöchiometrie auf die Produkte festgestellt.



Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Mutterlaugen war aufgrund der geringen Konzentrationen nach den erfolgten Kristallisationen nur schlecht möglich. Im Falle der

Umsetzung mit CuBr gelang die Aufnahme eines NMR-Spektrums der Mutterlauge, welches zwei stark verbreiterte Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 36.1$  bzw.  $13$  ppm in einem integralen Verhältnis von  $1:2$  zeigt. Im Vergleich mit dem  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Edukts  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$  ( $\delta = 38.1$  ppm (d) und  $48.2$  ppm (t))<sup>[19]</sup> sind die Signale in der Mutterlauge von **6** nach höherem Feld verschoben, was auf eine Koordination zu Kupfer hindeutet. Die erhaltenen Kristalle von **5** und **6** sind in einer Mischung aus  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Ultraschallbad mäßig löslich. Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle von **6** zeigt zwei breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 38.3$  ppm ( $\omega_{1/2} = 109$  Hz) und  $17$  ppm ( $\omega_{1/2} = 122$  Hz) im integralen Verhältnis von  $1:2$ . Weiterhin deuten die breiten Signale auf einen dynamischen Prozess in Lösung hin, wobei möglicherweise die  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ -Einheit in **6** über inter- oder intramolekularen Austausch entlang der drei koordinierenden Triphosphaferrrocene wandert. In der NMR-Zeitskala beobachtet man somit drei äquivalente Triphosphaferrroceneinheiten. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen war aufgrund der bereits bei Raumtemperatur schlechten Löslichkeit von **6** nicht möglich. Einen weiteren Hinweis darauf, dass der Kupferbromid-Käfig von **6** in Lösung weitestgehend erhalten bleibt liefert das ESI-Massenspektrum von **6**. Der Peak mit der höchsten Massenzahl ( $m/z = 2190$  für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}_3(\text{CuBr})_6\text{Cu}]^+$ ) kann einer Verbindung, die aus **6** unter Abspaltung eines Bromids- und dreier Acetonitrilliganden entsteht, zugeordnet werden. Weiterhin wird die sukzessive Abspaltung von einem ( $m/z = 2046$  für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}_3(\text{CuBr})_5\text{Cu}]^+$ ), zwei ( $m/z = 1904$  für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}_3(\text{CuBr})_4\text{Cu}]^+$ ) und vier ( $m/z = 1194$  für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}_2(\text{CuBr})_2\text{Cu}]^+$ )  $\text{CuBr}$ -Einheiten detektiert. Bei  $m/z = 669.7$  beobachtet man einen Peak für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\}(\text{CuBr})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ . Im anionischen Bereich wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 223$  für das  $[\text{CuBr}_2]^-$  beobachtet.

Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle von **5** in einer Mischung aus  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigt zwei, teils überlagernde, breite Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 35.3$  ppm ( $\omega_{1/2} = 116$  Hz) und  $\delta = 33.3$  ppm ( $\omega_{1/2} = 440$  Hz) in einem integralen Verhältnis von ca.  $1:2$ . Interessanterweise ist dabei das Signal bei  $\delta = 33.3$  ppm, welches den beiden benachbarten P-Atomen zugeordnet werden kann, stark nach tiefem Feld im Vergleich zum Signal der entsprechenden Phosphoratome in **6** ( $\delta = 17$  ppm), verschoben. Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale von **5** und **6** sind im Vergleich zum Edukt  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$  nach höherem Feld verschoben, was auf die Koordination der Phosphoratome an Cu-Atome zurückgeführt werden kann. Analog zu **6** konnte auch von **5** kein NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen angefertigt werden. Im ESI-Massenspektrum der isolierten Kristalle von **5** ist

im kationischen Bereich kein Molekülionenpeak zu detektieren. Die intensivsten Peaks erscheinen bei  $m/z = 1527$  für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_3(\text{CuCl})_2\text{Cu}\right]^+$ , bei  $m/z = 1429$  für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_3(\text{CuCl})\text{Cu}\right]^+$ , bei  $m/z = 1007$  für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_2(\text{CuCl})\text{Cu}\right]^+$  sowie bei  $m/z = 907$  für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_2\text{Cu}\right]^+$ . Im anionischen Bereich wird der Molekülionenpeak bei  $m/z = 134$  für das  $[\text{CuCl}_2]^-$ -Ion beobachtet.

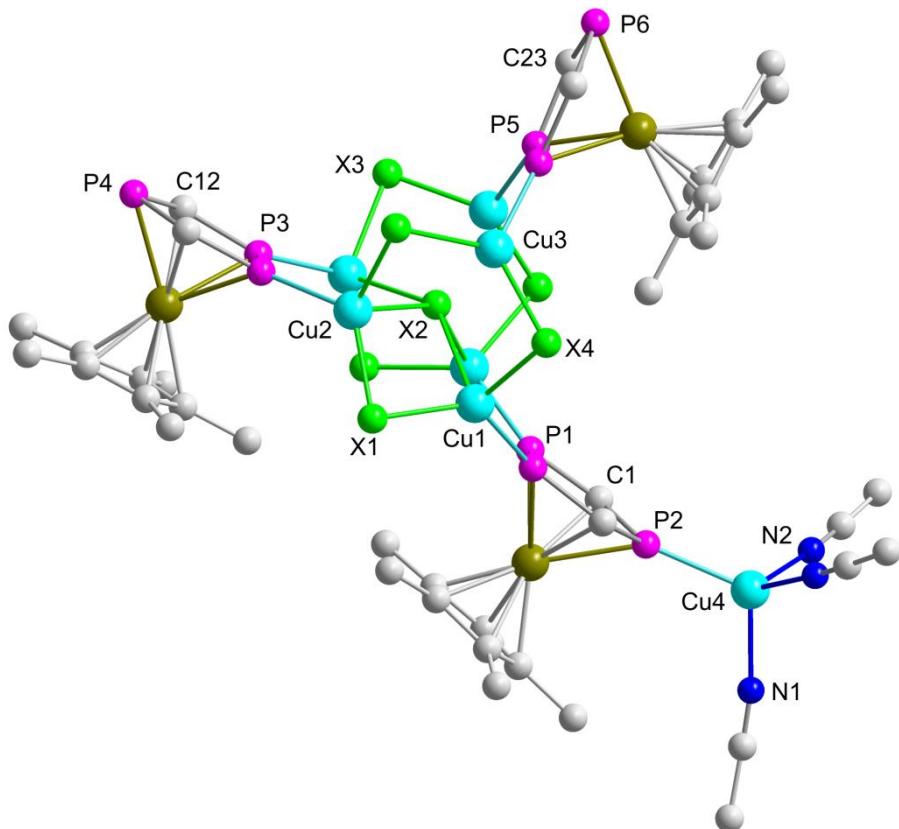
Für **7** konnten aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln keine NMR-Spektren in Lösung aufgenommen werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum<sup>1</sup> von **7** zeigt eine Überlagerung von drei Quartetts bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 37.4$ , 18.0 und 3.4 ppm (Abbildung A 4 im Anhang). Jedes der drei vorhandenen Phosphoratome koordiniert an ein Kupferatom, was die Aufspaltung der drei Signale in jeweils ein Quartett zeigt.<sup>2</sup> Die durch Simulation des Spektrums erhaltenen Kopplungskonstanten betragen  $^1J_{\text{PCu}} = 1558$ , 1130 und 1286 Hz.<sup>[58]</sup> Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum erkennt man die Signale für die Cp\*-Gruppen bei  $\delta = 15.7$  und 91.4 ppm. Die Signale für die C-Atome der *tert*-Butylgruppen und des Phospholylliganden beobachtet man bei  $\delta = 37.1$  und 39.5 ppm. Im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet man nur ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.7 ppm. Weiterhin wurden von der nur schwach gefärbten Mutterlauge von **7** EI- und ESI- Massenspektren aufgenommen. Dabei tritt im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 422$  nur der Peak für unumgesetztes Edukt  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  auf. Im ESI-Massenspektrum sieht man bei  $m/z = 716$  einen Peak für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}(\text{CuI})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})\right]^+$ , bei  $m/z = 1097$  einen Peak für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_2(\text{CuI})\text{Cu}\right]^+$  und bei  $m/z = 1289$  den Peak für  $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}_2(\text{CuI})_2\text{Cu}\right]^+$ . Somit lassen sich im Massenspektrum der Mutterlauge durchaus einige Fragmente, bestehend aus dem Triphosphaferrocen **C** und CuI-Einheiten nachweisen. Die Umsetzungen zu **5**, **6** und **7** können auch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischungen durchgeführt werden. Allerdings ist hier die Kristallisation deutlich langsamer und die Ausbeuten sind niedriger.

<sup>1</sup> MAS-NMR-Spektrum: MAS = Magic-angle-spinning, Festkörper-NMR-Spektrum. Die feste Probe wird in einem Rotor aus  $\text{ZrO}_2$  im magischen Winkel von  $\approx 54.7^\circ$  in Bezug auf das äußere Magnetfeld rotiert. Durch die Einstellung des Winkels werden anisotrope und dipolare Wechselwirkungen ausgemittelt.

<sup>2</sup> Aufspaltungsmuster n:  $n = 2mI+1$  ( $m$  = Anzahl koppelnder Nachbarkerne,  $I$  = Kernspin). Mit einem benachbarten Kupferatom mit  $I = 3/2$  ergibt sich für das Phosphoratom eine Aufspaltung des NMR-Signals in ein Quartett.

**3.2.1.1 Die Molekülstruktur von  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\}$**   
 **$\{\mu,\eta^2\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\}_2\{\mu,\eta^3\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\}$  (5) und**  
 **$[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\}\{\mu,\eta^2\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\}_2$**   
 **$\{\mu,\eta^3\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\}$  (6)**

Durch langsame Diffusion der Reaktionspartner  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  und CuCl bzw. CuBr konnten aus einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Reaktionsmischung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **5** und **6** jeweils in Form roter Quader erhalten werden. Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/m mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **5** bzw. **6** ist verallgemeinert in Abbildung 18 wiedergegeben und in Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **5** und **6** im Vergleich aufgeführt.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **5** ( $X = \text{Cl}$ ) und **6** ( $X = \text{Br}$ ) im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sowie H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von Verbindung **5** und **6** im Vergleich.

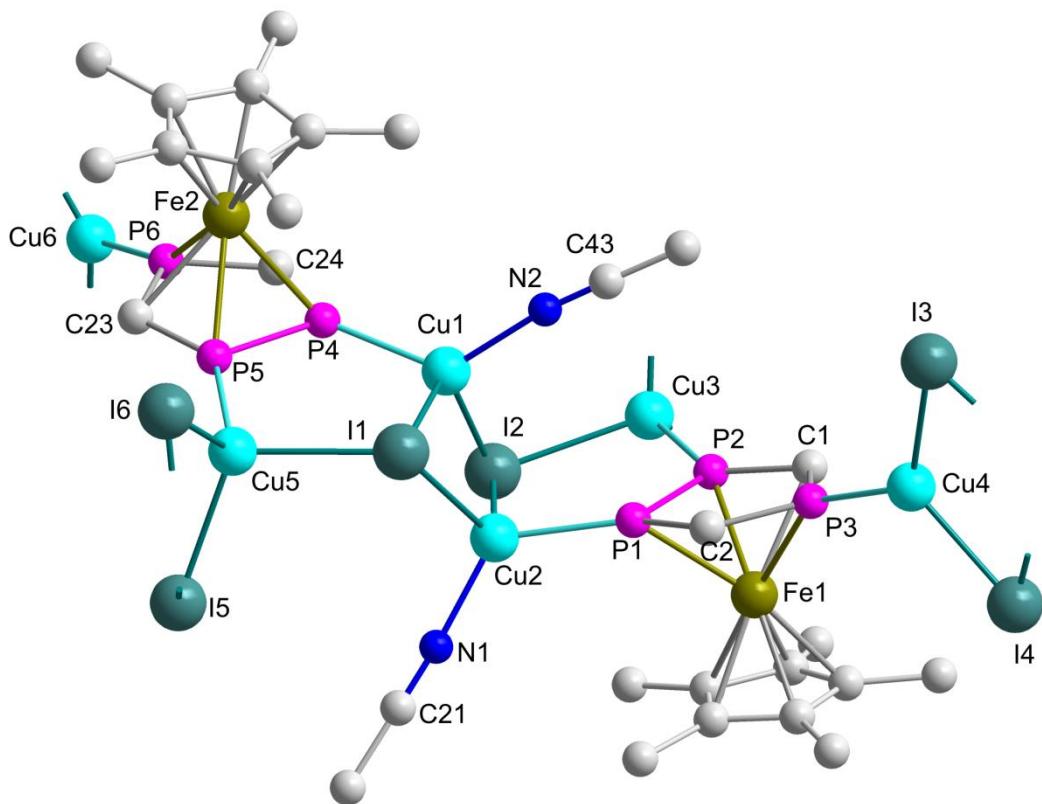
	<b>5</b> (X = Cl)	<b>6</b> (X = Br)
P(1)–P(1`)	2.093(2)	2.101(2)
P(3) –P(3`)	2.077(2)	2.094(2)
P(5) –P(5`)	2.095(2)	2.102(2)
Cu(4)–P(2)	2.260(3)	2.262(3)
Cu(2)–P(3)	2.186(2)	2.212(3)
Cu(3)–P(5)	2.169(2)	2.187(2)
Cu(1)–P(1)	2.188(2)	2.213(2)
Cu(2)–X(3)	2.307(2)	2.430(2)
Cu(2)–X(2)	2.749(2)	2.844(2)
Cu(3)–X(4)	2.244(2)	2.373(2)
Cu(3)–X(2)	2.966(1)	2.939(1)
Cu(2)–X(1)–Cu(1)	85.04(6)	81.66(5)
Cu(1)–X(4)–Cu(3)	87.86(7)	83.34(5)
Cu(3)–X(3)–Cu(2)	84.09(7)	80.76(5)
Cu(2)–X(2)–Cu(1)	67.05(4)	66.95(4)

Das zentrale Strukturelement der oligomeren Verbindungen **5** bzw. **6** sind zwei Cu<sub>3</sub>X<sub>3</sub>-Sechsringe (X = Cl (**5**), Br (**6**)), welche von einem μ<sub>6</sub>-koordinierenden Halogenid-Liganden verknüpft werden. Dieser Cu<sub>6</sub>X<sub>7</sub>-Käfig wird von drei Triphosphaferrocenmolekülen, jeweils über die zwei benachbarten Phosphoratome, koordiniert. Eines der drei Triphosphaferrocenmoleküle koordiniert zusätzlich über das isolierte Phosphoratom an ein weiteres Kupferatom, welches zudem drei Acetonitrilliganden trägt und sich somit in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befindet. In **5** und **6** beobachtet man zum ersten Mal die Koordination aller drei Phosphoratome des Triphosphaferrocens, denn eine Koordination des isolierten P-Atoms konnte bisher nicht beschrieben werden. Die P–P-Bindungslängen in den koordinierenden Triphosphaferrocenen (2.077(2) bis 2.095(2) Å bei **5** und 2.094(2) bis 2.102(2) Å bei **6**) sind minimal kürzer im Vergleich mit den an M(CO)<sub>5</sub>-Fragmenten (M = Cr (**C<sub>b</sub>**), Mo (**C<sub>c</sub>**), W (**C<sub>d</sub>**)) koordinierenden Triphosphaferrocenen mit 2.110(1), 2.107(2) bzw. 2.107(1) Å<sup>[18,17]</sup> oder auch mit den durch 2 [Ni(CO)<sub>2</sub>]-Fragmenten verknüpften Triphosphaferrocenen **C<sub>n</sub>** mit 2.111(2) Å.<sup>[18]</sup> Auch die C–P- und die Fe–P-Bindungslängen in den koordinierenden Phosphaferrocenen in **5** und **6** ändern sich kaum im Vergleich zu den an

metallorganische Fragmente koordinierenden Spezies (C–P in **5**: 1.747(1)–1.763(1) Å, Fe–P in **5**: 2.301(1)–2.334(3) Å; C–P in **6**: 1.740(1)–1.768(1) Å, Fe–P in **6**: 2.302(1)–2.341(1) Å; C–P in **C<sub>b</sub>**: 1.758(3)–1.762(3) Å, Fe–P in **C<sub>b</sub>**: 2.315(1)–2.346(1) Å; C–P in **C<sub>n</sub>**: 1.759(4)–1.764(5) Å). Den längsten Cu–P-Atomabstand findet man zwischen P(2) und Cu(4) mit 2.260(1) Å in **5** und 2.257(1) Å in **6**. Die übrigen P–Cu-Bindungslängen betragen 2.168(1)–2.188(1) Å in **5** bzw. 2.188(1)–2.209(1) Å in **6**. In den polymeren Verbindungen des Hexaphosphaferrocens [Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**F<sub>b-e</sub>**) werden vergleichbare Cu–P-Bindungslängen zwischen 2.173(4) und 2.188(4) Å (**F<sub>b</sub>**) und 2.220(1) und 2.203(1) Å (**F<sub>c</sub>**) beobachtet.<sup>[37]</sup> Die Cu–X-Bindungslängen liegen im zentralen Cu<sub>6</sub>X<sub>7</sub>-Käfig (X = Cl (**5**), Br (**6**)) zwischen 2.243(1) und 2.307(1) Å in **5** sowie zwischen 2.372(1) und 2.433(1) Å in **6**. Lediglich die Abstände zu dem zentralen Halogenatom X(2) sind deutlich verlängert (**5**: Cu(2)–Cl(2) 2.749(1), Cu(1)–Cl(2) 2.790(1), Cu(3)–Cl(2) (2.966(1); **6**: Cu(2)–Br(2) 2.840(1), Cu(1)–Br(2) 2.840(1)), Cu(3)–Br(2) 2.939(1) Å). Das zentrale Halogenatom befindet sich im Zentrum eines von 6 Kupferatomen aufgespannten Prismas und zeigt Wechselwirkungen mit allen sechs umgebenden Cu-Atomen. Die Cu–X–Cu-Bindungswinkel in dem Cu<sub>6</sub>X<sub>7</sub>-Käfig (X = Cl (**5**), Br (**6**)) liegen zwischen 84.088(1)° und 87.857(1)° in **5** und 80.786(1)° – 83.385(1)° in **6**, lediglich der Winkel zwischen Cu(2)–X(2)–Cu(1) ist deutlich verkleinert (67.052(1)° bei **5**, 67.024(1)° bei **6**). Die Phospholylliganden der Triphosphaferrocene sind sowohl bei **5** als auch bei **6** annähernd planar (so beträgt zum Beispiel der Abstand von P(4) zur besten Ebene durch P(3), C(12), C(12<sup>‘</sup>) und P(3<sup>‘</sup>) nur 0.05 Å in **5**).

### 3.2.1.2 Die Molekülstruktur von $[\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1-\{Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)\}\}Cu(\mu-I)]_2\{Cu(\mu_3-I)_2\}_n$ (7)

Durch langsame Diffusion der Reaktionspartner [ $Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)$ ] und CuI konnten aus einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Reaktionsmischung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** in Form roter Quader erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Molekülstruktur von **7** ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

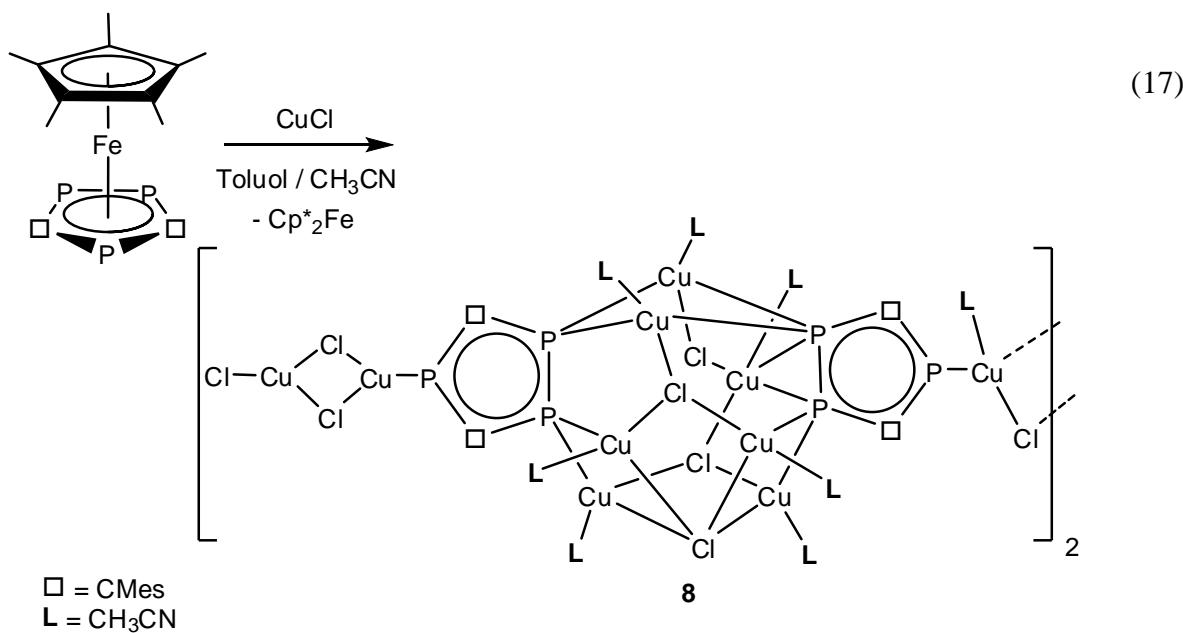


**Abbildung 19:** Molekülstruktur von **7** im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sowie H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 2.094(5), P(4)–P(5) 2.091(5), Cu(1)–P(4) 2.215(4), Cu(2)–P(1) 2.240(4), Cu(3)–P(2) 2.248(3), Cu(4)–P(3) 2.198(4), Cu(5)–P(5) 2.248(3), Cu(6)–P(6) 2.197(3), I(1)–Cu(1) 2.6980(17), Cu(1)–I(1)–Cu(2) 62.79(5), I(1)–Cu(1)–I(2) 114.85(6), Cu(1)–P(4)–P(5) 118.03(16).

Bei **7** handelt es sich um ein zweidimensionales Polymer, dessen Wiederholeinheit aus zwei Triphosphaferrocenmolekülen besteht, welche über einen  $(\text{CuI})_2$ -Vierring miteinander verknüpft werden. Dieser Vierring wird jeweils von einem der beiden benachbarten P-Atome der Triphosphaferrocene koordiniert. Das zweite P-Atom koordiniert jeweils an ein weiteres Cu-Atom, welches seinerseits an das Iodatom des verbrückenden Vierrings gebunden ist. Damit werden neben dem  $(\text{CuI})_2$ -Vierring zwei  $\text{Cu}_2\text{IP}_2$ -Fünfringe ausgebildet. Zudem werden die Cu-Atome des Vierrings von jeweils einem Acetonitrilliganden koordiniert, so dass sich die Cu-Atome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befinden. Die isolierten P-Atome der Phospholylliganden koordinieren jeweils an ein Cu-Atom, welches sich wiederum in einem  $(\text{CuI})_2$ -Vierring befindet. Dieses Cu-Atom besitzt nur eine trigonale Umgebung, da aus sterischen Gründen die Koordination zusätzlicher Acetonitrilliganden nicht möglich ist. Da in **7** alle drei Phosphoratome der Triphosphaferrocene an Cu-Atome koordinieren entsteht ein zweidimensional verzweigtes Netzwerk und damit stellt **7** ein weiteres Beispiel für die Koordination aller drei P-Atome des Triphosphaferrocens dar. Die P–P-Bindungslängen von 2.094(5) bzw. 2.091(5) Å liegen zwischen denen in **5** (2.077(1) bis 2.095(1) Å) und **6** (2.098(1) bis 2.100(1) Å), die Cu–P-Atomabstände bei **7** mit Werten zwischen 2.197(3) und 2.248(3) Å sind etwas verlängert im Vergleich zu denen in **5** (2.168(1)–2.188(1) Å) bzw. **6** (2.188(1)–2.209(1) Å). Die Cu–I–Cu-Bindungswinkel betragen zwischen  $60.93(5)^\circ$  ( $\text{Cu}(5)\text{--I}(6)\text{--Cu}(6')$ ) und  $120.08(6)^\circ$  ( $\text{Cu}(2)\text{--I}(1)\text{--Cu}(5)$ ). Die Phospholylliganden in **7** sind annähernd planar, so beträgt beispielsweise der Abstand von P(1) zur besten Ebene durch die Atome P(2)–C(1)–P(3)–C(2) nur 0.034(3) Å und der Abstand von P(5) zur besten Ebene durch die Atome P(4)–C(24)–P(6)–C(23) nur 0.018(3) Å. Damit ist die Abweichung von der Planarität geringer als bei **5** (Abstand von P(4) zur besten Ebene durch P(3)–C(12)–C(12')–P(3') 0.0499 Å) und **6**.

### 3.2.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ mit Cu(I)-Halogeniden

Überschichtet man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  in Toluol vorsichtig mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , so zeigt sich an der Phasengrenze keine Farbveränderung. Nach vollständiger Diffusion erhält man im Falle von  $\text{CuCl}$  eine rot gefärbte Lösung, aus der nach Filtration und Einengen im Laufe von wenigen Wochen rote, quaderförmige Kristalle von  $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]\{\text{Cu}_7(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})\}\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})\}]_2$  (**8**) (Gleichung (17)) in sehr guten Ausbeuten von bis zu 96 % entstehen. Die Mutterlauge wird dabei fast vollständig entfärbt. Im Falle von  $\text{CuBr}$  erhält man eine rot gefärbte Lösung, aus der nach Filtration und Einengen im Laufe von wenigen Wochen rote, quaderförmige Kristalle von **9** entstehen. Verbindung **9** konnte allerdings röntgenographisch aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht charakterisiert werden. Im Falle von  $\text{CuI}$  konnten keine Kristalle erhalten werden.

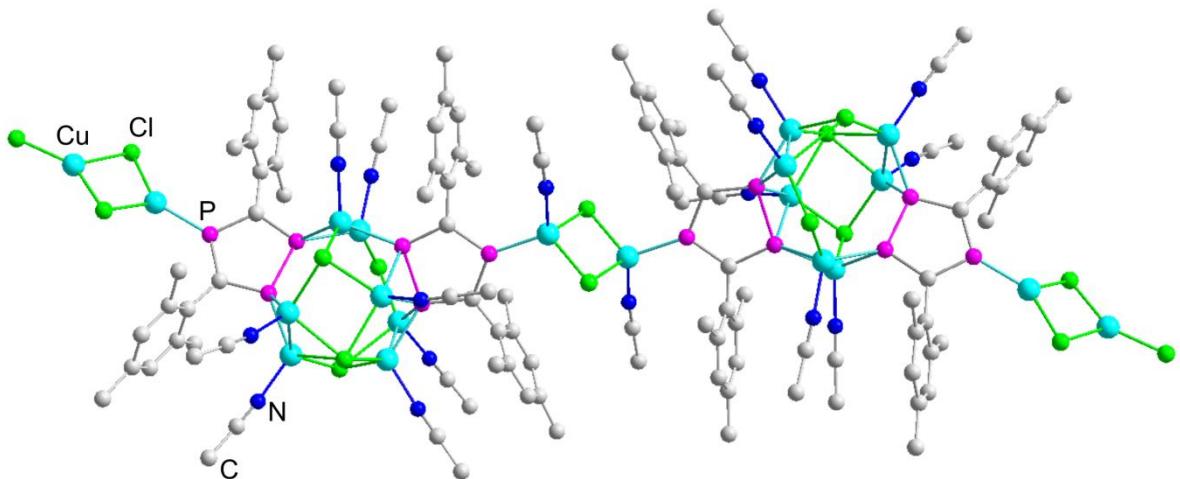


Im EI-Massenspektrum der Mutterlaugen von **8** und **9** lässt sich das Edukt  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  mit relativ geringer Intensität nachweisen. Der Basispeak bei  $m/z = 326$  entspricht  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ . Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **8**, da in der erhaltenen Molekülstruktur im Kristall nur noch der Phospholyl ligand ohne das  $[\text{FeCp}^*]$ -Fragment enthalten ist. Bei der Reaktion wird das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ -Fragment aus dem eingesetzten  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  abgespalten. Mit den überschüssigen Chloridionen könnte sich das Zwischenprodukt  $[\text{Cp}^*\text{FeCl}]_2$  bilden, welches in  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$  und  $[\text{FeCl}_2]$  zerfällt. Das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$  lässt sich auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der

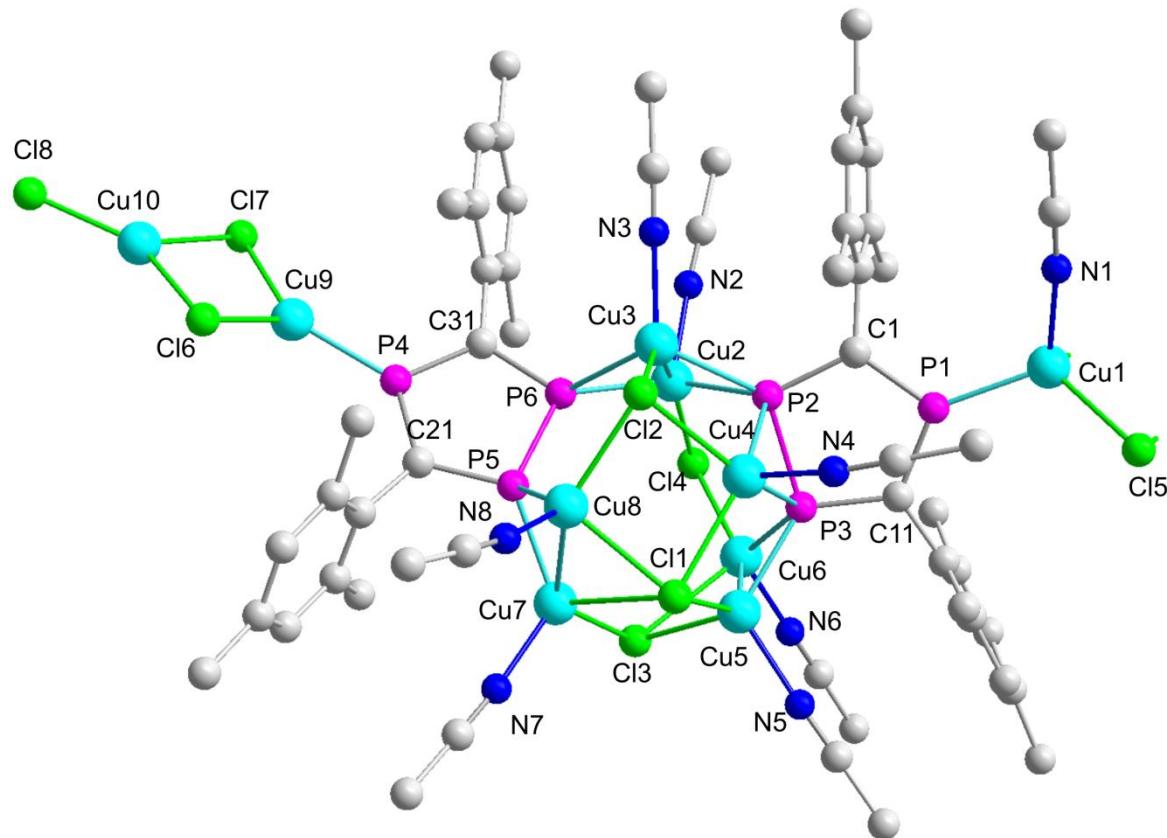
Mutterlauge von **8** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.72$  ppm nachweisen. Weiterhin sind in den ESI-Massenspektren die Signale für kleinere Fragmente von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ , welche an  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) koordinieren zu sehen. Die Mutterlauge wurde am Vakuum eingeengt und der schlecht lösliche Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw  $\text{THF-d}_8$  aufgenommen. Bei den erhaltenen NMR-Spektren sieht man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Phosphorresonanz, was auf die starke Verdünnung der NMR-Lösung zurückgeführt werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann man das Singulett bei  $\delta = 1.72$  ppm dem entstandenen  $[\text{FeCp}^*_2]$  zuordnen. Die erhaltenen Kristalle von **8** und **9** sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln äußerst schlecht löslich, weshalb kein aussagekräftiges NMR-Spektrum in Lösung aufgenommen werden konnte.

### 3.2.2.1 Die Molekülstruktur von $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]\{\text{Cu}_7(\mu_4\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Cl})\}\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cl}\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})\}]_2$ (8)

Aus Toluol/Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **8** in Form roter Quader. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Die Wiederholeinheit der dimeren Verbindung **8** ist in Abbildung 21 gezeigt.



**Abbildung 20:** Molekülstruktur von **8** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.



**Abbildung 21:** Wiederholeinheit von **8**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(5)–P(6) 2.098(2), P(2)–P(3) 2.107(2), Cu(1)–P(1) 2.173(2), Cu(2)–P(2) 2.406(2), Cu(2)–P(6) 2.292(1), Cu(3)–P(2) 2.316(1), Cu(3)–P(6) 2.377(1), Cu(4)–P(2) 2.419(1), Cu(7)–Cl(3) 2.303(1), Cu(7)–Cl(1) 2.840(1), Cu(8)–Cl(1) 2.447(1), Cu(2)–Cu(3) 2.546(1), Cu(5)–Cu(6) 2.565(1), Cu(7)–Cu(8) 2.617(1), P(3)–Cu(4)–P(2) 50.68(1), Cu(1)–Cl(5)–Cu(1) 75.12(1), P(6)–Cu(3)–P(2) 106.69(1).

Bei Verbindung **8** handelt es sich um ein Dimer, welches aus zwei  $\text{Cu}_9\text{Cl}_7[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]_2$ -Einheiten besteht, die über einen  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)$ -Vierring miteinander verknüpft werden. Von dem eingesetzten Triphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  wird bei der Reaktion das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Fragment abgespalten und der negativ geladene Phospholylligand koordiniert über seine drei Phosphoratome an Cu-Atome. Zentrales Strukturelement von **8** ist der  $(\text{Cu}_7\text{Cl}_4)$ -Kern, an den zwei  $[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]^-$ -Liganden über die benachbarten P-Atome koordinieren. Daraus ergibt sich ein aus 15 anorganischen Gerüstatomen (Cu, Cl und P) bestehender Käfig. Dieser wird aus Ringen unterschiedlicher Größe aufgebaut: 7 Dreiringe (davon 4-mal ein  $\text{PCu}_2$ -Ring, 2-mal ein  $\text{Cu}_2\text{Cl}$ -Ring und ein  $\text{P}_2\text{Cu}$ -Ring), 4 Vierringe (davon 2-mal ein  $\text{PCu}_2\text{Cl}$ -Ring und 2-mal ein  $\text{Cl}_2\text{Cu}_2$ -Ring), 2 Fünfringe (2-mal ein  $\text{P}_2\text{Cu}_2\text{Cl}$ -Ring) sowie ein Siebenring (bestehend aus

2 P-, 3 Cu- und 2 Cl-Atomen). Ein Käfig dieser Art konnte bisher noch nicht beschrieben werden. Weiterhin treten in diesem Käfig Cu–Cu-Wechselwirkungen auf. Man beobachtet drei Cu–Cu-Abstände, welche mit 2.546(1)–2.617(1) Å kürzer sind als die Summe (2.80 Å<sup>[61]</sup>) der van-der-Waals-Radien von Kupfer. In der Molekülstruktur von **8** trägt jedes Kupferatom einen zusätzlichen Acetonitrilliganden. Einer der beiden Phospholylliganden der Cu<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Einheit koordiniert über sein isoliertes Phosphoratom an ein Cu-Atom eines weiteren Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Vierrings. Das zweite Cu-Atom dieses Vierrings trägt noch einen endständigen Cl-Liganden. Der andere Phospholylligand koordiniert ebenfalls über sein isoliertes Phosphoratom an das Cu-Atom des die beiden Einheiten verknüpfenden (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)-Vierrings. Die Kupferatome tragen zusätzlich noch jeweils einen Acetonitrilliganden. Im Zentrum des Vierringes befindet sich ein Inversionszentrum, weshalb er die Verknüpfungsstelle der zwei Cu<sub>9</sub>Cl<sub>7</sub>[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Einheiten darstellt. Insgesamt liegen in Verbindung **8** 20 Cu(I)-Ionen, 16 Chloridionen sowie 4 [P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Phospholylliganden vor, womit die Ladungsbilanz ausgeglichen ist. Die Bindungslängen im Phospholylliganden in **8** sind kürzer als im komplexgebundenen Phospholylliganden in [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)] (**1**). Beträgt der P–P-Abstand in **1** 2.118(1) Å, so beträgt der P–P-Abstand in **8** noch 2.107(1) bzw. 2.098(1) Å. Der längste P–C-Abstand in **1** beträgt 1.777(1) Å, der längste P–C-Abstand im Phospholylliganden von **8** nur noch 1.745(1) Å. Der kürzeste P–C-Abstand in **1** liegt bei 1.769(1) Å, in **8** bei 1.725(1) Å. Die Cu–P-Bindungslängen zwischen Cu(1)–P(1) (2.173(1) Å) und Cu(9)–P(4) (2.153(1) Å) liegen im normalen Bereich für Cu–P- $\sigma$ -Koordinationen (vgl. **7**: 2.197(3)–2.248(3) Å; **5**: 2.168(1)–2.188(1) Å; **6**: 2.188(1)–2.208(1) Å). Deutlich längere Cu–P-Bindungslängen findet man bei den  $\pi$ -Koordinationen zwischen Cu(4)–P(2) (2.419(1) Å) und Cu(4)–P(3) (2.501(1) Å). Der Phospholylligand in **8** ist annähernd planar (so beträgt der Abstand von P(2) zur besten Ebene durch C(1)–P(1)–C(11)–P(3) nur 0.006 Å in **8**). Die Mesitylreste von **8** sind gegenüber der Ebene des Phospholylliganden um 89.1° bzw. 79.9° (bei Ebene durch P(1)–P(2)–P(3)) und um 82.6° bzw. 72.6° (bei Ebene durch P(4)–P(5)–P(6)) verdreht. Im unkoordinierten Edukt [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)] (**1**) ist die Verdrehung mit 40.8° bzw. 46.5° deutlich geringer.

### 3.2.2.2 Angaben zur Kristallstrukturanalyse von (9)

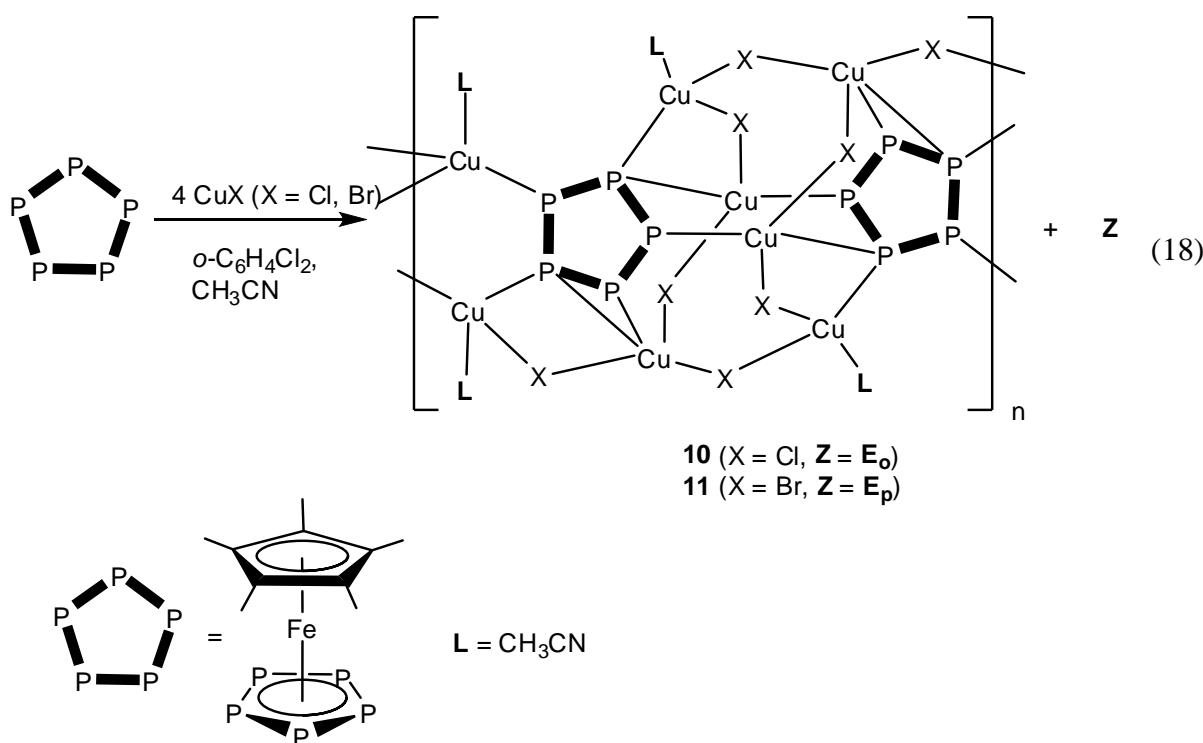
Aus Toluol/Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse ungeeignete Kristalle von **9** in Form roter Quader. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte der erhaltene Datensatz nicht verfeinert werden. Die Elementarzelle von **9** ( $a = b = 36.0127(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 52.5763(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 59051(2) \text{ \AA}^3$ ) stimmt nicht mit der von **8** überein, so dass man nicht von der Bildung der zu **8** isostrukturellen, CuBr-haltigen Verbindung ausgehen kann. Dies konnte zum Beispiel bei Verbindungen **5** und **6** oder auch **F<sub>b</sub>** und **F<sub>c</sub>** (vgl. Einleitung) beobachtet werden.

### 3.2.3 Die Reaktion von [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] mit Cu(I)-Halogeniden

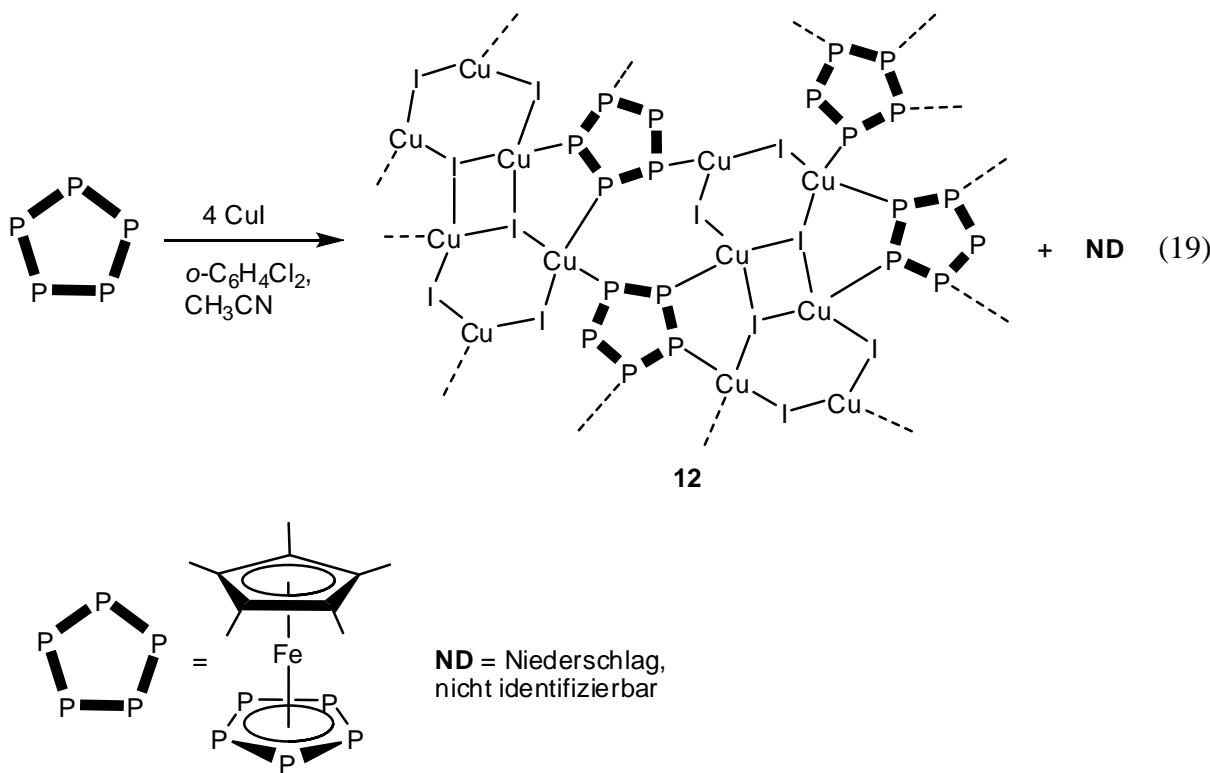
Wie bereits in der Einleitung beschrieben, wurden erstmals in unserem Arbeitskreis Reaktivitätsuntersuchungen des Pentaphosphafrocens gegenüber Cu(I)-Halogeniden durchgeführt. In einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Mischung und einer 1:1-Stöchiometrie der eingesetzten Edukte erhält man ausschließlich die polymeren Verbindungen E<sub>o-q</sub>.<sup>[38]</sup> Im gleichen Lösungsmittelgemisch und einer 1:2 Stöchiometrie der eingesetzten Edukte (Pentaphosphafrocen : CuCl) konnte die erste sphärische Koordinationsverbindung E<sub>r</sub> ( $\left[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5\right]$ ) dargestellt werden.<sup>[39]</sup>

Im Laufe dieser Arbeit konnte nun gezeigt werden, dass die Natur des Reaktionsproduktes der Umsetzungen des Pentaphosphafrocens [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] mit CuX (X = Cl, Br, I) neben der eingesetzten Stöchiometrie auch stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. Durch Variation sowohl der Stöchiometrie der Reaktanden als auch der Lösungsmittelzusammensetzung können sowohl neue polymere, als auch neue sphärische Koordinationsverbindungen dargestellt werden. In diesen Verbindungen konnten ausserdem bisher unbekannte Koordinationsmodi des Pentaphosphafrocens realisiert werden.

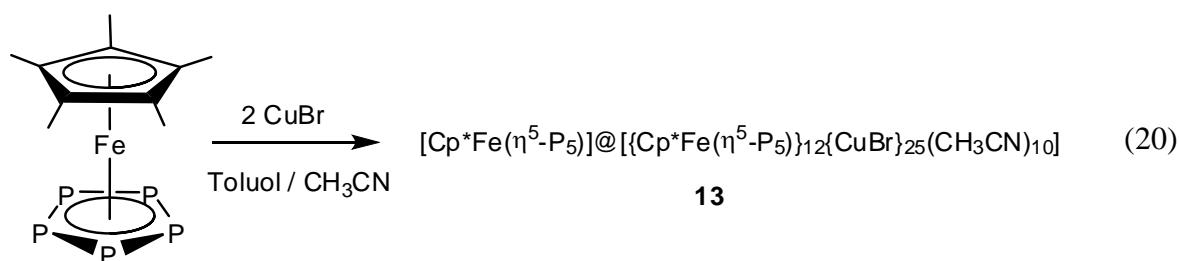
Überschichtet man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in *ortho*-Dichlorbenzol mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , so zeigt sich an der Phasengrenze im Falle von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  eine Farbänderung nach dunkelbraun, bei der Umsetzung mit  $\text{CuI}$  bildet sich orangefarbener Feststoff. Nach vollständiger Diffusion der Reaktionsmischung bilden sich innerhalb von 2 Tagen im Falle der Reaktion mit  $\text{CuCl}$  hellgelbe Plättchen, welche röntgenographisch aufgrund ihrer geringen Streukraft nicht charakterisiert werden konnten. Durch  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen konnten die hellgelben Plättchen als die sphärische Verbindung  $\mathbf{E}_r$  identifiziert werden. Nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen bilden sich neben den hellgelben Platten rote Nadeln von  $[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}]_n$  (**10**), sowie gelb-braune Kristalle des bereits bekannten Polymers  $\mathbf{E}_o$  in Ausbeuten von 73 % (Gleichung (18)). Im Falle der analogen Reaktion mit  $\text{CuBr}$  bilden sich zunächst dunkelbraune Würfel von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$  (**13**). Dabei handelt es sich um die dem ersten  $\text{CuCl}$ -haltigen Nanoball  $\mathbf{E}_r$  analoge  $\text{CuBr}$ -haltige Verbindung (siehe Kapitel 3.2.3.3). Nach weiteren zwei Wochen Reaktionszeit bilden sich analog zu **10** wenige rote Nadeln von  $[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Br})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}]_n$  (**11**), sowie gelb-grüne Kristalle der polymeren Verbindung  $\mathbf{E}_p$  (Gleichung (18)).



Im Falle von CuI bilden sich nach drei Tagen trotz des ausgefallenen Pulvers kleine, orangefarbene Platten von  $\left[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}\right]_n$  (**12**) in guten Ausbeuten von 53 % (Gleichung (19)).



Die Bildung einer sphärischen Verbindung, bestehend aus  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und CuI, analog zu **E<sub>r</sub>** bzw. **13** konnte nicht beobachtet werden. **13** kann aus einem Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Lösungsmittelgemisch gezielt dargestellt werden (Gleichung (20)).



Bei den in den Gleichungen (18) - (20) beschriebenen Reaktionen wird die Mutterlauge nicht vollständig entfärbt, allerdings war die Aufnahme von NMR-Spektren der Mutterlauge aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht erfolgreich. Engt man die Mutterlauge ein, um die Konzentration zu erhöhen, so kommt es zur Niederschlagsbildung. Dieser Niederschlag wie auch der Rückstand beim Einengen der Mutterlauge bis zur Trockene sind unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Mutterlaugen konnten massenspektrometrisch untersucht werden. Dabei beobachtet man im ESI-Massenspektrum der Mutterlauge von **10** nur wenige Peaks. Bei  $m/z = 450.3$  den Peak für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  und bei

$m/z = 326.1$  den Peak für  $[\text{Cp}^*{}_2\text{Fe}]^+$ . Möglicherweise wird auch bei dieser Reaktion teilweise der Phospholylligand abgespalten, wie es schon bei der Bildung von **8** beobachtet wurde. Den analogen Peak findet man auch im ESI-Massenspektrum von **12**. Im Anionenspektrum der Mutterlauge von **10** beobachtet man zahlreiche Peaks für verschiedene CuCl-Spezies, zum Beispiel bei  $m/z = 630.5$  den Peak für  $[\text{Cu}_6\text{Cl}_7]^-$ , bei  $m/z = 530.5$  den Peak für  $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6]^-$  oder bei  $m/z = 430.6$  den Peak für  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5]^-$ . Im EI-Massenspektrum von **11** sieht man noch unumgesetztes Edukt bei  $m/z = 345.8$ , sowie den Peak für  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_3]^+$  bei  $m/z = 283.9$ . Im ESI-Massenspektrum von **12** kann neben dem Peak bei  $m/z = 326.1$  ( $[\text{Cp}^*{}_2\text{Fe}]^+$ ) der Peak bei  $m/z = 449.9$  dem  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  zugeordnet werden. Bei  $m/z = 754.8$  sieht man den Peak für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2\text{Cu}]^+$  und bei  $m/z = 944.7$  den Peak für  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ . Im Anionenspektrum der Mutterlauge von **12** beobachtet man den Peak für  $[\text{CuI}_2]^-$  bei  $m/z = 316.7$ .

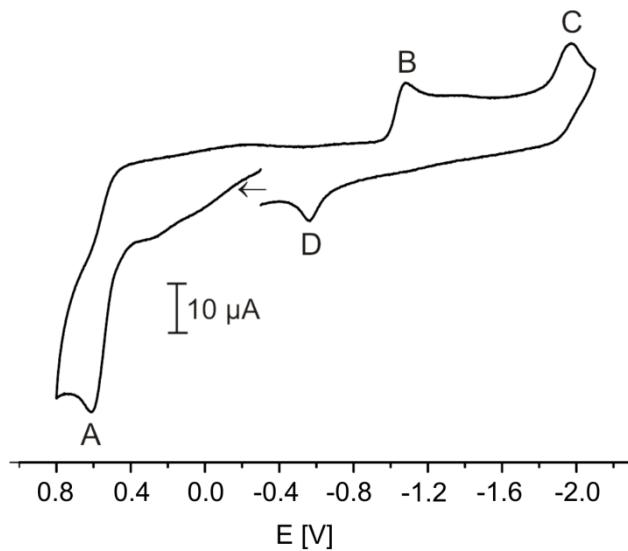
Aufgrund der Unlöslichkeit der polymeren Verbindungen **10–12** wurden für **10** und **12** Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Für **11** ist dies aufgrund der geringen Mengen, in der die Verbindung isoliert werden kann, nicht möglich. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der isolierten Kristalle von **10** und **E<sub>o</sub>** (welches aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht abgetrennt werden konnte) zeigt drei breite, überlagerte Signale mit Signalschwerpunkten bei  $\delta = 130$ , 115 und 79 ppm (Abbildung A 5 im Anhang). Im Referenzspektrum des reinen Polymers **E<sub>o</sub>** findet man die Phosphorresonanzen bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 135$ , 108 und 75 ppm. Damit ist das Spektrum der Mischung von **10** und **E<sub>o</sub>** dem Spektrum von reinem **E<sub>o</sub>** sehr ähnlich, wobei die Signale von **10** von den Signalen von **E<sub>o</sub>** überlagert werden. Eine Abtrennung von **10** und **E<sub>o</sub>** ist aufgrund der Unlöslichkeit beider Verbindungen nur manuell, mit geringem Erfolg, unter dem Mikroskop möglich, weshalb die Aufnahme eines  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums von analysenreinem **10** nicht möglich war.

Dagegen sieht man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **12** die Überlagerung von 4 Quartetts für die 4 an Cu-Atome koordinierenden P-Atome. Die Signalschwerpunkte der Quartetts liegen bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 133$ , 112, 104 und 52 ppm (Abbildung A 6 im Anhang). Aufgrund der schlechten Auflösung ist die Identifizierung von Kopplungskonstanten nicht möglich. Bei  $\delta = 75$  ppm beobachtet man ein Singulett für das nicht koordinierende P-Atom in **12**.

Im Gegensatz zu **10**, **11** und **12** handelt es sich bei **13** um eine lösliche, sphärische Koordinationsverbindung, bestehend aus einer Hülle von 12 Pentaphosphaferrocenmolekülen, 25 CuBr-Einheiten und 10 CH<sub>3</sub>CN-Liganden. Innerhalb dieser Hülle befindet sich ein eingeschlossenes Pentaphosphaferrocenmolekül. Der Nachweis des gesamten sphärischen

Moleküls im Massenspektrum war bisher aufgrund der hohen molaren Masse von 8488.4 g/mol nicht möglich. Im ESI-Massenspektrum von **13** sieht man Pentaphosphaferrocen- und CuBr-haltige Fragmente. Bei  $m/z = 593.7$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))\text{Cu}_2\text{Br}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , bei  $m/z = 696.5$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ , bei  $m/z = 737.5$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))\text{Cu}_3\text{Br}_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , bei  $m/z = 754.7$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_2\text{Cu}]^+$ , bei  $m/z = 898.6$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$  sowie bei  $m/z = 1042.5$  den Peak für  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ . Bei  $m/z = 326.1$  tritt auch hier der Peak für das  $[\text{FeCp}^*_2]^+$ -Fragment auf, wie es schon bei **8** und **10** beobachtet wurde. Im Anionenteil des ESI-Massenspektrums sieht man verschiedene CuBr-Fragmente:  $m/z = 222.7$  ( $[\text{CuBr}_2]^-$ ), 366.5 ( $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ ), 510.4 ( $[\text{Cu}_3\text{Br}_4]^-$ ) und 654.3 ( $[\text{Cu}_4\text{Br}_5]^-$ ). Die Kristalle von **13** sind in Mischungen aus  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  mäßig löslich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** beobachtet man das Singulett für die Protonen des  $\text{Cp}^*$ -Rests bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.21$  ppm. Bei  $\delta = 2.23$  ppm sieht man das Singulett für die Protonen des  $\text{Cp}^*$ -Rests des eingeschlossenen Pentaphosphaferrocens. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 67$  ppm ein breites Singulett für die Phosphoratome von **13**. Bei  $\delta = 149.9$  ppm beobachtet man das Signal für die Phosphoratome des eingeschlossenen Pentaphosphaferrocens. Das Signal für freies  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  beobachtet man bei  $\delta = 152.8$  ppm im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.<sup>[8]</sup> Damit tritt durch die Umhüllung eine Verschiebung des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Signals zu höherem Feld auf. Dies kann durch Übertragung von Elektronendichte von der anorganischen Hülle auf das eingeschlossene  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  erklärt werden. Im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **13** sieht man ein sehr breites Signal bei  $\delta = 74$  ppm (Abbildung A 7 im Anhang).

Cyclovoltammetrische Messungen an **13** zeigen das Vorliegen dreier Redoxwellen innerhalb des Lösungsmittelfensters ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  : 3/1) (Abbildung 22).

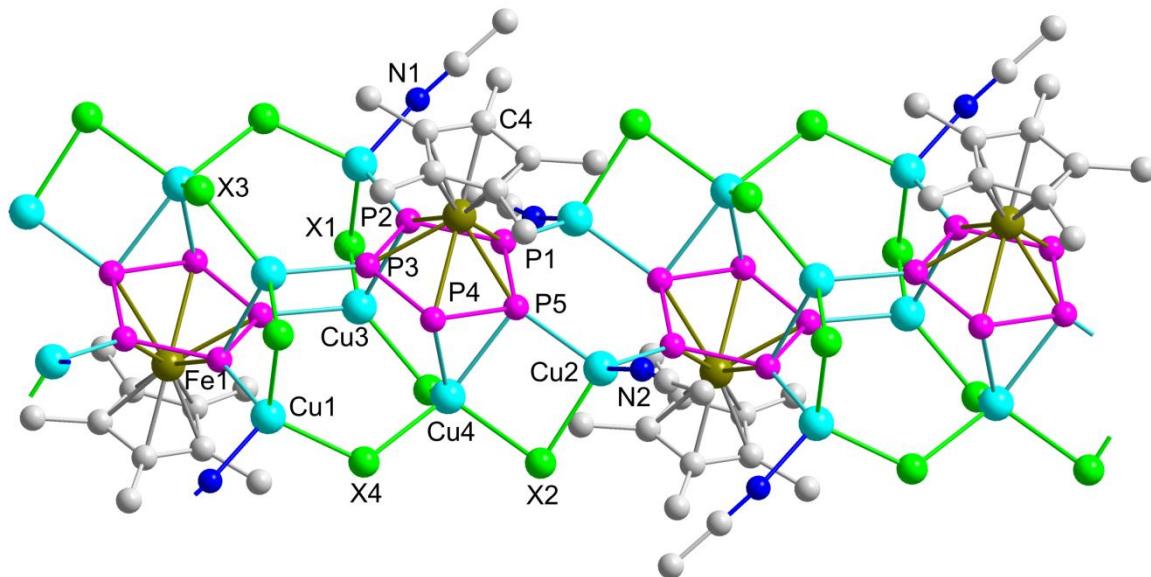


**Abbildung 22:** CV von **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$  (3/1) bei Raumtemperatur,  $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ .

Dabei handelt es sich um eine irreversible Mehrelektronen-Oxidation bei 0.58 V, sowie zwei Reduktionspeaks bei -1.05 und -1.95 V. Bei -0.54 V beobachtet man die Reoxidation der ersten Reduktion. Bei den Redoxreaktionen sind ca. 12 Elektronen beteiligt, wobei spektroelektrochemische Untersuchungen zeigen, dass zu keinem Zeitpunkt eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies vorliegt. DFT-Rechnungen (durchgeführt von Dr. Marek Sierka, Humboldt Universität zu Berlin) bestätigen, dass die Elektronen an den  $\text{Cp}^*$ - oder Halogenidliganden bzw. am zentralen Eisenatom aufgenommen bzw. abgegeben werden und nicht an den Cu-Atomen. Nähere Informationen können der entsprechenden Veröffentlichung entnommen werden.<sup>[59]</sup>

### 3.2.3.1 Die Molekülstrukturen von $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_3$ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}_n$ (10) und $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Br})]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}_n$ (11)

Aus *ortho*-Dichlorbenzol/Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur aus der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  mit CuCl für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **10** in Form roter Nadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aus der analogen Umsetzung mit CuBr erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11** in Form roter Nadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Molekülstrukturen der isostrukturellen Verbindungen **10** und **11** ist in Abbildung 23 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

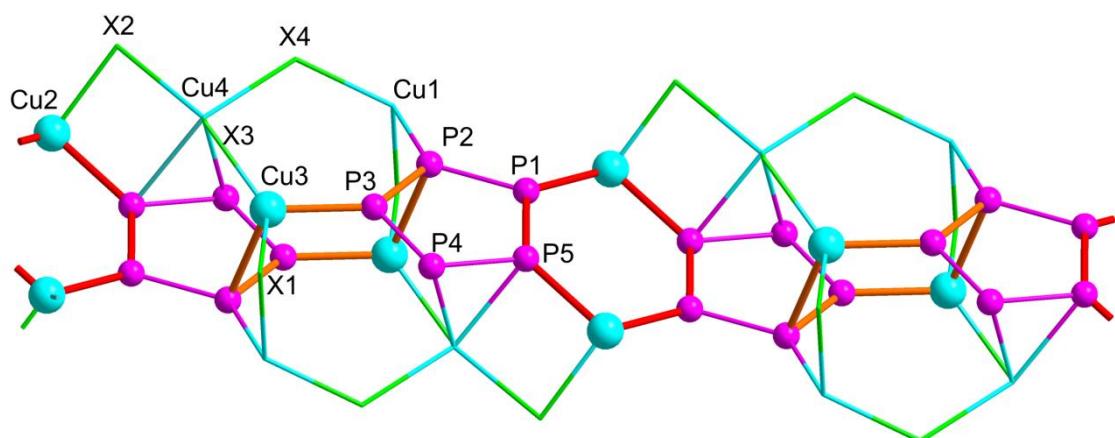


**Abbildung 23:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **10** ( $X = \text{Cl}$ ) und **11** ( $X = \text{Br}$ ) im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ] von Verbindung **10** und **11** im Vergleich.

	<b>10</b>	<b>11</b>
P(1)–P(5)	2.107(4)	2.103(4)
P(1)–P(2)	2.120(4)	2.120(6)
P(2)–P(3)	2.115(4)	2.118(5)
P(3)–P(4)	2.130(4)	2.137(5)
P(4)–P(5)	2.154(4)	2.161(5)
Cu(1)–P(2)	2.253(3)	2.243(4)
Cu(4)–P(4)	2.327(3)	2.335(3)
Cu(4)–P(5)	2.466(3)	2.484(3)
P(5)–Cu(4)–P(4)	53.31(10)	53.19(13)
P(3)–Cu(3)–P(2)	105.18(12)	108.64(14)
P(1)–Cu(2)–P(5)	107.29(12)	109.15(13)

Die eindimensional verdrehten Polymere **10** und **11** werden aus je zwei *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der Pentaphosphaferrrocene aufgebaut, welche über zwei Kupferatome miteinander verknüpft sind. Der entstehende sechsgliedrige Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ring (P(1), P(5), Cu(2)) beinhaltet ein Inversionszentrum und ist planar aufgebaut. Die P<sub>5</sub>-Cu<sub>2</sub>-P<sub>5</sub> Einheit selbst ist annähernd eben (die Torsionswinkel betragen 175.9(7) $^\circ$  bzw. 160.1(8) $^\circ$ ). Diese zentralen P<sub>5</sub>-Cu<sub>2</sub>-P<sub>5</sub> Einheiten sind wiederum zueinander über sechsgliedrige Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ringe (P(2), P(3), Cu(3)) verknüpft, welche in Sesselkonformation vorliegen (vgl. Abbildung 24). Dieses sowohl Phosphor- als auch Kupferatome enthaltende Polymerrückgrat wird von unterschiedlichen Kupferhalogenidfragmenten koordiniert, so dass verschiedene Arten von Ringen gebildet werden. Die Ringgröße variiert dabei zwischen drei und sieben Ringatomen. Der über alle 5 P-Atome koordinierende *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand zeigt sehr ungewöhnliche Koordinationsmodi. Zwei P-Atome zeigen eine  $\eta^1$ -Koordination (P(1), P(3)), ein P-Atom zeigt eine  $\eta^1$ -Koordination in einem  $\pi$ -Koordinationsmodus (P(4)), und zwei P-Atome sind zweifach koordiniert, entweder in einer  $\eta^1$  und  $\pi$  (P(5)) oder in einer  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  (P(2)) Version. Die Kupferatome sind jeweils zwei- bzw. dreifach koordiniert.

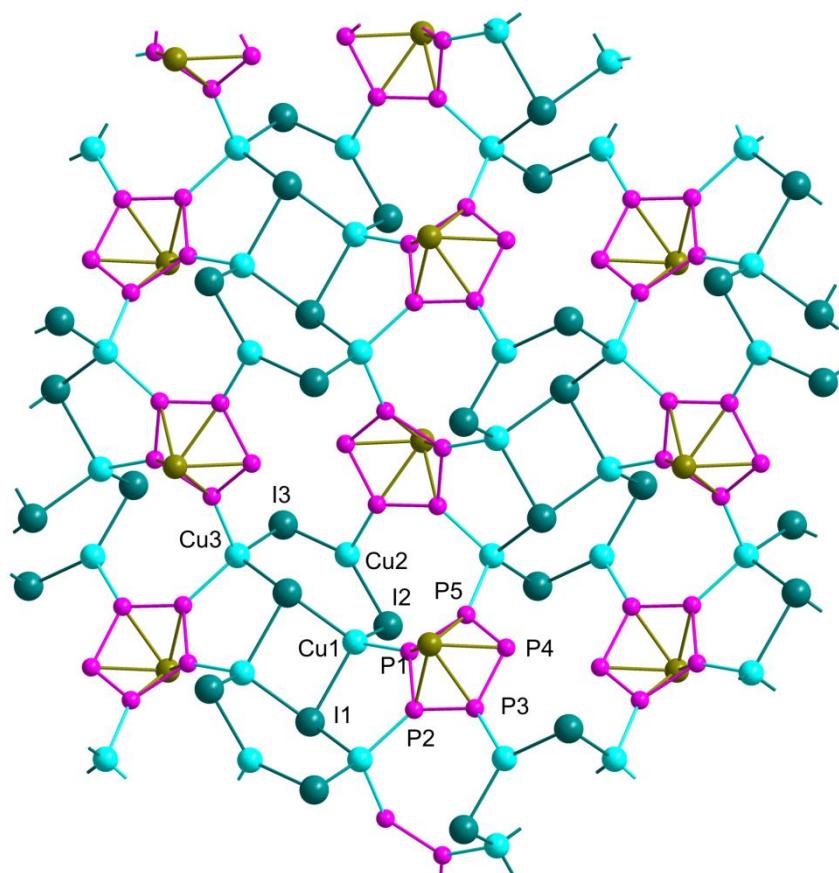


**Abbildung 24:** Das Polymerrückgrat von **10** ( $X = \text{Cl}$ ) und **11** ( $X = \text{Br}$ ). Die  $\text{Cu}_2\text{P}_4$ -Sechsringe in Sesselkonformation sind durch orangefarbene Bindungen, die planaren  $\text{Cu}_2\text{P}_4$ -Sechsringe durch rote Bindungen hervorgehoben. Die Atome, welche an der Bildung der Sechsringe sowie die P-Atome des *cyclo*- $\text{P}_5$ -Liganden sind im *ball-and-stick*-Modell dargestellt, die übrigen im *sticks/wires*-Modell.

Die P–P-Bindungslängen des Pentaphosphaferrocens in **10** (2.107(4)–2.154(4) Å) sind sehr ähnlich zu denen im freien Pentaphosphaferrocen (2.117(4) Å, bestimmt durch Elektronenbeugung<sup>[60]</sup>). Die Cu–Cl-Bindungslängen in **10** liegen zwischen 2.425(3) (Cu(4)–Cl(2)) und 2.247(3) Å (Cu(3)–Cl(3)) und stimmen damit sehr gut mit jenen in **F<sub>b</sub>** (2.336(1)–2.490(1) Å) überein.<sup>[37]</sup> Der längste P–Cu-Atomabstand in **10** befindet sich zwischen Cu(4)–P(5) mit 2.466(3) Å und der kürzeste zwischen Cu(3)–P(3) mit 2.242(3) Å. Damit bewegen sich die Cu–P-Abstände in dem Bereich, der auch schon in **8** (2.153(1)–2.501(1) Å) beobachtet werden konnte. Die starke Bandbreite der Abstände ist in beiden Fällen auf die jeweilige Anwesenheit sowohl von  $\sigma$ - als auch von  $\pi$ -Koordination zurückzuführen. In den polymeren Verbindungen **E<sub>o-q</sub>** treten ausschließlich Cu–P- $\sigma$ -Koordinierungen von 2.272(1)–2.332(3) Å auf. Bei **11** betragen die P–P-Bindungslängen zwischen 2.103(4) und 2.161(5) Å und stimmen damit gut mit denen in **10** und im freien  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  überein. Die Cu–Br-Bindungslängen von 2.365(2) (Br(3)–Cu(3)) bis 2.533(2) Å (Br(2)–Cu(4)) liegen im normalen Bereich. In **F<sub>c</sub>** beobachtet man Werte zwischen 2.458(1)–2.532(1) Å für die Cu–Br-Bindungslängen.<sup>[37]</sup> Bei den Cu–P-Atomabständen in **11** beobachtet man Werte zwischen 2.243(4) (Cu(1)–P(2)) und 2.484(3) Å (Cu(4)–P(5)), was gut mit den Ergebnissen von **10** und **8** übereinstimmt.

### 3.2.3.2 Die Molekülstruktur von $[\{Cu(\mu_3-I)\}\{Cu(\mu-I)\}_2\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-P_5)\}]_n$ (12)

Aus *ortho*-Dichlorbenzol/Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **12** in Form orangefarbener Platten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 25 wiedergegeben.



**Abbildung 25:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **12** im Kristall. Die  $Cp^*$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $P(1)-P(2)$  2.099(7),  $P(2)-P(3)$  2.100(7),  $P(3)-P(4)$  2.105(7),  $P(4)-P(5)$  2.117(7),  $P(5)-P(1)$  2.099(7),  $Cu(1)-I(1)$  2.609(3),  $Cu(2)-I(2)$  2.531(3),  $Cu(3)-P(5)$  2.275(6),  $Cu(2)-P(3)$  2.234(6),  $I(1)-Cu(1)-I(1)$  94.42(10).

Das 2D-Polymer **12** besteht aus Pentaphosphaferrocenmolekülen, welche über  $(\text{Cu}_6\text{I}_6)$ -Einheiten miteinander verknüpft werden. Der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand des Pentaphosphaferrocens zeigt hierbei eine  $\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsform, so dass vier der fünf Phosphoratome des *cyclo*-P<sub>5</sub>-Rings an Kupferatome koordinieren, P(4) dagegen koordiniert nur an das zentrale Eisenatom des Pentaphosphaferrocens. Die verknüpfenden  $(\text{Cu}_6\text{I}_6)$ -Einheiten bestehen aus zwei  $(\text{CuI})_3$  sechsgliedrigen Ringen, welche über zwei Cu–I-Bindungen (Cu(1)–I(1)) verknüpft sind. In der Mitte des so entstandenen  $(\text{Cu}_2\text{I}_2)$  viergliedrigen Ringes befindet sich ein Inversionszentrum. Die einzelnen Schichten des zweidimensionalen Polymers sind durch die FeCp\*-Gruppen voneinander separiert. Zwischen den Schichten findet man fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). Die P–P-Bindungslängen liegen zwischen 2.099(7) und 2.117(7) Å in **12** und sind damit unwesentlich kürzer als jene im freien [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å)<sup>[60]</sup>, in **10** (2.107(4)–2.154(4) Å) und **11** (2.103(4)–2.161(5) Å). Die Cu–P-Bindungslängen in **12** betragen zwischen 2.234(6) und 2.275(6) Å. Damit sind sie etwas kürzer als die Cu–P-Bindungslängen in den Polymeren **E<sub>o-q</sub>** (2.272(1)–2.332(3) Å)<sup>[38]</sup> oder in der sphärischen Verbindung **E<sub>r</sub>** (2.264(5)–2.319(5) Å).<sup>[39]</sup> Die Cu–I-Bindungslängen mit Werten zwischen 2.531(3) Å und 2.680(3) Å sind gut mit den bei **F<sub>d</sub>** (2.611(1)–2.702(1) Å) und **F<sub>e</sub>** (2.564(1)–2.796(1) Å) gefundenen Werten vergleichbar.<sup>[37]</sup> Lediglich die Bindung zwischen Cu(1) und I(1`), welche die beiden Cu<sub>3</sub>I<sub>3</sub>-Sechsringe miteinander verknüpft, ist mit 2.832(3) Å deutlich verlängert. Die Cu-Atome Cu(1) und Cu(3) werden von jeweils vier Atomen pseudo-tetraedrisch umgeben (Winkel zwischen 94.4(0)° und 113.1(1)° bei Cu(1), 102.4(1)° bis 112.4(1)° bei Cu(3)). Cu(2) hingegen wird annähernd trigonal-planar von 2 Iod- und einem Phosphoratom umgeben. Dabei beträgt der Abstand des Cu-Atoms von der idealen Ebene aus den zwei Iod- und dem P-Atom 0.171(3) Å.

### 3.2.3.3 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ (13)

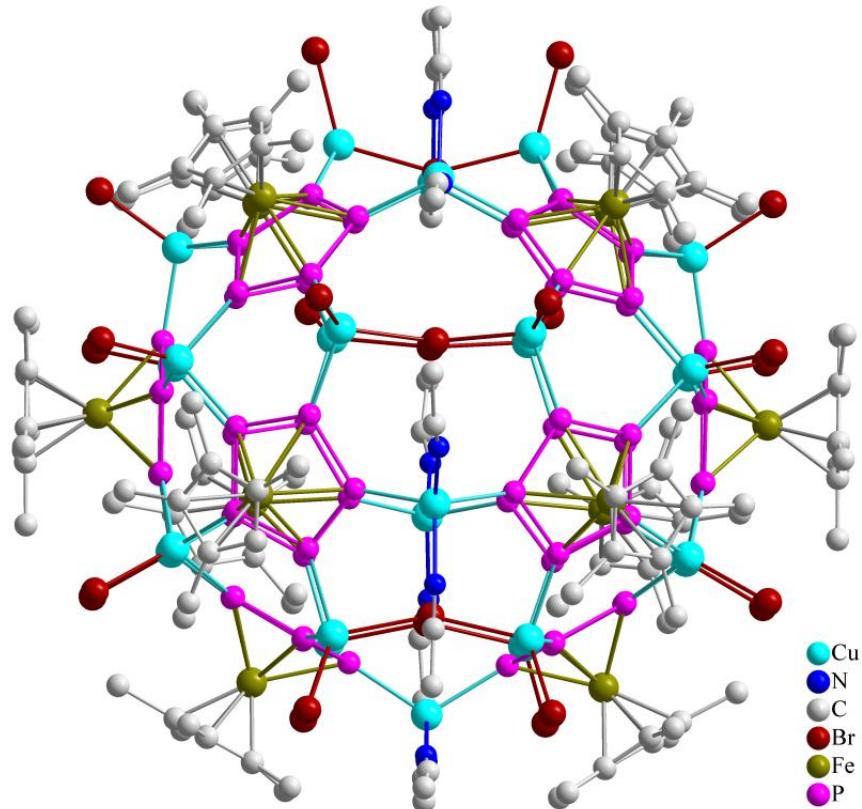
Aus *ortho*-Dichlorbenzol/Acetonitril bzw. Toluol/CH<sub>3</sub>CN erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **13** in Form brauner Platten bzw. Blöcke. Die Verbindung kristallisiert aus *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> in den orthorhombischen Raumgruppen *Pbca* (8 Formeleinheiten pro Elementarzelle) oder *Pbcm* (4 Formeleinheiten pro Elementarzelle) oder aus Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmc2*<sub>1</sub> (4 Formeleinheiten pro Elementarzelle). Der molekulare Aufbau von **13** ist für alle Raumgruppen identisch, allerdings treten Abweichungen in der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter auf.

Dies führt zu Unterschieden in der räumlichen Packung der sphärischen Moleküle, weshalb **13** in 4 verschiedenen Elementarzellen gefunden wurde (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Kristalldaten für **13a-d**.

Verbindung	<b>13a</b>	<b>13b</b>	<b>13c</b>	<b>13d</b>
Chemische Formel	<b>13•2.9C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>•3.9CH<sub>3</sub>CN</b>	<b>13•2.1C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN</b>	<b>13•10.4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•0.8CH<sub>3</sub>CN</b>	<b>13•5C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•17.7CH<sub>3</sub>CN</b>
Kristall-dimensionen (mm)	$0.24 \times 0.10 \times 0.04$	$0.23 \times 0.07 \times 0.01$	$0.53 \times 0.27 \times 0.19$	$0.18 \times 0.09 \times 0.09$
Kristallsystem Raumgruppe	orthorhombisch <i>Pbca</i>	orthorhombisch <i>Pbcm</i>	orthorhombisch <i>Cmc2</i> <sub>1</sub>	orthorhombisch <i>Cmc2</i> <sub>1</sub>
<i>a</i> , (Å)	43.3761(3)	21.8589(4)	30.0594(5)	30.4216(12)
<i>b</i> , (Å)	37.4044(3)	43.5133(6)	32.8132(7)	32.3117(6)
<i>c</i> , (Å)	43.8227(4)	41.0575(5)	39.4748(11)	38.6516(6)
$\alpha$ , °	90	90	90	90
$\beta$ , °	90	90	90	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	71100.5(10)	39052.0(10)	38935.8(15)	37993.5(18)
<i>Z</i>	8	4	4	4
Farbe und Kristallform	braune Platten	dunkelbraune Stäbchen	braune Blöcke	braune Blöcke

**13a-d** unterscheiden sich etwas in den Bindungslängen und –winkeln. Die Molekülstruktur von **13a** ist stellvertretend für **13a-d** in Abbildung 26 wiedergegeben,



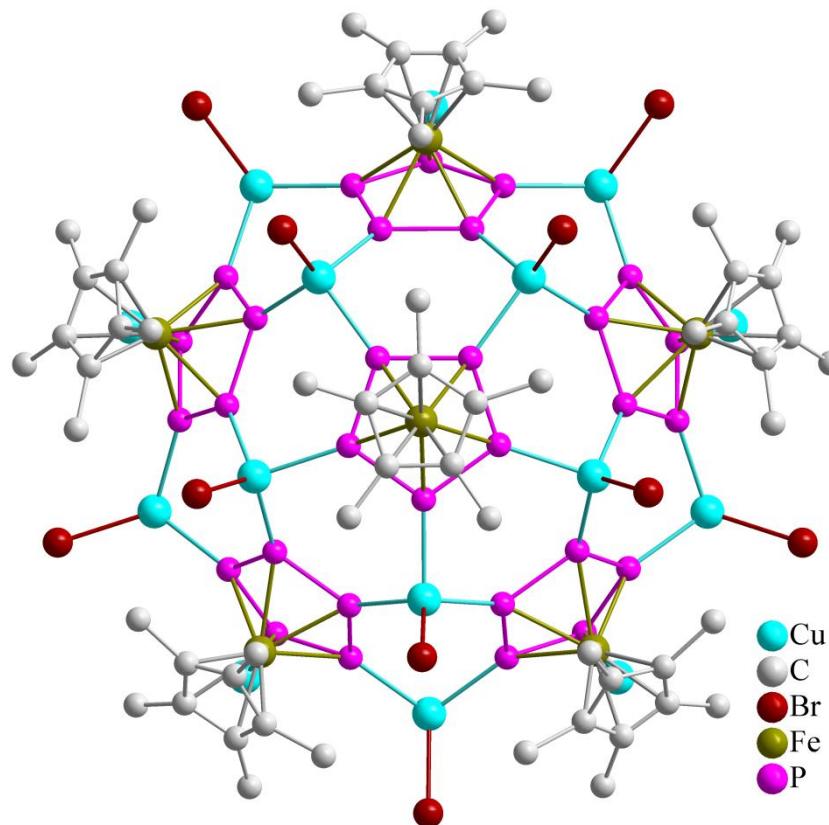
**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **13** im Kristall. Die Wasserstoffatome und das eingeschlossene Pentaphosphapherrocen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Tabelle 4 vergleicht die Bindungslängen und -winkel der verschiedenen bekannten Kristallstrukturen von **13**.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (min-max, [Å]) und -winkel [°] in **13a-d**.

Verbindung	<b>13a</b>	<b>13b</b>	<b>13c</b>	<b>13d</b>
Cu–P	2.274(11)– 2.328(10)	2.263(8)– 2.331(13)	2.280(5)– 2.316(7)	2.283(3)– 2.353(2)
	2.448(5)– 2.478(6)	2.331(7)– 2.366(5)	2.334(4)– 2.454(5)	2.341(2)– 2.470(2)
Cu–Br <sub>term</sub>	2.327(6)– 2.472(7)	2.436(7)– 2.476(5)	2.466(4)– 2.477(4)	2.453(2)– 2.474(2)
	1.93(4)– 2.06(4)	1.96(2)– 2.10(2)	1.96(3)– 2.044(19)	1.974(11)– 1.988(10)
Cu–N <sub>MeCN</sub>	2.063(14)– 2.129(12)	2.085(10)– 2.159(9)	2.078(7)– 2.125(8)	2.090(4)– 2.120(4)
	97.9(3)– 116.0(3)	97.7(4)– 119.3(3)	97.4(3)– 115.2(2)	97.82(12)– 114.77(18)
P–P	142.0(3)– 150.16(19)	141.8(2)– 151.8(2)	148.81(15)– 152.77(16)	149.68(8)– 151.61(12)
Cu–Br <sub>verbrückend</sub>				
Cu				

Bei **13** handelt es sich um ein sphärisches Molekül, bestehend aus 12 Pentaphosphaferrocenmolekülen, 25 CuBr-Einheiten und 10 CH<sub>3</sub>CN-Liganden. Jedes Phosphaferrocen weist einen 1,2,3,4,5-Koordinationsmodus auf. Den Aufbau von **13** kann man sich aus dem Zusammenschluss zweier Halbschalen aus jeweils 6 [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)]- und 10 [CuBr]-Einheiten erklären (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Halbschale von **13**.

Dabei baut sich eine Halbschale aus einem zentralen Pentaphosphaferrocen auf, dessen 5 P-Atome des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden jeweils an ein CuBr-Fragment koordinieren. Die Cu-Atome werden von zwei weiteren P-Atomen zweier unterschiedlicher Pentaphosphaferrocene koordiniert, so dass jedes Cu-Atom von drei Pentaphosphaferrocenen umgeben ist und sich ein Koordinationsmotiv von 5 Pentaphosphaferrocenen und 5 CuBr-Einheiten um das zentrale Pentaphosphaferrocen ergibt. Zur Vervollständigung der Halbschale wird jeweils ein weiteres CuBr-Fragment von jeweils zwei P-Atomen benachbarter Pentaphosphaferrocene des Rings koordiniert. Das so aufgebaute [{CuBr}<sub>10</sub>{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)<sub>6</sub>}-Fragment ist aufgrund der tetraedrischen Koordinationssphäre an den Cu-Atomen schalenartig gebogen und wird zweckmäßig im Folgenden als 40er Halbschale (aufgrund des Aufbaus aus 5\*6 P-Atomen + 10 Cu-Atomen = 40 Gerüstatome) bezeichnet. Im Falle von **13** werden nun zwei dieser 40er Halbschalen über Brücken aus 5 Br<sup>-</sup> (zwischen den endständigen Cu-Atomen) und 5 [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Fragmenten (zwischen den noch unkoordinierenden P-Atomen der Pentaphosphaferrocene) verknüpft. Damit ergibt sich eine sphärische Verbindung mit insgesamt 90 Gerüstatomen, welche im Folgenden auch als CuBr-haltiger, 90er Ball bezeichnet wird. Die äußeren Abmessungen von **13a-d** variieren leicht, wobei man bei der Größenangabe der Verbindungen zwischen dem axialen (vom zentralen

Pentaphosphaferrocen der einen Halbschale zum zentralen Pentaphosphaferrocen der zweiten Halbschale) und dem äquatorialen Durchmesser (entlang der Nahtstelle der zwei 40er Halbschalen) unterscheiden muss. Der äquatoriale Durchmesser ( $D_{\text{äq}}$ ) ist dabei immer etwas kürzer als der entsprechende axiale Durchmesser ( $D_{\text{ax}}$ ). Analog muss man auch beim Innendurchmesser die Unterscheidung zwischen axialem ( $d_{\text{ax}}$ ) und äquatoriale Innendurchmesser ( $d_{\text{äq}}$ ) machen, wobei auch hier  $d_{\text{äq}}$  stets kleiner ist als  $d_{\text{ax}}$ . Die einzelnen Werte für **13a-d** können Tabelle 5 entnommen werden.

**Tabelle 5:** Axiale und äquatoriale Aussen- und Innendurchmesser [ $\text{\AA}$ ] von **13a-d**.

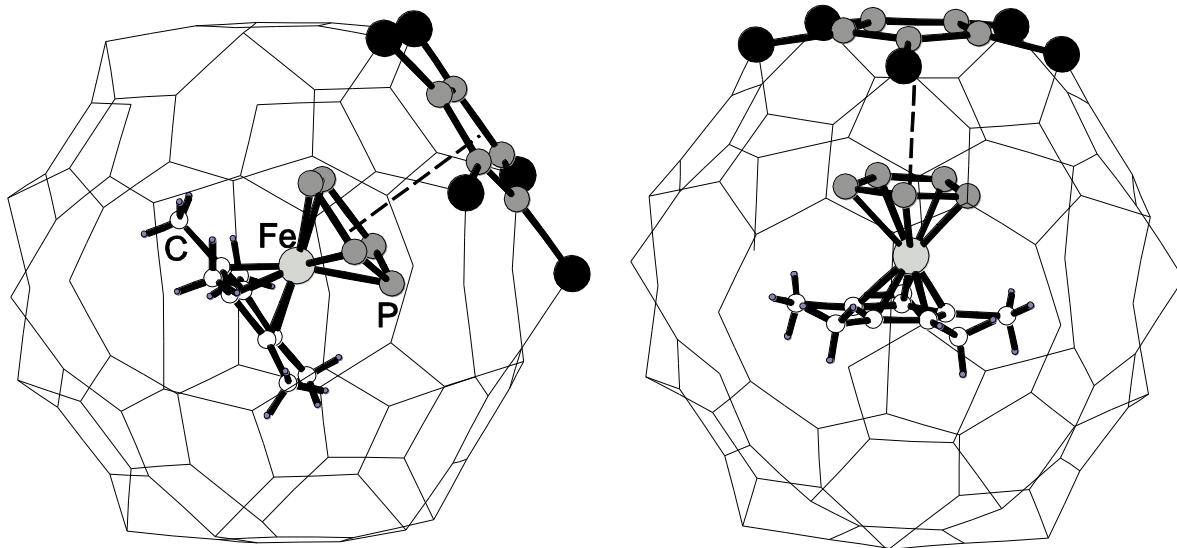
Verbindung	$D_{\text{ax}}^{\text{a)}$	$D_{\text{äq}}^{\text{a)}$	$d_{\text{ax}}^{\text{b)}$	$d_{\text{äq}}^{\text{b)}$
<b>13a</b>	22.4	21.6	13.2	11.6
<b>13b</b>	22.6	22.2	13.2	11.8
<b>13c</b>	22.6	21.8	13.2	12.0
<b>13d</b>	22.6	22.0	13.2	12.0

a)  $D_{\text{ax}}$  and  $D_{\text{äq}}$  beschreiben den maximalen Aussendurchmesser in  $\text{\AA}$  der anorganischen Hülle von **13** in axialen und äquatoriale Dimensionen, berechnet als das Doppelte des längsten Abstandes zwischen dem Zentrum von **13** und dem am weitesten entfernten H-Atom des axialen  $\text{Cp}^*$  oder des äquatorialen MeCN-Liganden

b)  $d_{\text{ax}}$  and  $d_{\text{äq}}$  sind die minimalen Innendurchmesser in  $\text{\AA}$  der anorganischen Hülle von **13** in axialen und äquatoriale Dimensionen, berechnet als das Doppelte des kürzesten Abstandes des Zentrums von **13** und dem nächsten Zentrum eines axialen  $\text{P}_5$ -Rings oder dem nächsten äquatorialen Br-Atom.

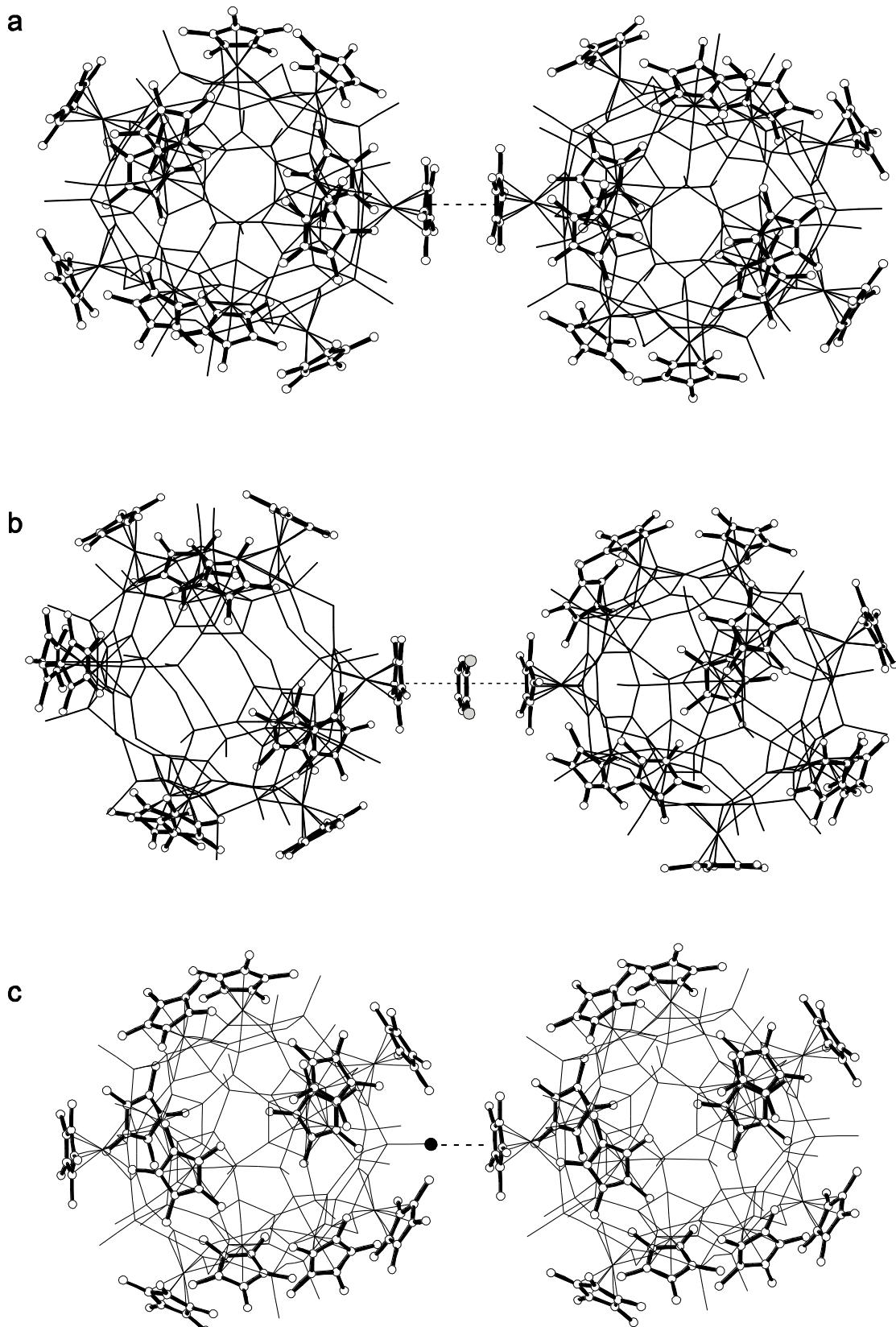
Interessanterweise beinhaltet jedes sphärische Molekül **13** ein eingeschlossenes Pentaphosphaferrocen. Dieses Gastmolekül in **13** ist über zwei Positionen fehlgeordnet, wobei der *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligand des Gastmoleküls immer in Richtung eines *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden der anorganischen Hülle orientiert ist. Auch hierbei kann man wieder von axialer (*cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligand des Gastes zeigt auf den *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden des zentralen Pentaphosphaferrocens) oder äquatorialer (*cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligand des Gastes zeigt auf einen äquatorialen *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden der anorganischen Hülle) Orientierung sprechen (Abbildung 28). Die kürzesten

$P_5 \cdots P_5$ -Kontakte mit 3.53–3.77 Å liegen in der Größenordnung des doppelten van der Waals Radius von Phosphor (3.6 Å).<sup>[61]</sup> Damit kann man hier von bisher unbekannten  $\pi\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen von *cyclo-P<sub>5</sub>*-haltigen Verbindungen sprechen.



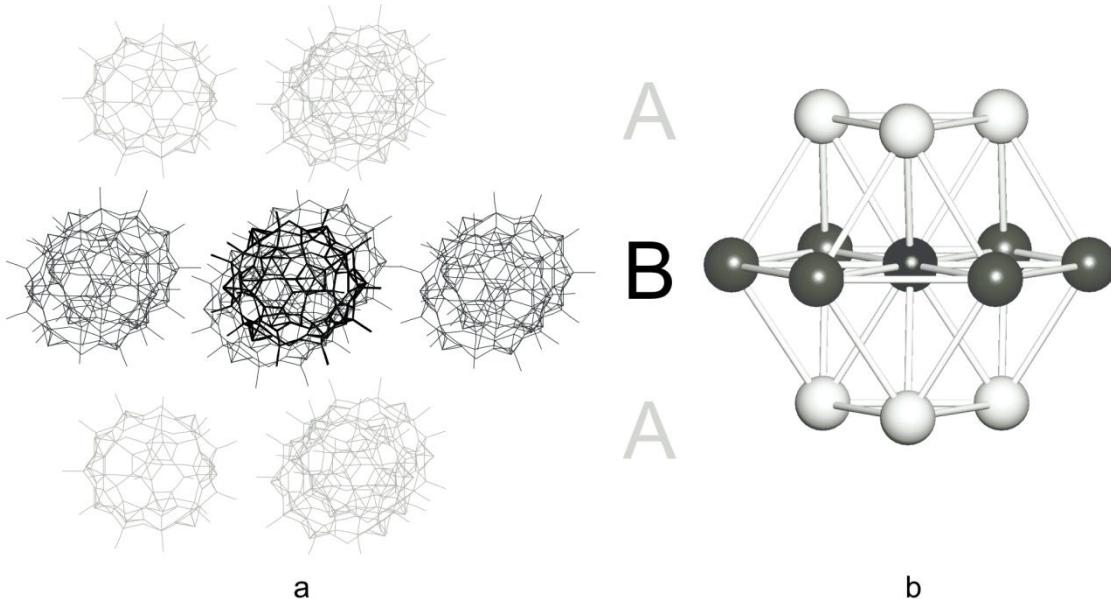
**Abbildung 28:** äquatoriale (links) und axiale (rechts) Orientierung des eingeschlossenen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in **13**.

Neben den  $\pi\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem sphärischen Molekül und seinem Gast gibt es in **13** auch intermolekulare Wechselwirkungen (Abbildung 29). Dabei handelt es sich um  $\pi\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Cp\*-Liganden von **13** sowie um  $\sigma\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen terminalen Halogenidatomen und Cp\*-Liganden. Die  $\pi\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Cp\*-Liganden können direkt oder über ein aromatisches Lösungsmittelmolekül (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> oder Toluol) vorliegen. Die Abstände zwischen den  $\pi$ -Systemen in **13** betragen 3.3–3.6 Å. In der Literatur findet man vergleichbare Werte von 3.5 Å.<sup>[62]</sup> Bei den  $\sigma\text{--}\pi$ -Wechselwirkungen beobachtet man Werte von 3.33–3.99 Å. Dies ist vergleichbar mit den entsprechenden Literaturwerten von 3.13–3.70 Å.<sup>[63]</sup>



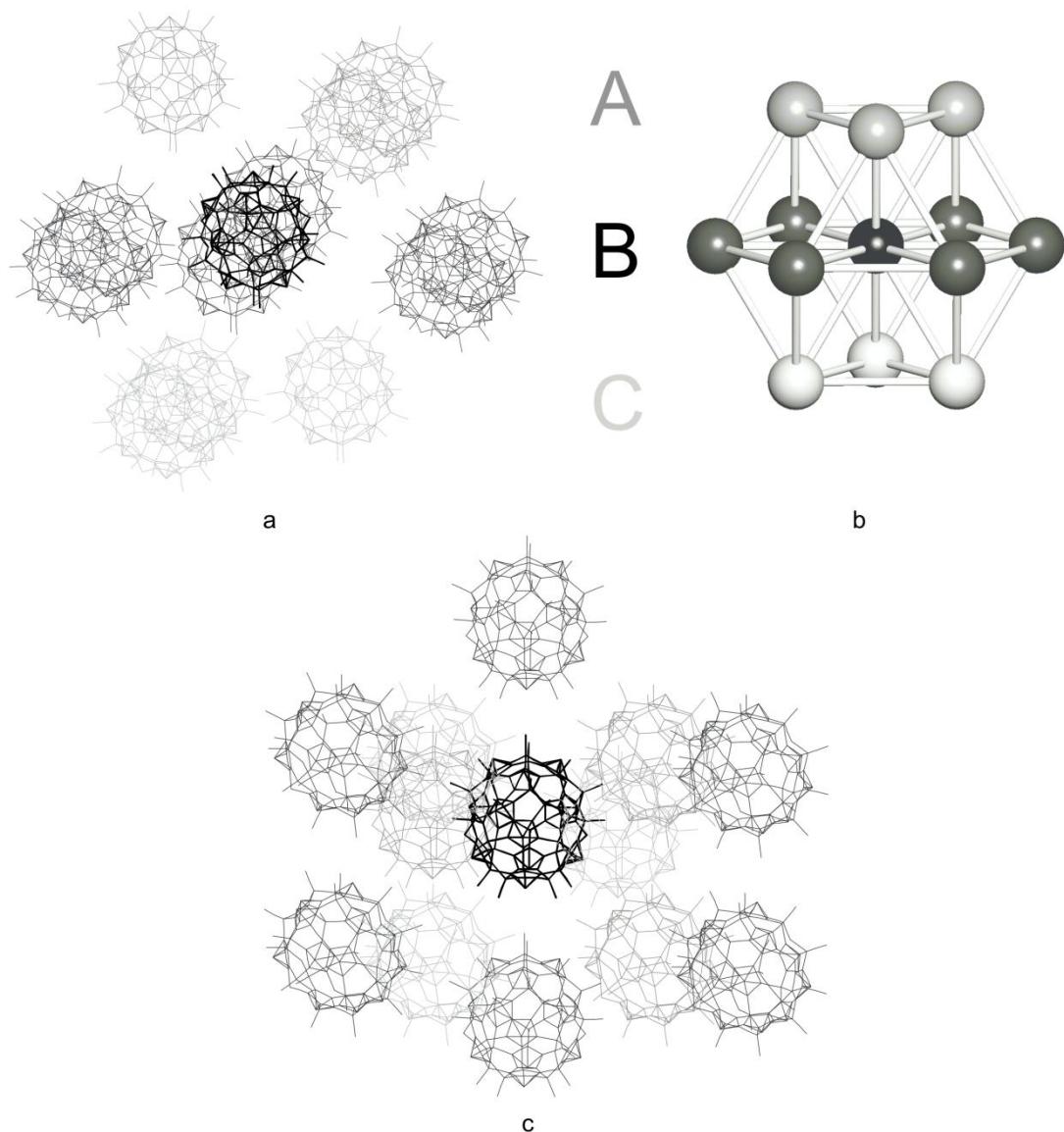
**Abbildung 29:** verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen in **13**: a) direkte  $\pi-\pi$ -Wechselwirkung ( $\text{Cp}^*\cdots\text{Cp}^*$ ), b) indirekte  $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen ( $\text{Cp}^*\cdots\text{Lösungsmittel}$ ), c)  $\sigma-\pi$ -Wechselwirkung ( $\text{Br}\cdots\text{Cp}^*$ ).

Die sphärischen Moleküle von **13** lagern sich im Kristallgitter zu kubisch flächenzentrierten (*face-centered cubic = fcc*, bei **13c** und **13d**) oder hexagonal dichtesten Kugelpackungen (*hexagonal close packed = hcp*, bei **13a** und **13b**) zusammen. Abbildung 30 zeigt das Beispiel einer hexagonal dichten Kugelpackung der sphärischen Moleküle von **13**.



**Abbildung 30:** Ausschnitt aus der hexagonal dichten Kugelpackung von **13** in **13b** (a) im Vergleich mit der idealen hexagonal dichten Kugelpackung (b).

Die Anordnung der sphärischen Moleküle **13** in einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung ist in Abbildung 31 gezeigt.



**Abbildung 31:** Ausschnitte aus der kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung von **13** in **13c** in zwei verschiedenen Orientierungen (a und c) sowie der Vergleich mit der idealen kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung (b).

Die dreidimensionale Anordnung der sphärischen Moleküle von **13** kann durch die weiter oben beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst werden, allerdings können sie aufgrund ihrer relativ geringen Anzahl nicht der einzige Grund für die Bildung einer *fcc*- oder *hcp*-Kugelpackung sein. Weiterführende Informationen können der entsprechenden Veröffentlichung entnommen werden.<sup>[59]</sup>

Aus Umsetzungen des Pentaphosphaferrocens mit Cu(I)-Halogeniden können somit verschiedene neue polymere aber auch sphärische Verbindungen dargestellt werden. Die polymeren Verbindungen sind unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln und stellen das thermodynamische Minimum der Reaktionen dar. Die Kristalle dieser Verbindungen können über Wochen in der Mutterlauge aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern. Die löslichen sphärischen Verbindungen stellen hingegen kein thermodynamisches Minimum der Reaktion dar. Belässt man diese Kristalle in der Mutterlauge, so beobachtet man im Laufe von 1 bis 3 Wochen eine Veränderung der Kristalle im Schlenkrohr. Im Falle der Darstellung der polymeren Verbindungen **10** und **11** wird zunächst die Kristallisation der sphärischen Verbindungen **E<sub>r</sub>** und **13** beobachtet. Erst nach zwei Wochen bilden sich die Kristalle von **10** bzw. **11**, während die Kristallmenge an **E<sub>r</sub>** bzw. **13** abnimmt. Daneben bilden sich auch die Kristalle der polymeren Verbindungen **E<sub>o</sub>** und **E<sub>p</sub>**. Damit kann man festhalten, dass es sich bei den sphärischen Verbindungen um das kinetische, bei den polymeren Verbindungen um das thermodynamische Reaktionsprodukt handelt. Bricht man die Reaktion früh ab, so kann man die sphärischen Produkte isolieren, beobachtet man die Reaktion über Wochen hinweg nimmt der Anteil an polymeren Reaktionsprodukten stark zu. Ob es sich hierbei allerdings um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, oder ob die polymeren Verbindungen zusätzlich auskristallisieren konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Löst man Kristalle der sphärischen Verbindungen auf, so konnte keine Kristallisation der polymeren Verbindungen **10** bzw. **11** oder auch **E<sub>o</sub>** und **E<sub>p</sub>** beobachtet werden. Dies könnte aber auch auf zu geringe Konzentrationen aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit der sphärischen Verbindungen liegen.

### 3.3 Templatkontrollierte Reaktionen

Allen in Kapitel 3.2 beschriebenen Reaktionen ist die Tatsache der Selbstaggregation in Lösung gemeinsam. Die Bildung der vorgestellten Verbindungen geschieht ohne die Einflussnahme eines zugesetzten Templat, welches die Entstehung bestimmter Strukturen fördern könnte. Daher kommt es teilweise zur Kristallisation mehrerer Produkte in einem Ansatz. Dies wurde bereits bei der Beschreibung der Darstellung der 1D-polymeren Verbindungen **10** und **11** deutlich, wobei man immer die Entstehung der Koordinationspolymere **E<sub>o</sub>** und **E<sub>p</sub>** als Nebenprodukte beobachten konnte.

Die Darstellung sphärischer Produkte ist ein wichtiger Fokus dieser Arbeit, allerdings konnte unter den bisher vorgestellten Reaktionsbedingungen nur die Bildung der isostrukturellen Aggregate **E<sub>r</sub>** (CuCl-haltiger, 90er Ball) und **13** (CuBr-haltiger, 90er Ball) beobachtet werden. Bei deren Bildung tritt im Inneren des sphärischen Moleküls stets ein eingeschlossenes Eduktmolekül ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ) als Gast auf. Es konnte bisher keine sphärische Verbindung beobachtet werden, in welcher sich nur Lösungsmittelmoleküle im Hohlraum befinden. Diese Beobachtung lässt auf einen Templateffekt des Pentaphosphaferrocens schließen. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass zur Ausbildung neuer sphärischer Strukturen das Vorhandensein von Templaten notwendig ist.

Im Laufe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass neben dem Pentaphosphaferrocen auch andere Moleküle als Schablone wirken können, wobei sich sphärische Aggregate mit neuen Strukturmotiven unter Umhüllung des Templat bilden. Daneben konnten auch bisher unbekannte polymere Verbindungen erzeugt werden, deren Bildung nur unter Anwesenheit des Templat beobachtet werden konnte. Da es hierbei allerdings nicht zur Umhüllung der zusätzlich in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponente kommt, sollte man in diesen Fällen nicht mehr von einem klassischen Templateffekt sprechen. Alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen treten in Konkurrenz mit der Bildung der sphärischen Verbindungen **E<sub>r</sub>** und **13**, da das Templat „Pentaphosphaferrocen“ in seiner Eigenschaft als Edukt zu Beginn der Reaktion immer im Überschuss vorliegt sowie mit der Bildung der polymeren Verbindungen **E<sub>o-q</sub>**, welche das thermodynamische Minimum darstellen.

Im eigenen Arbeitskreis konnte in Vorarbeiten gezeigt werden, dass C<sub>60</sub> als Templat zur Bildung einer neuen sphärischen Verbindung geeignet ist. Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  mit CuCl in Gegenwart von C<sub>60</sub> konnten wenige Kristalle eines sphärischen Moleküls mit eingeschlossenem Fullerene dargestellt werden. Aufgrund geringer Ausbeuten bei der Reaktion

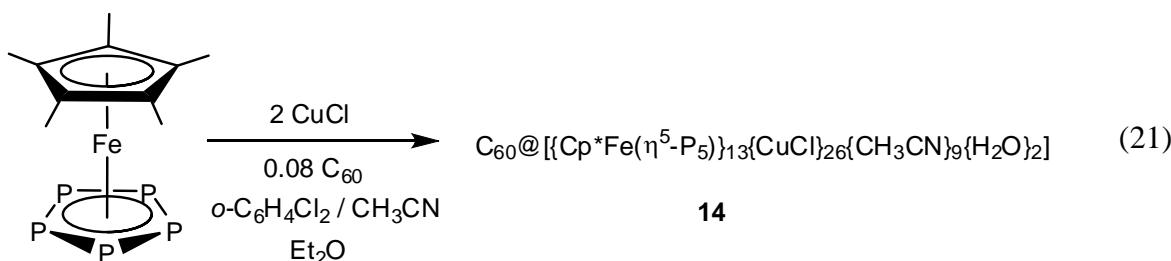
konnte neben der Kristallstrukturanalyse bis zur Anfertigung dieser Arbeit keine weitere Analytik durchgeführt werden. Da durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten erheblich verbessert, die Bildung von Nebenprodukten fast gänzlich unterdrückt sowie die vollständige Analytik des sphärischen Moleküls durchgeführt werden konnten, findet die Reaktion ihren Platz in dieser Arbeit.

Als geeignete Template haben sich neben C<sub>60</sub> im Laufe dieser Arbeit sowohl kleinere, sphärische Moleküle (*ortho*-Carboran), Käfigverbindungen (P<sub>4</sub>), Sandwichkomplexe (Ferrocen) und auch Tripledeckerkomplexe ([CpCr(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)CrCp]) erwiesen.

### 3.3.1 Die Reaktion von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von C<sub>60</sub>

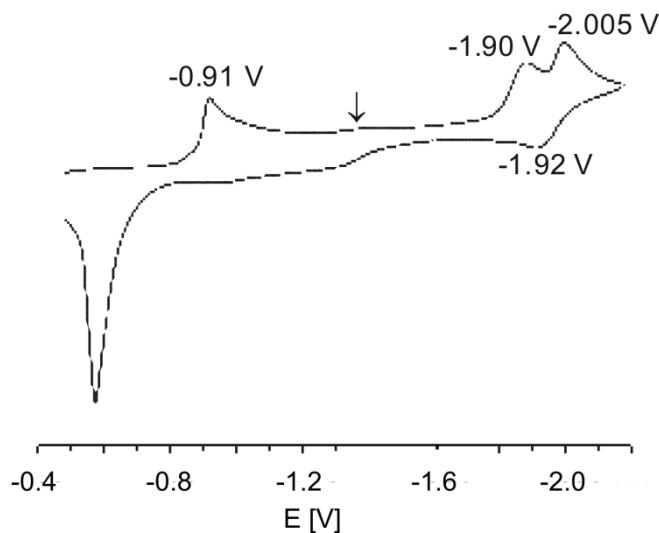
Überschichtet man eine Lösung von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] und C<sub>60</sub> im stöchiometrischen Verhältnis 12:1 in *ortho*-Dichlorbenzol vorsichtig mit einer Lösung von CuX (X = Cl, Br, I) in einer Mischung aus CH<sub>3</sub>CN:*ortho*-Dichlorbenzol (1:1), so tritt im Falle von CuCl und CuBr eine Braunfärbung an der Phasengrenze auf. Nach vollständiger Durchmischung liegen in beiden Fällen dunkelbraune Lösungen vor, die nach Filtration mit Et<sub>2</sub>O überschichtet werden. Im Laufe der Diffusion bilden sich im Falle von CuCl dunkelbraune Oktaeder von C<sub>60</sub>@[Cu<sub>26</sub>Cl<sub>26</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)}<sub>13</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>] (**14**) (Gleichung (21)). Die maximalen Ausbeuten bei der Darstellung von **14** liegen bei 45%. Durch eine Erhöhung des Anteils an C<sub>60</sub> in der Reaktionsmischung konnte die Ausbeute nicht über diesen Wert hinaus gesteigert werden.

Im Falle von CuBr bilden sich braune Plättchen, die durch Bestimmung der Zellkonstanten als der CuBr-haltige, 90er Ball (**13**) identifiziert werden konnten. Die zu **14** isostrukturelle Verbindung mit CuBr konnte auch in verschiedenen Reaktionsführungen (stärkere Verdünnung, höherer stöchiometrischer Anteil von C<sub>60</sub>) nicht isoliert werden. Im Falle von CuI bildet sich bereits beim Überschichten der Eduktlösungen zunächst ein orangefarbener Niederschlag. Innerhalb von drei Tagen kristallisieren orangefarbene Platten der 2D-polymeren Verbindung **12**. Hinweise auf weitere Produkte, wie zum Beispiel ein sphärisches Molekül bestehend aus den Bausteinen CuI und [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)], konnten auch in wiederholten Ansätzen nicht beobachtet werden.



Die dunkelbraunen Oktaeder von **14** sind im Ultraschallbad in einer 1:1 Mischung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  begrenzt löslich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle ist aufgrund der starken Signale des Lösungsmittelgemisches nicht aussagekräftig. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieht man ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 83$  ppm, welches den Phosphoratomen im Wirtsmolekül von **14** zuzuordnen ist. Das Eduktsignal würde man bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 152.8$  ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwarten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sieht man das Signal für das umhüllte  $\text{C}_{60}$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 140.6$  ppm, welches im Vergleich zum freien  $\text{C}_{60}$  (143.2 ppm)<sup>[64]</sup> um 2.7 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Bei Zugabe von freiem  $\text{C}_{60}$  zu der NMR-Lösung von **14** beobachtet man die Signale des freien und des eingeschlossenen Fullerens nebeneinander im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Somit findet kein Austausch zwischen dem eingeschlossenen  $\text{C}_{60}$  und dem freien  $\text{C}_{60}$  in Lösung statt und damit kann eine Zersetzung des sphärischen Moleküls **14** in Lösung ausgeschlossen werden. Weiterhin wurden von **14** Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet man ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 85$  ppm, im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum tritt das Signal für das eingeschlossene  $\text{C}_{60}$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 141.1$  ppm auf. Das Signal für freies  $\text{C}_{60}$  beobachtet man bei  $\delta = 144.1$  ppm.<sup>[65]</sup> Auch in den Festkörper-NMR-Spektren zeigt sich eine Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals des eingeschlossenen Fullerens zu höherem Feld. Im Raman-Spektrum von **14** beobachtet man die charakteristische  $A_g(2)$ -Schwingung von  $\text{C}_{60}$  bei  $1460 \text{ cm}^{-1}$ , was im Vergleich zu freiem  $\text{C}_{60}$  ( $1468 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[66]</sup> um 8 Wellenzahlen zu niedrigerer Energie verschoben ist. Die Verschiebungen in den NMR- und Ramanspektren weisen auf eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen  $\text{C}_{60}$  und der Hülle des anorganischen Wirtsmoleküls in Form von Ladungstransfer der anorganischen Hülle auf das eingeschlossene  $\text{C}_{60}$ -Molekül hin.

Cyclovoltammetrische Messungen bestätigen dies. Verbindung **14** zeigt eine chemisch reversible, aber elektrochemisch irreversible ( $\Delta E_p \geq 320$  mV) Reduktion bei einem Peakpotential  $E_{p,c}$  von -0.91 V (Abbildung 32).

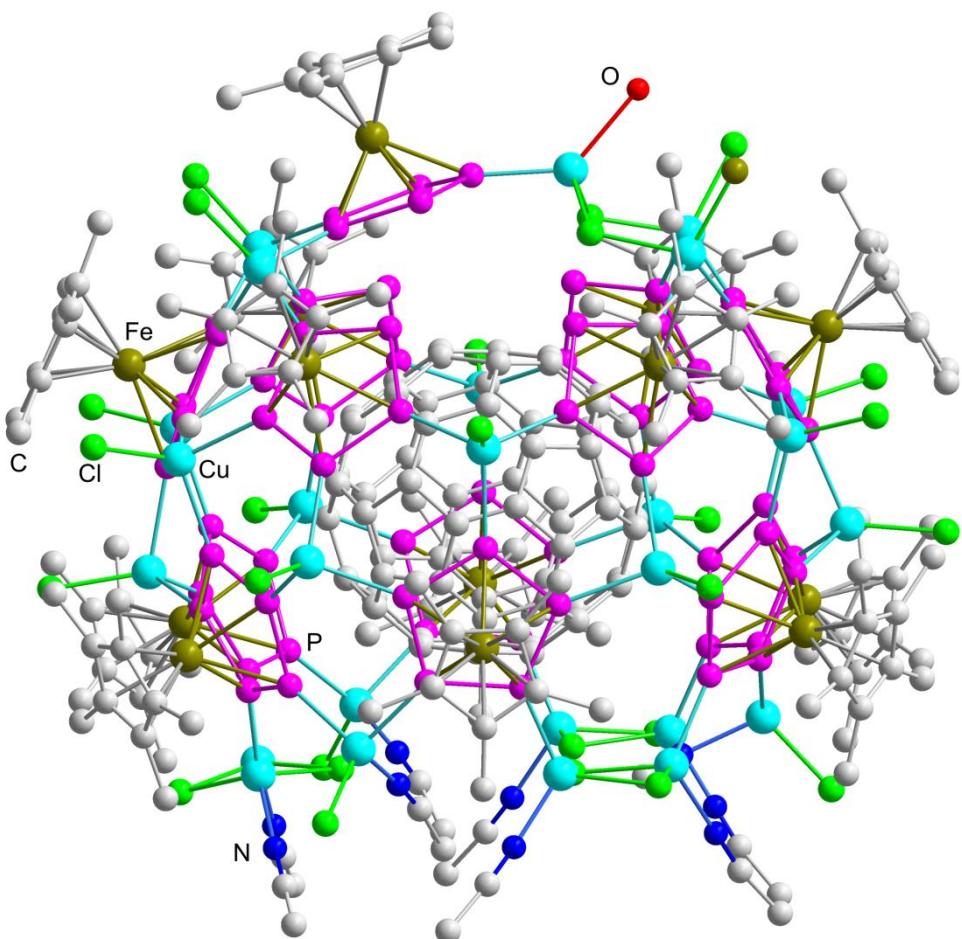


**Abbildung 32:** Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von **14** in  $\text{CH}_3\text{CN}/o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (1:3)/ $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $v = 0.1$  V/s. Der Pfeil markiert den Reduktionspeak des eingeschlossenen  $\text{C}_{60}$ .

Diese kann als Multi-Elektronen-Prozess betrachtet werden, an welchem die anorganische  $[\text{Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ -Hülle beteiligt ist. Weiterhin kommt es bei UV/VIS/NIR-spektroelektrochemischen Messungen zu einem Intensitätsverlust der elektronischen Banden bei 284, 322 und 383 nm ohne eine Verschiebung der Peak-Maxima. Nach einer Erhöhung des Potentials auf -1.3 V konnte bei 1080 nm ein neuer Absorptionspeak detektiert werden, welcher charakteristisch für das  $\text{C}_{60}^{\bullet-}$  Radikalanion ist.<sup>[67]</sup> Das *onset*-Potential ähnelt dem einer reversiblen Welle bei  $E_{1/2} = -1.25$  V mit deutlich geringeren Peak-Strömen im Vergleich zu der ersten Reduktion. Daher wird diese Welle der Reduktion des eingeschlossenen Fullerenmoleküls zugeordnet. Allerdings beobachtet man eine starke Verschiebung zu kathodischen Werten, da freies  $\text{C}_{60}$  in demselben Lösungsmittel/Leitelektrolyt-Gemisch von  $\text{CH}_3\text{CN}:o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (3:1) mit  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitelektrolyt vier fortlaufende reversible Reduktionen bei -0.99 V, -1.395 V, -1.86 und -2.32 V zeigt. In der Literatur wurde über sechs fortlaufend reversible Reduktionen bei vergleichbaren Potentialen von -0.98, -1.370, -1.870, -2.350, -2.850 und -3.260 V in einer Toluol/ $\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung berichtet.<sup>[68]</sup> Diese Verschiebung ist auf einen Ladungstransfer der anorganischen Hülle auf das eingeschlossene  $\text{C}_{60}$  sowie auf einer Unterdrückung des Elektronentransfers durch die umgebende anorganische Hülle zurückzuführen.

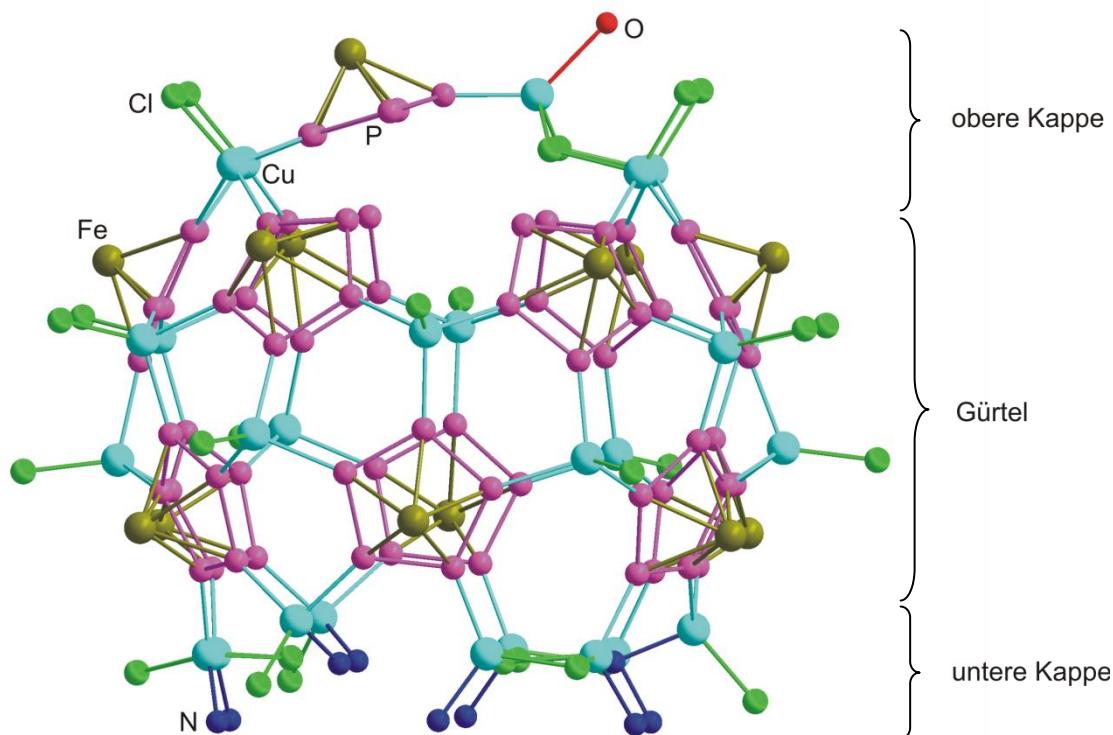
### 3.3.1.1 Die Molekülstruktur von $C_{60}@[Cu_{26}Cl_{26}(H_2O)_2\{Cp^*Fe(\eta^5-P_5)\}_{13}(CH_3CN)_9]$ (14)

Aus der Überschichtung der klaren Reaktionslösung von  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ , CuCl und  $C_{60}$  mit Diethylether erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **14** in Form dunkelbrauner Oktaeder. Verbindung **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit 24 *ortho*-Dichlorbenzol- und 4 Acetonitril-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 33 gezeigt.



**Abbildung 33:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **14** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(11)–P(12) 2.106(7), P(11)–P(15) 2.112(8), P(12)–P(13) 2.089(8), P(13)–P(14) 2.099(8), P(14)–P(15) 2.101(8), Cu(2)–P(14) 2.309(6), Cu(4)–P(11) 2.276(6), Cu(2)–Cl(1) 2.244(9), P(43)–Cu(2)–P(14) 103.7(2), Cl(1)–Cu(2)–P(43) 119.2(3), C(30F)–C(29F)–C(28F) 120.8(2).

Verbindung **14** besteht aus einer anorganischen, aus 13 Pentaphosphaferrocenen, 26 CuCl-Einheiten, sowie 9 CH<sub>3</sub>CN-Liganden aufgebauten Hülle, in dessen inneren, sphärischen Hohlraum ein C<sub>60</sub>-Molekül eingelagert ist. Der Aufbau der anorganischen Hülle besteht formal aus drei Teilen, vgl. Abbildung 34. Die obere Kappe besteht aus einem [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)]-Molekül, welches über drei Phosphoratome an zwei {CuCl}- und eine {Cu<sub>3</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl}-Einheit koordiniert ist. Der mittlere Teil besteht aus einem Gürtel von zwölf Pentaphosphaferrocenen und zwölf {CuCl}-Einheiten und die untere Kappe beinhaltet drei {Cu(CH<sub>3</sub>CN)Cl}- und drei {Cu<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>}-Einheiten. Diese drei Teile sind über Cu-P-Bindungen miteinander verknüpft. Damit besteht **14** aus 99 anorganischen Gerüstatomen, weshalb es im Folgenden auch als CuCl-haltiger, 99er Ball bezeichnet wird.



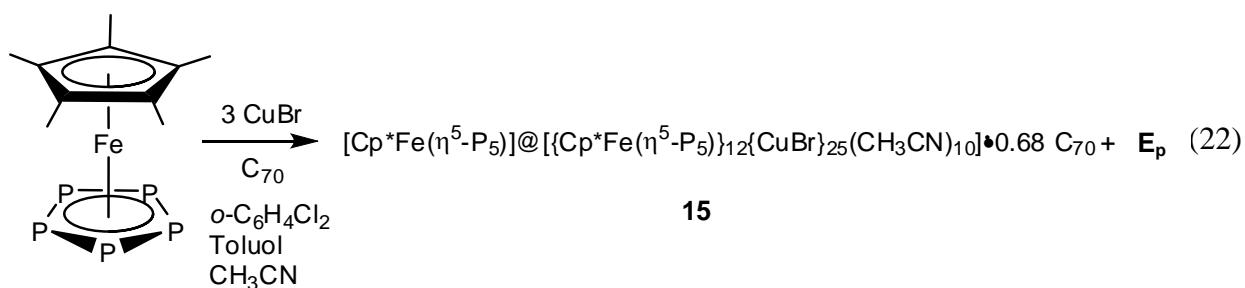
**Abbildung 34:** Der Aufbau der anorganischen Hülle von **14**. Die Cp\*-Liganden, die Kohlenstoffatome der Acetonitrilliganden sowie das eingeschlossene Fullerene sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die P–P-Bindungslängen der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden liegen zwischen 2.105(9) und 2.126(8) Å und sind damit vergleichbar mit den P–P-Bindungslängen im *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand bei ähnlichen Koordinationsverbindungen wie zum Beispiel dem CuBr-haltigen 90er Ball (**13a**) (2.063(14) bis 2.129(12) Å) oder dem CuCl-haltigen 90er Ball (**E<sub>r</sub>**) mit 2.072(6)–2.122(6) Å.<sup>[39]</sup> Die Cu–P-Bindungslängen variieren zwischen 2.201(7) und 2.389(9) Å und stimmen damit wiederum gut mit jenen in **13a** (2.274(11) bis 2.328(10) Å) oder **E<sub>r</sub>** (2.264(5) bis 2.319(5) Å) überein.

Das gesamte Molekül **14** besitzt einen Aussendurchmesser von 2.3 nm (unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radii von H) und ist damit etwas größer als **13** mit maximalem Aussendurchmesser von 2.26 nm oder **E<sub>r</sub>** mit 2.13 nm. Der Innendurchmesser von **14** beträgt in etwa 1.35 nm (**13**: maximal 1.32 nm; **E<sub>r</sub>**: maximal 1.25 nm) und der Abstand zwischen der anorganischen Hülle und dem eingeschlossenen C<sub>60</sub> beträgt zwischen 5.06 und 5.25 Å, wodurch das umhüllte C<sub>60</sub> im Inneren der anorganischen Hülle frei rotieren kann. Dies erkennt man auch an der starken Fehlordnung des C<sub>60</sub> in der Molekülstruktur im Kristall.

### 3.3.2 Die Reaktion von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von C<sub>70</sub>

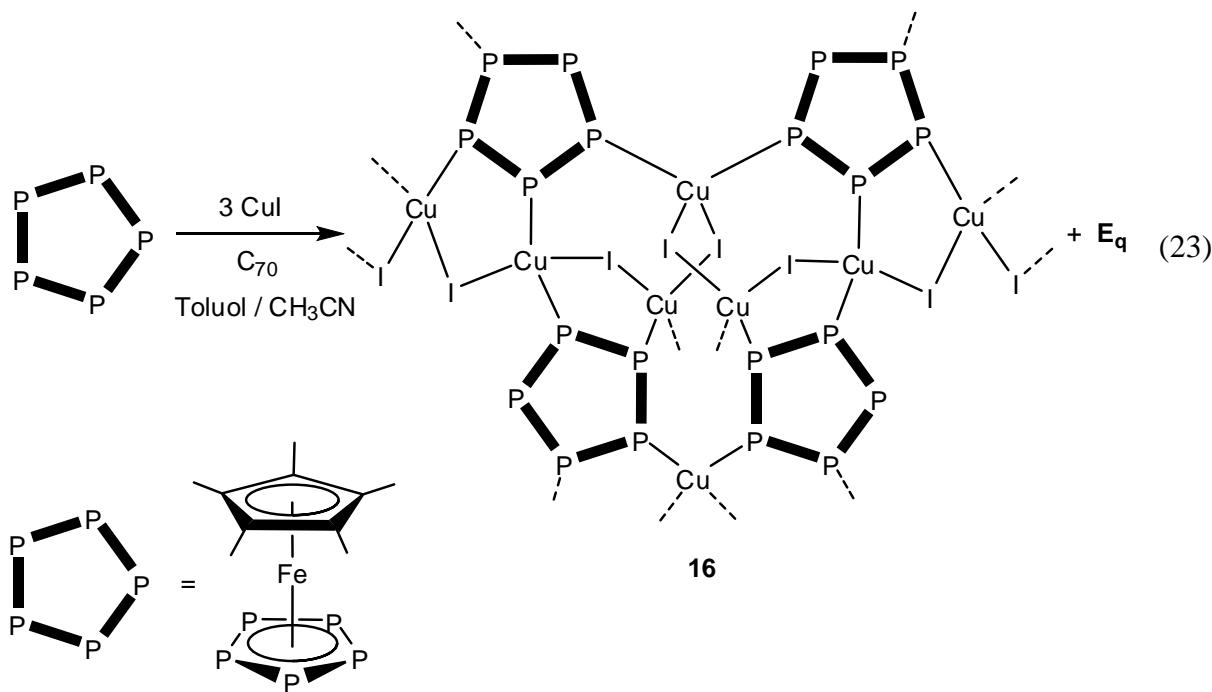
Überschichtet man eine Lösung von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] und C<sub>70</sub> in *ortho*-Dichlorbenzol oder Toluol vorsichtig mit einer Lösung von CuX (X = Cl, Br, I), so beobachtet man im Falle von CuCl eine Braufärbung und Trübung an der Phasengrenze. Nach der vollständigen Durchmischung ist die Lösung dunkelbraun mit braunem unlöslichem Niederschlag. Nach Filtration und Einengen bzw. Filtration und Überschichten mit Diethylether konnte wiederum nur braunes, unlösliches Pulver isoliert werden. Kristalline Produkte konnten im Falle von CuCl nicht erhalten werden. Im Falle von CuBr bilden sich in einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und *ortho*-Dichlorbenzol dunkelbraune Kristalle von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)@{[Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>12</sub>{CuBr}<sub>25</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]•0.68C<sub>70</sub>] (**15**) (Gleichung (22)) und das bekannte Polymer **E<sub>p</sub>** als Nebenprodukt. Bei **15** handelt es sich um ein Cokristallisat von **13** mit 2 Molekülen C<sub>70</sub>. **15** kann in maximalen Ausbeuten von 42 % erhalten werden. Die Umhüllung eines C<sub>70</sub>-Moleküls wurde nicht beobachtet.



Auch im Falle von CuI konnte die Bildung eines sphärischen Koordinationsaggregates nicht beobachtet werden. Setzt man [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] und CuI in Gegenwart von C<sub>70</sub> in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung miteinander um, so kommt es zunächst zur Bildung eines orangefarbenen, unlöslichen Pulvers. Nach Filtration und Überschichtung der Mutterlauge mit

$\text{Et}_2\text{O}$  bilden sich dunkelbraune Oktaeder von  $\{\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_8$ <sub>n</sub> (**16**) sowie dunkelbraune Nadeln des eindimensionalen Koordinationspolymers **E<sub>q</sub>**. Bei **16** handelt es sich um ein dreidimensionales Koordinationspolymer bestehend aus  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $\text{CuI}$  (Gleichung (23)). Die maximale Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 52 %. Das dreidimensionale Netzwerk von **16** besitzt Hohlräume, welche Lösungsmittelmolekülen ausreichend Platz bieten. Für eine Einlagerung von  $\text{C}_{70}$  sind sie zu klein. Außerdem entspricht die Restelektronendichte in den Hohlräumen in etwa 80 Elektronen, weshalb es sich nicht um  $\text{C}_{70}$  sondern nur um fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle handeln kann.

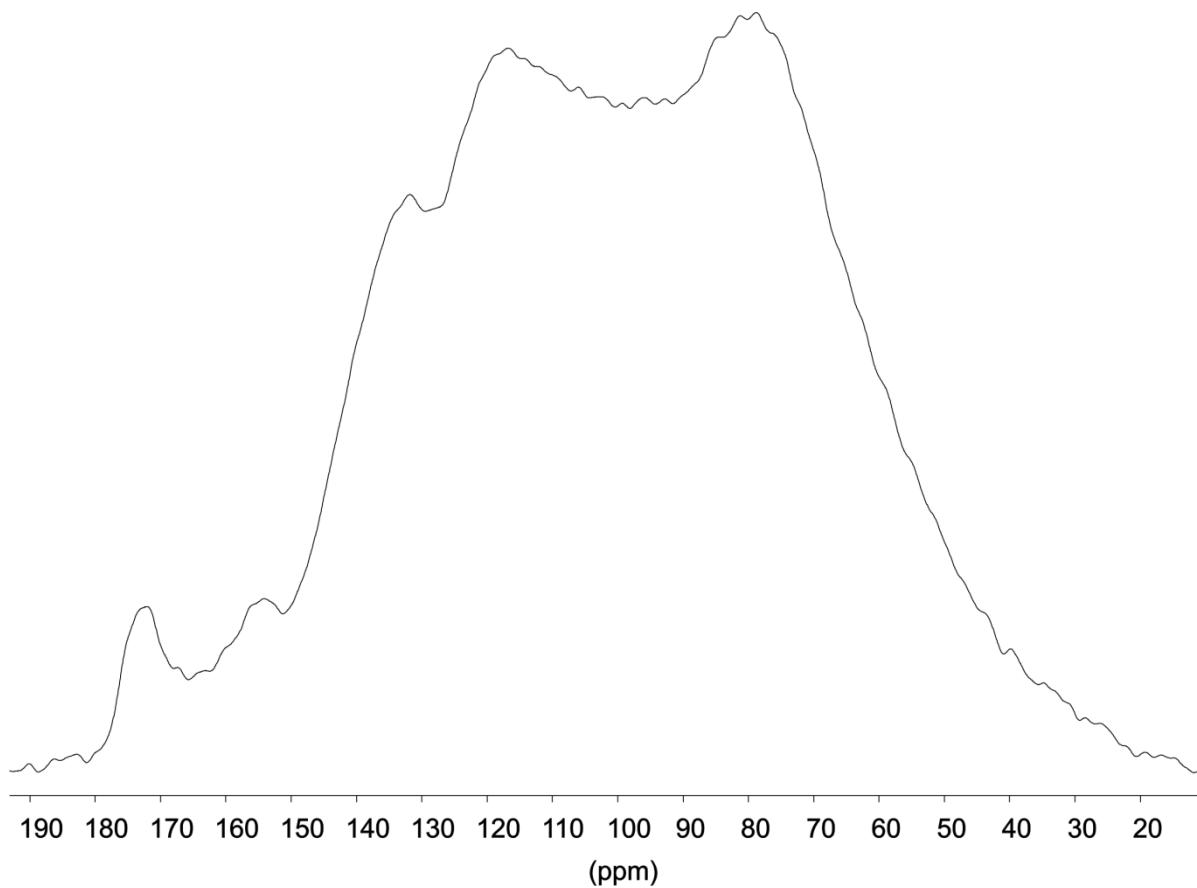
In allen Umsetzungen konnte somit eine Umhüllung von  $\text{C}_{70}$  durch ein sphärisches Molekül, bestehend aus  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nicht beobachtet werden. Auch die Steigerung des Anteils von  $\text{C}_{70}$  in den Reaktionslösungen führte zu keinem Einschluss. Daraus kann man folgern, dass die Geometrie von  $\text{C}_{70}$  nicht für Umhüllungen mit dem System Pentaphosphaferrocen /  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) geeignet ist.



Verbindung **15** ist löslich in Lösungsmittelmischungen aus Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , bei dem Polymer **16** handelt es sich um eine in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung.

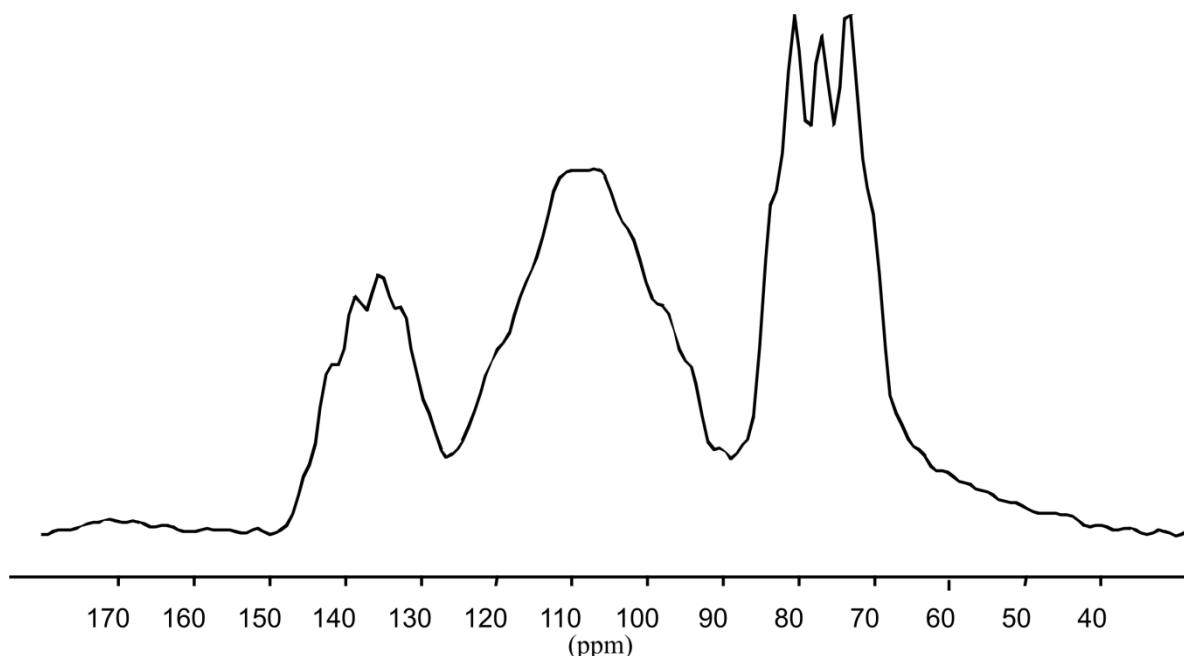
Das polymere Nebenprodukt **E<sub>p</sub>** der Umsetzung zu **15** kann aufgrund seiner Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht abgetrennt werden, weshalb die MAS-NMR-Spektren von einer Mischung aus **15** und **E<sub>p</sub>** aufgenommen wurden. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-

Spektrum sieht man fünf, sich überlagernde Signale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 78.8, 116.7, 135.2, 151.3$  und  $172.0$  ppm (Abbildung 35).



**Abbildung 35:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der Mischung von **15** und  $\text{E}_\text{p}$ .

Zum direkte Vergleich ist in Abbildung 36 das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von reinem  $\text{E}_\text{p}$  gezeigt. Die Signale für  $\text{E}_\text{p}$  erkennt man bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 75, 108$  und  $135$  ppm.



**Abbildung 36:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\mathbf{E}_\text{p}$ .

Durch den Vergleich der beiden Spektren müssen die drei Signale des MAS-NMR-Spektrums der Mischung von **15** und  $\mathbf{E}_\text{p}$  (vgl. Abbildung 35) bei höherem Feld ( $\delta = 78.8$ , 116.7 und 135.2 ppm) dem polymeren Nebenprodukt  $\mathbf{E}_\text{p}$  zugeordnet werden. Im Inneren des sphärischen Moleküls von **15** befindet sich ein eingeschlossenes Pentaphosphaferrocen. Diesem kann man das Signal bei  $\delta = 151.3$  ppm zuordnen. Das Signal für die Phosphoratome der anorganischen Hülle der Verbindung **15** wird von den Signalen von  $\mathbf{E}_\text{p}$  überlagert. Da die anorganische Hülle von **15** und **13** (CuBr-haltiger, 90er Ball) identisch sind, würde man das Signal in Analogie zu **13** bei etwa 74 ppm erwarten. Das Signal bei tiefem Feld ( $\delta = 172$  ppm) kann keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet man die Signale für die  $\text{Cp}^*$ -Liganden am Pentaphosphaferrocen von **15** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 13.8$  ppm ( $\text{CH}_3$ -Gruppen) und bei  $\delta = 95.9$  ppm (Ring-C-Atome). Die fünf Signale für das  $\text{C}_{70}$  werden bei  $\delta = 152$ , 148, 145 und 131 ppm detektiert und stimmen damit sehr gut mit den Literaturwerten ( $\delta = 150$ , 147, 145 und 130 ppm) überein.<sup>[69]</sup> Dies deutet an, dass zwischen dem anorganischen, sphärischen Molekül von **15** und den  $\text{C}_{70}$ -Molekülen von **15** keine signifikante Wechselwirkung besteht, da ansonsten die  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Signale der  $\text{C}_{70}$ -Moleküle im Vergleich zum freien  $\text{C}_{70}$  deutlicher verschoben sein müssten. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Vermutung, da die  $\text{C}_{70}$ -Moleküle im Kristall frei rotieren können. Würde es eine signifikante Wechselwirkung zwischen  $\text{C}_{70}$  und den CuBr-haltigen, 90er Bällen geben, so würde man keine freie Rotation mehr beobachten.

Die polymere Verbindung **16** wurde mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Allerdings kann **16** nur von Hand unter dem Mikroskop und mit unzufriedenstellendem Ergebnis von dem ebenfalls unlöslichen zweiten Reaktionsprodukt **E<sub>q</sub>** separiert werden. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der Mischung zeigt die Signale für **E<sub>q</sub>** bei  $\delta = 76.1$ ,  $106.8$  und  $134.9$  ppm, welche damit die Signale von **16** vollständig überlagern (Abbildung 37).

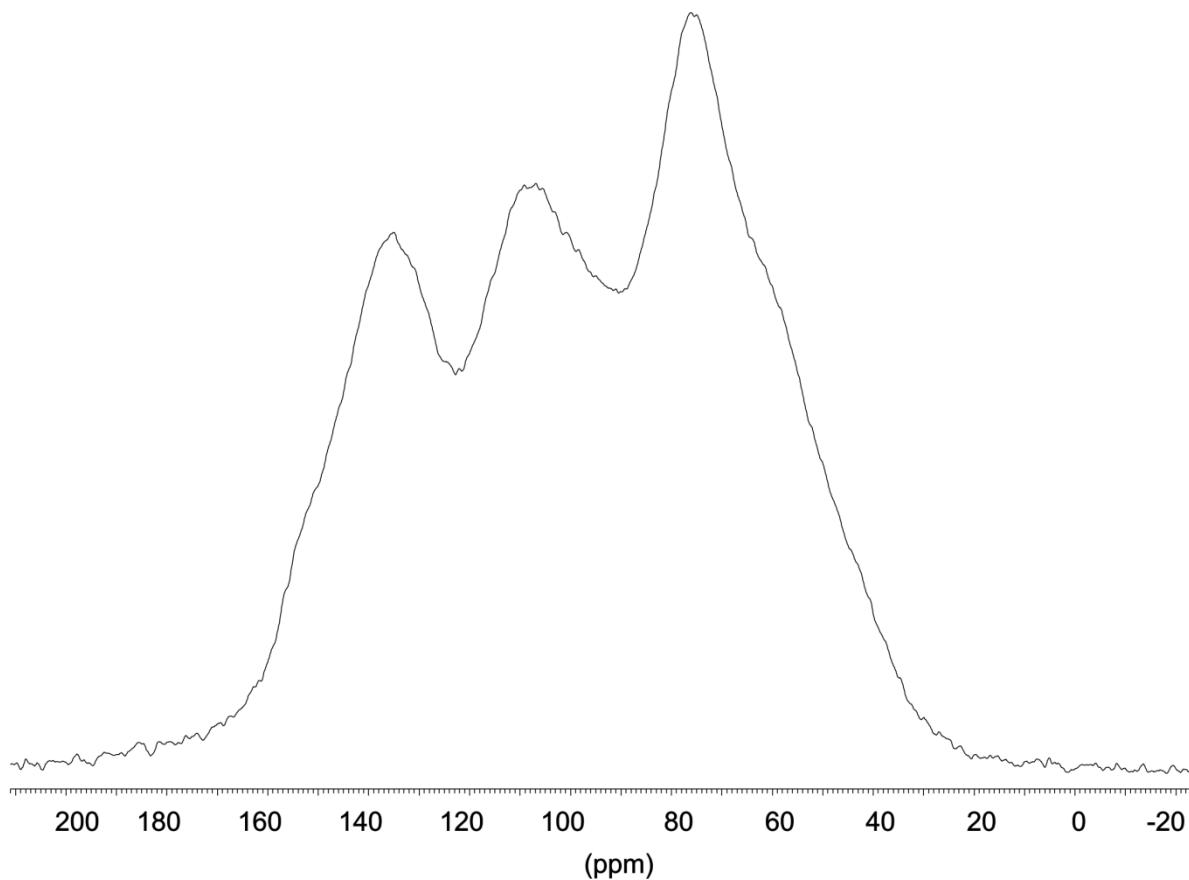
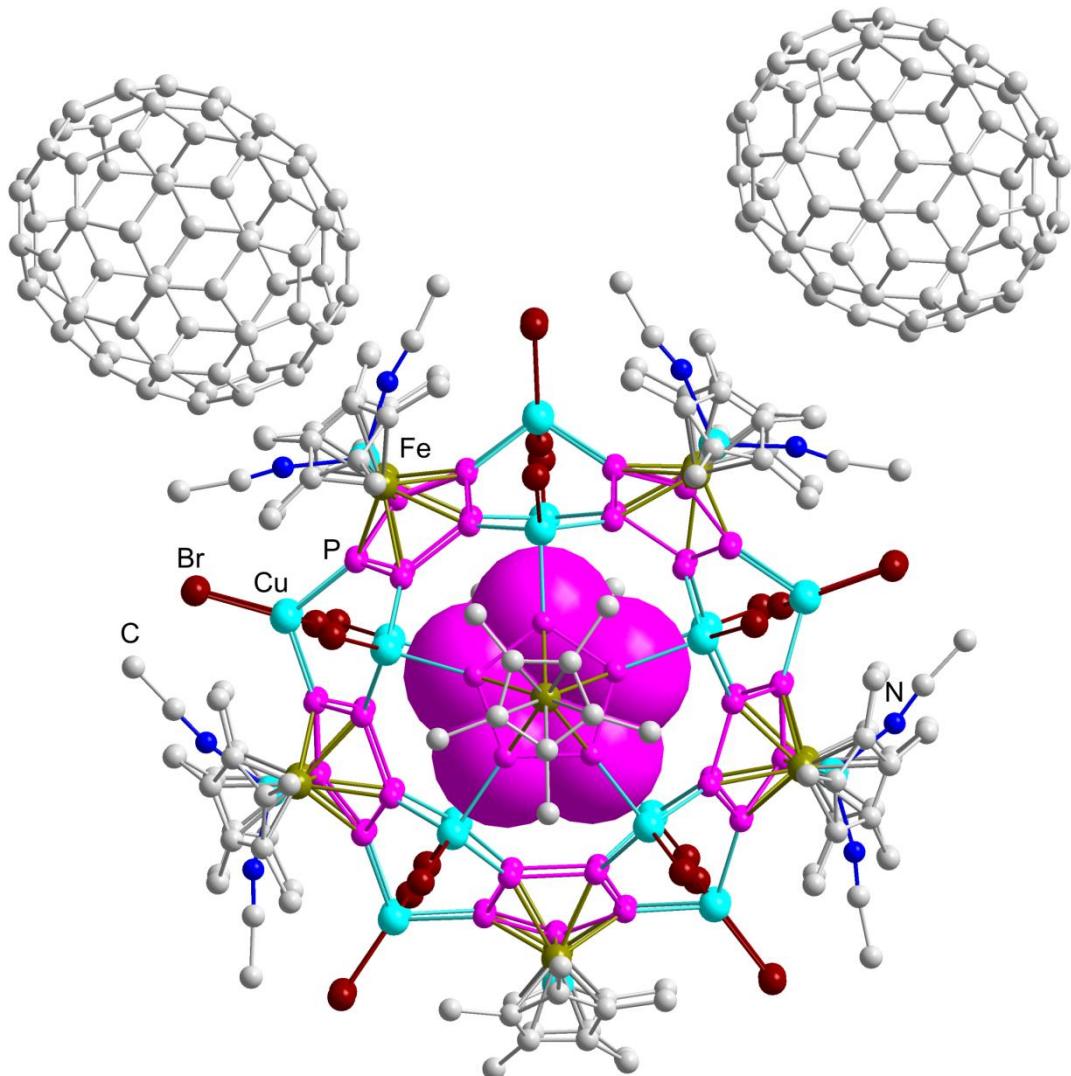


Abbildung 37:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mischung von **16** und **E<sub>q</sub>**.

### 3.3.2.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)] @ [\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}]_{12}$ $\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10} \bullet 0.68\text{C}_{70}$ (15)

Aus der Überschichtung einer klaren Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $\text{C}_{70}$  in einer Mischung aus *ortho*-Dichlorbenzol und Toluol mit einer klaren Lösung von CuBr in Acetonitril erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **15** in Form von dunkelbraunen Blöcken. Verbindung **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **15** ist in Abbildung 38 gezeigt. Tabelle 6 führt die wichtigsten Bindungslängen und –winkel im Vergleich mit **13a** und **b** auf.



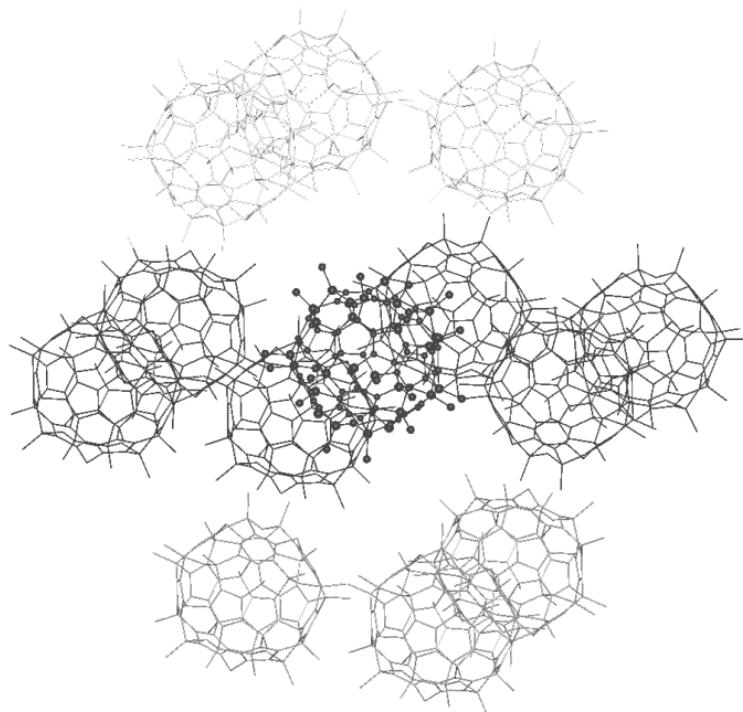
**Abbildung 38:** Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in **15** und im Vergleich mit **13a** und **13b**.

Verbindung	<b>15</b>	<b>13a</b>	<b>13b</b>
Cu–P	2.272(4) (Cu(4)–P(23))– 2.329(4) (Cu(2)–P(25))	2.274(11)–2.328(10)	2.263(8)–2.331(13)
Cu–Br <sub>term</sub>	2.339(2) (Cu(2)–Br(2))– 2.365(3) (Cu(6)–Br(6))	2.448(5)–2.478(6)	2.331(7)–2.366(5)
Cu– Br <sub>verbrückend</sub>	2.451(3) (Cu(5)–Br(2M))– 2.489(4) Cu(7)–Br(1M))	2.327(6)–2.472(7)	2.436(7)–2.476(5)
Cu–N <sub>MeCN</sub>	1.961(15) (Cu(15)–N(32))– 1.996(14) (Cu(13)–N(11))	1.93(4)–2.06(4)	1.96(2)–2.10(2)
P–P	2.061(15) (P(21I)–P(23I))– 2.137(6) (P(22)–P(23))	2.063(14)–2.129(12)	2.085(10)–2.159(9)
P–Cu–P	97.6(1) (P(24)–Cu(1)–P(24))– 115.33(1) (P(22)–Cu(15)–P(55))	97.9(3)–116.0(3)	97.7(4)–119.3(3)
Cu– Br <sub>verbrückend</sub> – Cu	145.10(1) (Cu(5)–Br(2M)–Cu(8))– 150.34(1) (Cu(6)–Br(3M)–Cu(9))	142.0(3)–150.2(2)	141.8(2)–151.8(2)

Zentrales Strukturmotiv in **15** ist der bereits vorgestellte CuBr-haltige, 90er Ball (**13**), welcher im Kristall von zwei C<sub>70</sub>-Molekülen umgeben ist. Dabei unterscheiden sich die Bindungslängen und –winkel des [{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>–P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuBr}<sub>10</sub>{Cu<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>}<sub>5</sub>{Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>}<sub>5</sub>]-Moleküls von **15** un wesentlich von jenen in **13** (vgl. Tabelle 6). Beispielsweise liegen die Cu–P-Bindungslängen in **15** zwischen 2.272(4)–2.329(4) Å (bei **13a**: 2.274(11) bis 2.328(10) Å), die P–P-Bindungslängen zwischen 2.061(15)–2.137(6) Å in **15** und 2.063(14)–2.129(12) Å in **13a**. Auch die Aussen- und Innendurchmesser sind mit jenen von **13** vergleichbar. Der nähste Abstand der C<sub>70</sub>-Moleküle von dem sphärischen Molekül in **15** beträgt 3.02(1) Å. Obwohl man bei diesem geringen Abstand eine Wechselwirkung erwarten würde (der van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff beträgt 1.7 Å) kann dies durch Festkörper-NMR-Messungen nicht bestätigt werden. Zudem konnten die C<sub>70</sub>-Moleküle nur unter Verwendung eines Modells aus der CSD-Datenbank verfeinert werden. Die C<sub>70</sub> können im Kristall frei rotieren, weshalb eine Wechselwirkung auszuschließen ist. Die R-Werte der Verfeinerung liegen bei R<sub>1</sub> = 11 % und wR<sub>2</sub> = 33%, weshalb für detaillierte Aussagen eine erneute kristallographische Untersuchung von **15** nötig ist.

Die CuBr-haltigen, 90er Bälle von **15** lagern sich im Kristallgitter zu einer kubisch-flächenzentrierten (*fcc*) Kugelpackungen zusammen (Abbildung 39).

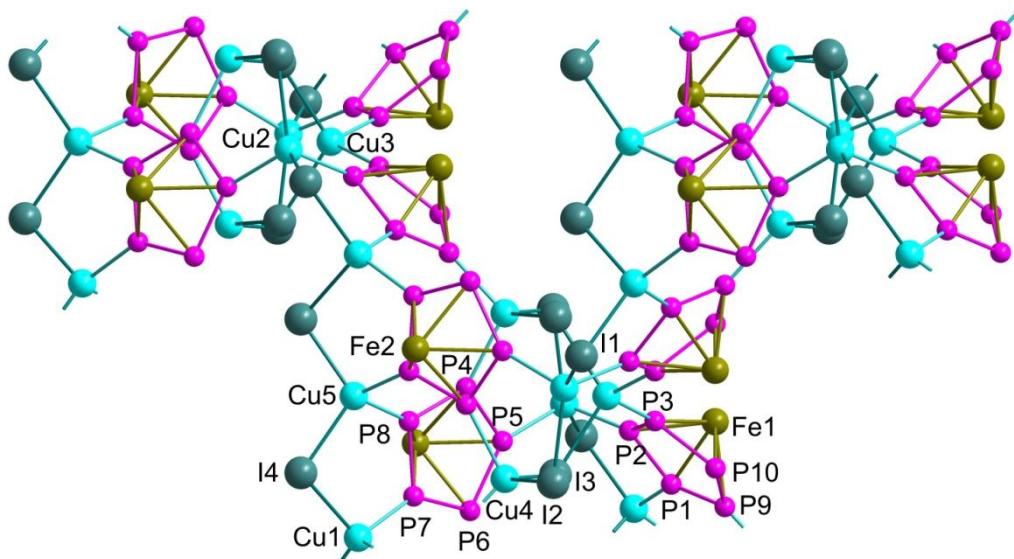


**Abbildung 39:** Ausschnitt aus der kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung der CuBr-haltigen, 90er Bälle in **15**. C<sub>70</sub> ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die analoge Packung der CuBr-haltigen, 90er Bälle konnte auch in **13** beobachtet werden. Die C<sub>70</sub>-Moleküle besetzen alle Oktaederlücken im Kristallgitter (Abbildung A 8 und Abbildung A 9 im Anhang).

### 3.3.2.2 Die Molekülstruktur von $\left[\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}\left[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\right]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_8\right]_n$ (16)

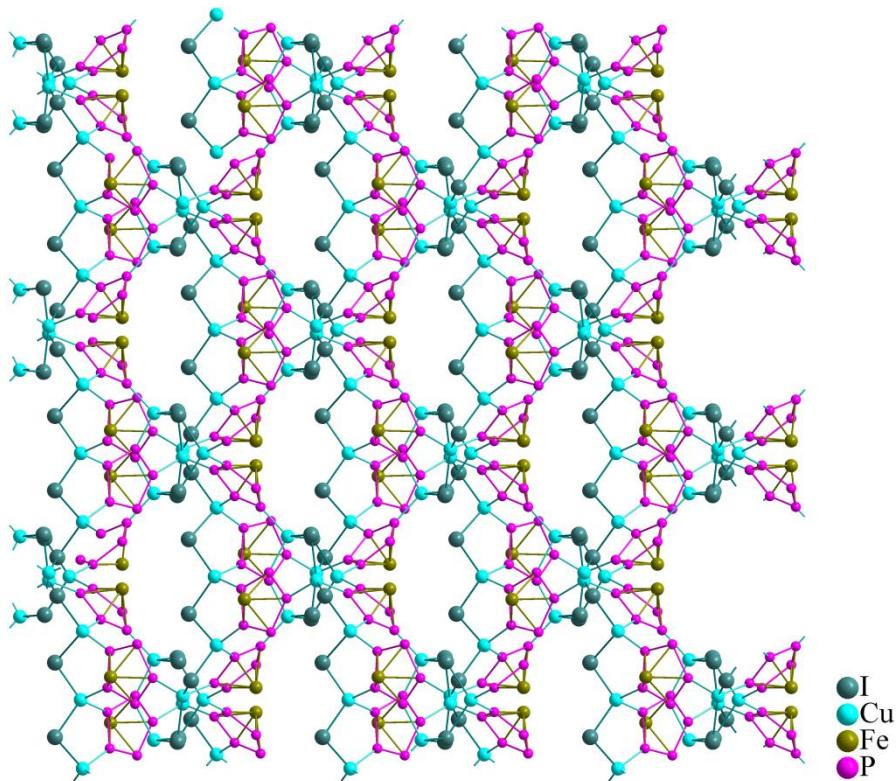
Aus der Überschichtung einer klaren Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ,  $\text{C}_{70}$  und  $\text{CuI}$  in einer Mischung aus Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit dem doppelten Volumenanteil  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **16** in Form von rot-braunen Oktaedern. Verbindung **16** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fdd2$  mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 40 gezeigt.



**Abbildung 40:** Molekülstruktur von **16** im Kristall. Die Atome Cu(3) und Cu(5) sind nur halbbesetzt. Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: P(1)–P(2) 2.097(7), P(2)–P(3) 2.056(10), P(3)–P(10) 2.117(7), P(9)–P(10) 2.103(11), P(1)–P(9) 2.089(8), P(4)–P(8) 2.079(7), P(4)–P(5) 2.098(8), P(5)–P(6) 2.125(7), P(6)–P(7) 2.119(9), P(7)–P(8) 2.085(7), Cu(1)–P(7) 2.261(7), Cu(1)–P(1) 2.301(7), Cu(2)–P(2) 2.285(6), Cu(2)–P(5) 2.301(7), Cu(3)–P(3) 2.295(7), Cu(2)–I(2) 2.603(3), Cu(1)–I(1) 2.551(3), P(3)–Cu(3)–I(3) 98.79(13), P(8)–Cu(5)–I(4) 119.58(14).

Bei **16** handelt es sich um ein dreidimensionales Polymer aus Pentaphosphaferrrocen- und  $\text{CuI}$ -Bausteinen. Die Pentaphosphaferrrocenmoleküle zeigen einen 1,2,3,4-Koordinationsmodus. In **16** werden jeweils 4 Pentaphosphaferrrocenmoleküle über eine  $\text{Cu}_5\text{I}_6$ -

Einheit miteinander verbrückt. Alle Cu-Atome dieser Brücke sind tetraedrisch von zwei Phosphoratomen verschiedener Pentaphosphaferrocene sowie 2 Iodatomen umgeben. Man beobachtet in der Brücke das Vorliegen verschiedener Ringe unterschiedlicher Größe: 5-Ringe ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{I}$ ) und 7-Ringe ( $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{I}_2$ ) an deren Aufbau jeweils nur ein *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligand beteiligt ist, sowie größere 8- ( $\text{Cu}_3\text{P}_4\text{I}$ ) und 10-gliedrige Ringe ( $\text{Cu}_4\text{P}_4\text{I}_2$ ), an deren Aufbau zwei *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden beteiligt sind. Zwei der vier Pentaphosphaferrocenmoleküle koordinieren zusätzlich noch an eine  $\text{Cu}_3\text{I}_2$ -Einheit, von welcher wiederum jedes Cu-Atom tetraedrisch von 2 Phosphoratomen zweier unterschiedlicher Pentaphosphaferrocene und 2 Iod-Atomen umgeben ist. Bei **16** handelt es sich um eine relativ poröse Struktur. Abbildung 41 zeigt einen größeren Ausschnitt von **16**, auf dem man einen Teil der vorliegenden Hohlräume erkennen kann.



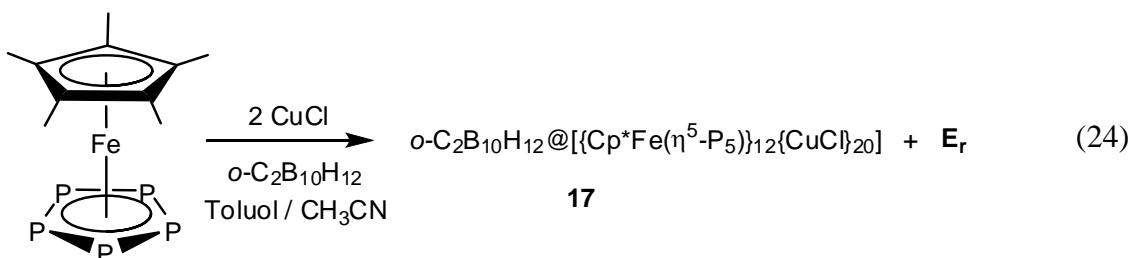
**Abbildung 41:** Vergrößerter Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **16**. Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die P–P-Bindungsabstände in **16** betragen zwischen 2.056(10) ( $\text{P}(2)\text{–P}(3)$ ) und 2.125(7) Å ( $\text{P}(5)\text{–P}(6)$ ) und sind damit gut vergleichbar mit denen im zweidimensionalen CuI-haltigen Polymer **12** (2.099(7)–2.117(7) Å), in welchem auch ein 1,2,3,4-Koordinationsmodus des Pentaphosphaferrocens vorliegt, sowie mit der P–P-Bindungslänge im freien  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (2.117(4) Å). Die Cu–P-Abstände sind mit 2.274(6) ( $\text{Cu}(5)\text{–P}(8)$ ) bis 2.301(7) Å ( $\text{Cu}(1)\text{–P}(1)$ )

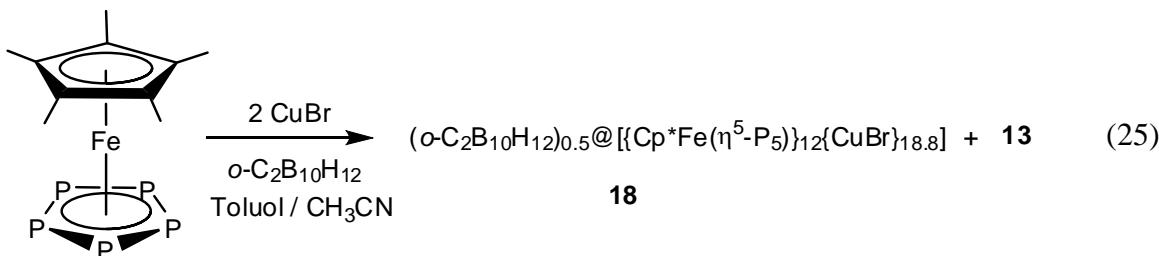
in derselben Größenordnung wie die Cu–P-Abstände in **12** (2.234(6)–2.275(6) Å), **13** (CuBr-haltiger, 90er Ball, 2.263(8)–2.353(2) Å) und **14** (CuCl-haltiger, 99er Ball, 2.201(7)–2.389(9) Å). Die Cu-Atome Cu(3) und Cu(5) sind in der Molekülstruktur vom **16** über 2 Positionen fehlgeordnet (50% Besetzung), sodass damit auch die daran gebundenen I-Atome (I(1), I(4)) zu 50% terminal gebunden bzw. als verbrückende Halogenide vorliegen.

### 3.3.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Gegenwart von *ortho*-Carboran

Überschichtet man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und *ortho*-Carboran im stöchiometrischen Verhältnis 1:12 in Toluol vorsichtig mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , so ist an der Phasengrenze eine deutliche Farbveränderung nach rotbraun im Falle von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  bzw. orangefarben bei  $\text{CuI}$  festzustellen. Nach vollständiger Diffusion bilden sich im Falle von  $\text{CuCl}$  im Laufe von drei bis vier Tagen sowohl dunkelbraune Würfel der sphärischen Verbindung  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}\}$  (**17**) als auch sehr feine hellbraune Häärchen des bekannten sphärischen Moleküls **E<sub>r</sub>** (Gleichung (24)). Die maximalen Ausbeuten an **17** bei dieser Reaktion betragen 26 %, dieser Wert kann durch Erhöhung des Templatanteils in der Reaktionsmischung nicht gesteigert werden.

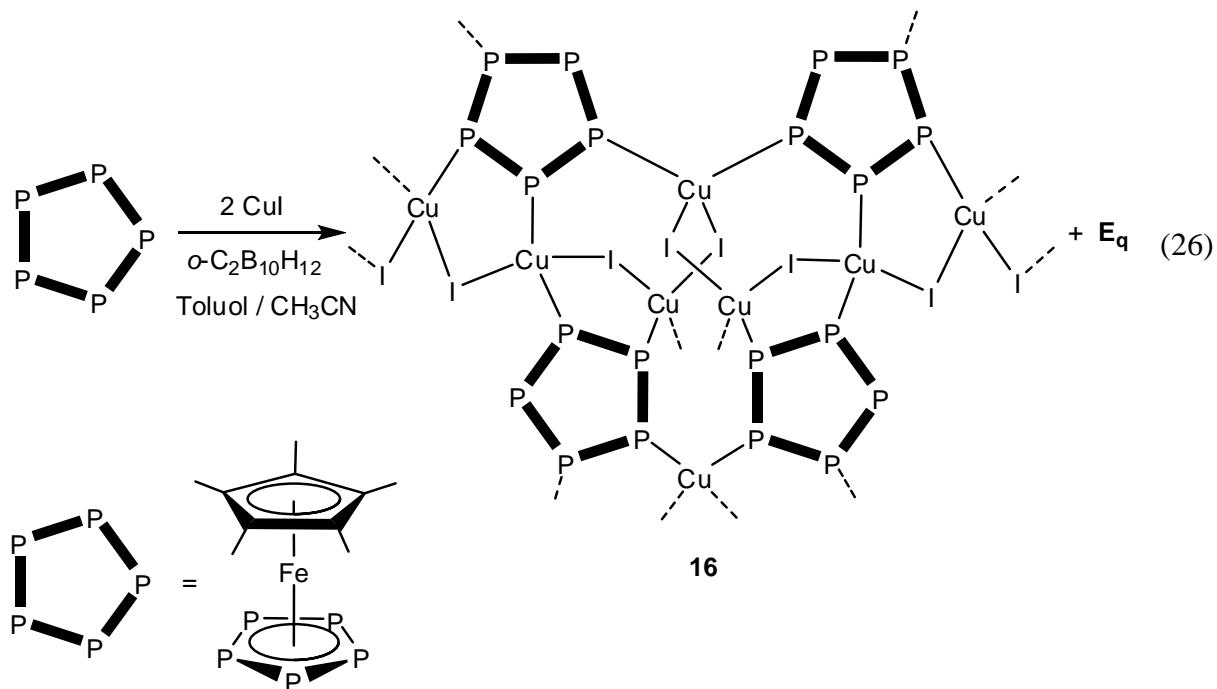


Im Falle von  $\text{CuBr}$  bilden sich innerhalb von 2 Wochen dunkelbraune Blöcke zweier unterschiedlicher Verbindungen, welche sich allerdings rein optisch nicht unterscheiden lassen. Durch Röntgenbeugung können beide Verbindungen identifiziert werden. Zum einen das zu **17** isostrukturelle sphärische Moleköl ( $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})_{0.5}@\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_{12}\{\text{CuBr}\}_{18.8}\}$  (**18**) und daneben das sphärische Moleköl **13**, welches eindeutig als Hauptprodukt der Reaktion vorliegt (Gleichung (25)). Die Ausbeute an **18** beläuft sich bei dieser Reaktion nur auf ein paar Kristalle.



Die schlechten Ausbeuten an **18**, welche auch in wiederholten Ansätzen durch Erhöhung des *ortho*-Carboran-Anteils in den Reaktionslösungen nicht gesteigert werden konnten, verhinderten neben der Kristallstrukturanalyse die Durchführung weiterer analytischer Methoden.

Im Falle von CuI bildet sich unlöslicher orangefarbener Feststoff. Nach Filtration bilden sich in der Mutterlauge rot-braune, quaderförmige Kristalle von  $\left[\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}[Cp^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{Cu(\mu\text{-I})\}_8\right]_n$  (**16**), sowie die polymere Verbindung **E<sub>q</sub>** in vergleichbarer Menge. Allerdings besitzen die Kristalle von **16** eine leicht andere Elementarzelle als bei dem im vorigen Kapitel beschriebenen Ansatz. Die maximalen Ausbeuten bei der Reaktion zu **16** in Anwesenheit von *ortho*-Carboran betragen nur 16 %. In Gegenwart von C<sub>70</sub> kann man Ausbeuten von 52 % erreichen.



Bei der Bildung von **17** wird die Mutterlauge nicht vollständig entfärbt. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigt zwei Signale. Ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 150.8$  ppm sowie ein sehr breites Signal bei  $\delta = 68.7$  ppm. Das Integralverhältnis beträgt 1:2.5. Das scharfe Singulett kann dem freien Pentaphosphaferrocen zugeordnet werden, das breite Signal dem CuCl-haltigen 90er Ball (**E<sub>r</sub>**). Dies entspricht auch

der Beobachtung, dass es sich bei **E<sub>r</sub>** um eine lösliche, bei **17** dagegen um eine in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche, sphärische Verbindung handelt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Mutterlauge sieht man die Signale des *ortho*-Carborans bei  $\delta = -3.32, -9.88, -13.97$  und  $-14.82$  ppm in Form von breiten Singuletts. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum spaltet jedes Signal in ein Dublett aufgrund der Kopplung zu den Protonen auf, wobei sich aber die beiden hochfeldverschobenen Signale überlagern. Die  $^1J_{\text{B},\text{H}}$  Kopplungskonstante beträgt 149.9 Hz. Bei freiem *ortho*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> beobachtet man die Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei den vergleichbaren chemischen Verschiebungen von  $\delta = -3.04, -9.66, -13.85$  und  $-14.84$  ppm. Durch Einengen der Mutterlauge konnten keine weiteren Kristalle gewonnen werden.

Die erhaltenen Kristalle wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit *n*-Hexan gewaschen. **17** konnte durch Auflösen der hellbraunen Nadeln (**E<sub>r</sub>**) in einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Mischung weitestgehend rein erhalten werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der aufgelösten Nadeln beobachtet man drei Signale. Zwei relativ scharfe Singuletts bei  $\delta = 159.9$  und  $150.3$  ppm sowie ein sehr breites Signal bei 68.2 ppm. Das breite, zu hohem Feld verschobene Signal kann wiederum dem bekannten sphärischen Molekül **E<sub>r</sub>** zugeordnet werden, die Signale bei tieferem Feld dem freien Pentaphosphaferrocen bzw. dem eingeschlossenen Pentaphosphaferrocenmolekül in **E<sub>r</sub>**. Die Integralverhältnisse von 1:1:12 bestätigen dies. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Nadeln ist kein Signal zu sehen, so dass eine Anwesenheit des *ortho*-Carborans ausgeschlossen werden kann. Von den Nadeln war die Bestimmung der Zellkonstanten mittels des Röntgendiffraktometers nicht möglich. Aufgrund ihrer geringen Größe zeigten die Kristalle selbst bei hohen Belichtungszeiten nur wenige Reflexe.

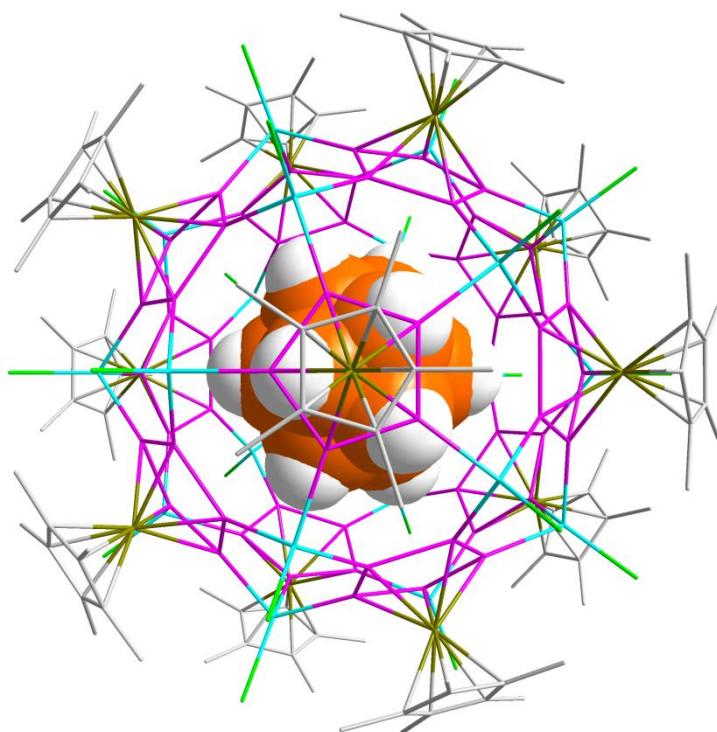
Die gewaschenen und getrockneten dunkelbraunen Würfel von **17** konnten aufgrund der Unlöslichkeit nur durch Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet man schwache und breite Signale für das eingeschlossene *ortho*-Carboran bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -7.4, -14.3, -18.8$  und  $-19.7$  ppm. Im Vergleich dazu beobachtet man die Signale für freies *o*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum bei  $\delta = -2.5, -9.2, -13.5$  und  $-14.5$  ppm in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten.<sup>[70]</sup> Die Hochfeldverschiebung der Signale für das eingeschlossene *ortho*-Carboran deutet auf eine elektronische Wechselwirkung des eingeschlossenen Gastes mit dem Wirtsmolekül hin. Es erfolgt offensichtlich eine teilweise Ladungsverschiebung vom anorganischen Wirtsmolekül auf das eingeschlossene *ortho*-Carboran-Molekül. Dieses Verhalten wurde bereits bei dem eingeschlossenen Fullerene in Verbindung **14** (vgl. Kapitel

3.3.1) beobachtet. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **17** beobachtet man ein breites Signal bei  $\delta = 113$  ppm. Allerdings tritt zusätzlich noch das Signal des Nebenprodukts **E<sub>r</sub>** (welches nicht restlos entfernt werden konnte) bei einer chemischen Verschiebung von 68 ppm auf. Im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum von **17** können aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nur die Signale für die Cp\*-Liganden bei  $\delta = 93$  und 13 ppm beobachtet werden. Die Signale für die beiden C-Atome des *ortho*-Carborans werden aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kerns und der geringen Konzentration (verglichen mit 120 C-Atomen der Cp\*-Liganden) nicht beobachtet. Das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von **17** zeigt zwei sehr breite, unstrukturierte Signale bei chemischen Verschiebungen von 7 und 1.5 ppm, die mit denen des *ortho*-Carborans (vgl. freies *o*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>:  $\delta = 1.4 - 3.6$  ppm) überlagert sind.

Weiterhin konnte von **17** ein IR-Spektrum angefertigt werden. Dabei beobachtet man die BH-Valenzschwingungsbande bei  $2592\text{ cm}^{-1}$  und die CH-Valenzschwingungsbande bei  $3042\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich dazu tritt die BH-Streckschwingung des freien *ortho*-Carborans bei einer Wellenzahl von  $2600\text{ cm}^{-1}$  und die CH-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $3070\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen für das eingeschlossene *ortho*-Carboran in **17** ist ein weiterer Beleg für die elektronische Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen Gast und dem anorganischen Wirtsmolekül.

### 3.3.3.1 Die Molekülstruktur von $\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}$ (17)

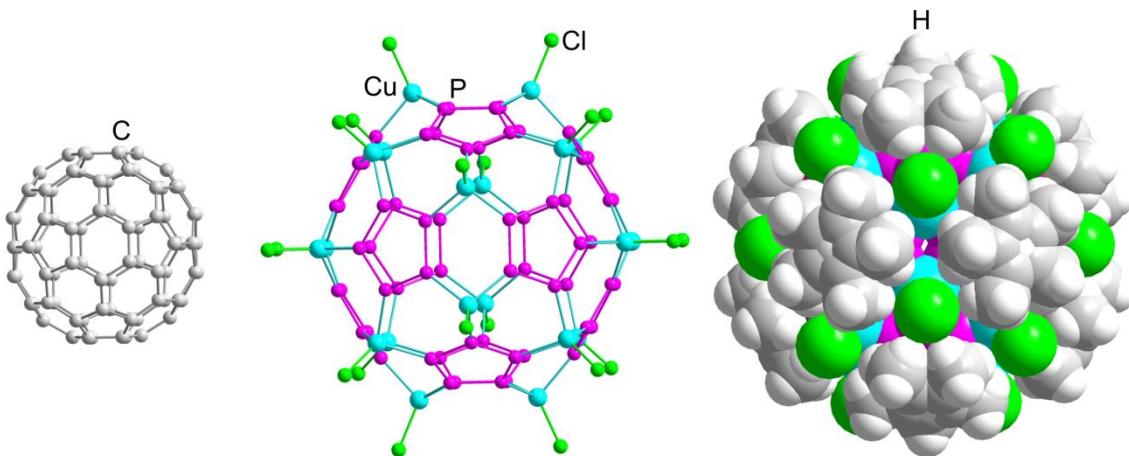
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **17** erhält man durch Überschichtungsreaktionen in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form braunschwarzer Würfel. Verbindung **17** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **17** ist in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von **17** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Das Wirtsmolekül ist im wires/sticks-Modell dargestellt, das Gastmolekül als space-filling Modell. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(2)–P(3) 2.103(1), P(2)–P(2') 2.086(1), P(1)–P(3) 2.098(1), P(2)–Cu(1) 2.282(1), P(3)–Cu(2) 2.307(1), P(1)–Cu(1) 2.308(1), Cu(2)–Cl(2) 2.195(1), Cu(1)–Cl(1) 2.195(1), P(2)–Cu(1)–P(1) 99.81(1), P(2)–Cu(1)–P(2') 96.58(1), P(3)–Cu(2)–Cl(2) 118.46(1), P(2)–Cu(1)–Cl(1) 120.53(1).

Zentrales Strukturmotiv von Verbindung **17** ist ein von dem anorganischen Wirtsmolekül  $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}$  umhülltes *ortho*-Carboran-Molekül. Das Wirtsmolekül von **17** besteht aus 12 Pentaphosphapherrocen- und 20 CuCl-Einheiten, wobei die

Pentaphosphaferrocenmoleküle über jedes Phosphoratom des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden an Kupferatome koordinieren. Durch die Koordination dreier verschiedener *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden an ein Kupferatom entstehen sechsgliedrige Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ringe. Das gesamte sphärische Molekül wird aus 30 sechsgliedrigen (Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ringe) und 12 fünfgliedrigen (*cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden) Ringen aufgebaut. **17** besteht aus insgesamt 80 Gerüstatomen, das heißt aus zwei direkt aneinander kondensierten 40er Halbschalen (vgl. 3.2.3.3). Deshalb wird **17** im Folgenden als CuCl-haltiger, 80er Ball bezeichnet. Die identischen Halbschalen konnten bereits als Bausteine bei **E<sub>r</sub>** und **13** beobachtet werden, allerdings sind sie in diesen Verbindungen durch 5 Br<sup>-</sup> (zwischen den endständigen Cu-Atomen) und 5 [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Fragmente verknüpft, wodurch entsprechend die sphärischen Verbindungen bestehend aus 90 Gerüstatomen entstehen. Verbindung **17** stellt mit seinen 80 Gerüstatomen das erste anorganische Analogon des ikosaedrischen Fullerenen C<sub>80</sub> dar. Sowohl **17** als auch das ikosaedrische C<sub>80</sub> Isomer bestehen aus 12 5-Ringen, 30 6-Ringen und beide erfüllen die *isolated pentagon rule*.<sup>3</sup> Während das ikosaedrische C<sub>80</sub>-Molekül einen Aussendurchmesser von 1.13 nm aufweist, ist Verbindung **17** mit einem Aussendurchmesser von 2.3 nm mehr als doppelt so groß. Ein Vergleich zwischen **17** und dem ikosaedrischen C<sub>80</sub> ist in Abbildung 43 gezeigt.

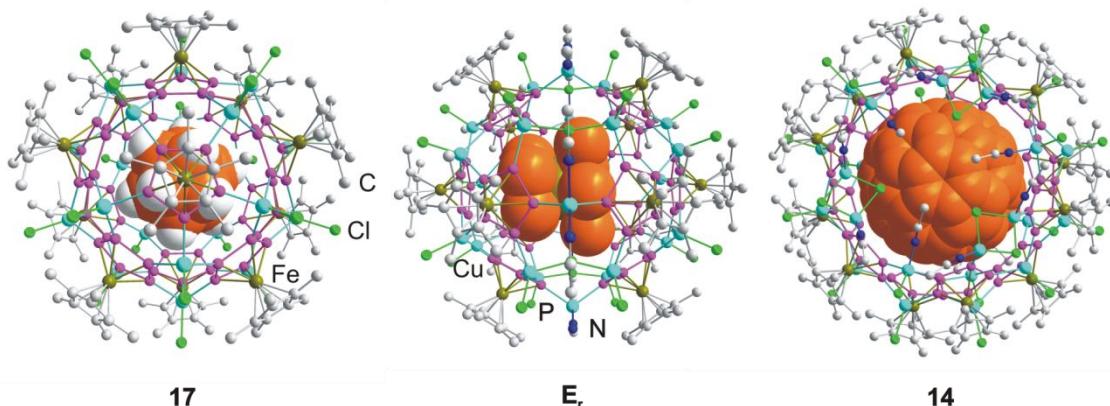


**Abbildung 43:** Vergleich zwischen dem ikosaedrischen C<sub>80</sub> (links), dem anorganischen Kern von **17** (Mitte) sowie dem vollständigen Molekül **17** (rechts).

Die P–P-Bindungsabstände in **17** liegen zwischen 2.086(1) und 2.103(1) Å und sind damit etwas kürzer als im unkoordinierten *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligandkomplex [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å) und in **14** (CuCl-haltiger, 99er Ball) (2.105(9)–2.126(8) Å), aber in derselben Größenordnung

<sup>3</sup> Isolated pentagon rule (IPR): Fullerene, bei deren Aufbau alle 5-Ringe im Molekül durch 6-Ringe voneinander getrennt sind, sind thermodynamisch stabiler als jene, bei denen direkt aneinander kondensiert 5-Ringe vorliegen.

wie die beobachteten Bindungslängen in dem sphärischen Molekül **E<sub>r</sub>** (2.072(6)–2.122(6) Å). Die Cu–P-Bindungslängen von **17** betragen zwischen 2.282(3) und 2.307(4) Å, und stimmen damit gut mit den beobachteten Werten in **14** (2.201(7)–2.389(9) Å) oder **E<sub>r</sub>** (2.264(5)–2.39(5) Å) überein. Die beobachteten Cu–Cl-Bindungslängen mit 2.195(4) beziehungsweise 2.195(6) Å in **17** sind etwas kürzer als jene in **14** (2.199(4)–2.359(5) Å) und **E<sub>r</sub>** (2.189(5)–2.255(5) Å (terminale CuCl-Einheiten), 2.294(6)–2.353(6) Å (verbrückende CuCl-Einheiten)). In Abbildung 44 ist ein Vergleich der drei bisher isolierten Strukturmotive sphärischer Verbindungen, bestehend aus den Bausteinen Pentaphosphaferrocen, CuCl und verschiedener Templatmoleküle gezeigt. Verbindung **17** besteht aus 80 Gerüstatomen, **E<sub>r</sub>** aus 90 und **14** sogar aus 99 anorganischen Gerüstatomen.



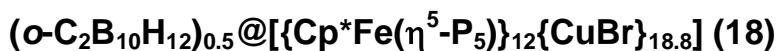
**Abbildung 44:** Vergleich der drei strukturell unterschiedlichen sphärischen Moleküle **17**, **E<sub>r</sub>** und **14** mit den jeweils eingeschlossenen Templaten: in **17**: *o*-Carboran (orangefarben: C/B, weiß: H); in **E<sub>r</sub>**: Pentaphosphaferrocen (orangefarben: P/C, oliv: Fe); in **14**: C<sub>60</sub> (orangefarben: C).

Der Aussendurchmesser von **17** beträgt in etwa 2.3 nm, was sehr gut mit dem beobachteten Aussendurchmesser von **14** (2.3 nm) übereinstimmt und gleichzeitig etwas größer als der Aussendurchmesser von **E<sub>r</sub>** (2.14 nm) ist.<sup>4</sup> Der innere Hohlraum von **17** ist annähernd sphärisch mit einem Innendurchmesser von 0.82 nm, der deutlich kleiner ist als der Innendurchmesser von **14** mit 1.35 nm. Dennoch ist die Größe des Hohlraums gerade groß

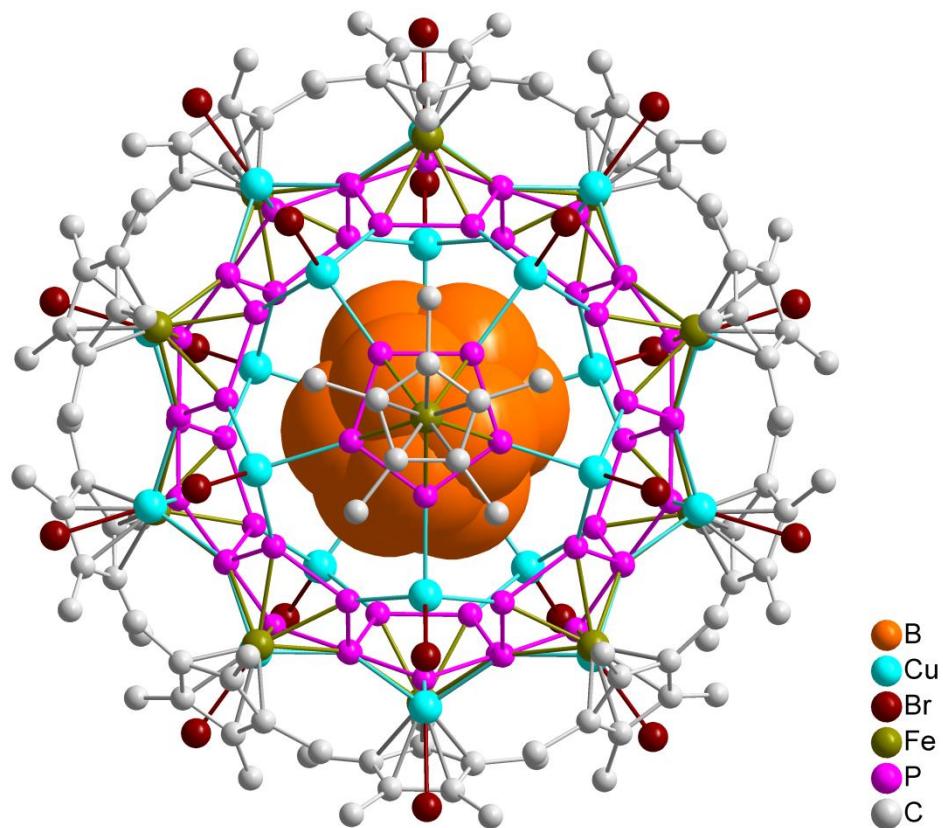
<sup>4</sup> Der Aussendurchmesser von **17** wurde als der Abstand zweier gegenüberliegender Methyl-H-Atome (2.06 nm) plus zweimal dem van-der-Waals-Radius von H (2 x 0.11 nm) berechnet. Der Innendurchmesser des anorganischen Wirtmoleküls von **17** wurde als zweimal der kleinste Abstand zwischen dem theoretischen Zentrum des Moleküls und den Phosphoratomen minus zweimal dem van-der-Waals-Radius von P (2 x 0.18 nm) bestimmt. Die van-der-Waals-Radii wurden der Internetseite <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4> entnommen.

genug für ein *ortho*-Carboran Molekül, welches einen Aussendurchmesser von 0.795 nm aufweist. Das eingeschlossene Molekül zeigt keine Rotation im Festkörper. Aufgrund der kubischen Symmetrie kann bei der Kristallstrukturanalyse zwischen C- und B-Atomen nicht unterschieden werden.

### 3.3.3.2 Die Molekülstruktur von



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **18** erhält man durch Überschichtungreaktionen in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form brauner Kristalle. Verbindung **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **18** ist in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45:** Molekülstruktur von **18** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(94)–P(93) 2.113(4), P(101)–P(102) 2.096(4), P(124)–Cu(30) 2.346(5), P(71)–Cu(30) 2.191(5), Cu(11)–Br(11) 2.339(2), Cu(22)–Br(22) 2.322(2), P(155)–Cu(33)–P(172) 99.28(1), P(144)–Cu(36)–P(163) 98.64(1), P(141)–Cu(31)–Br(31) 118.09(1), P(154)–Cu(40)–Br(40) 119.7(1).

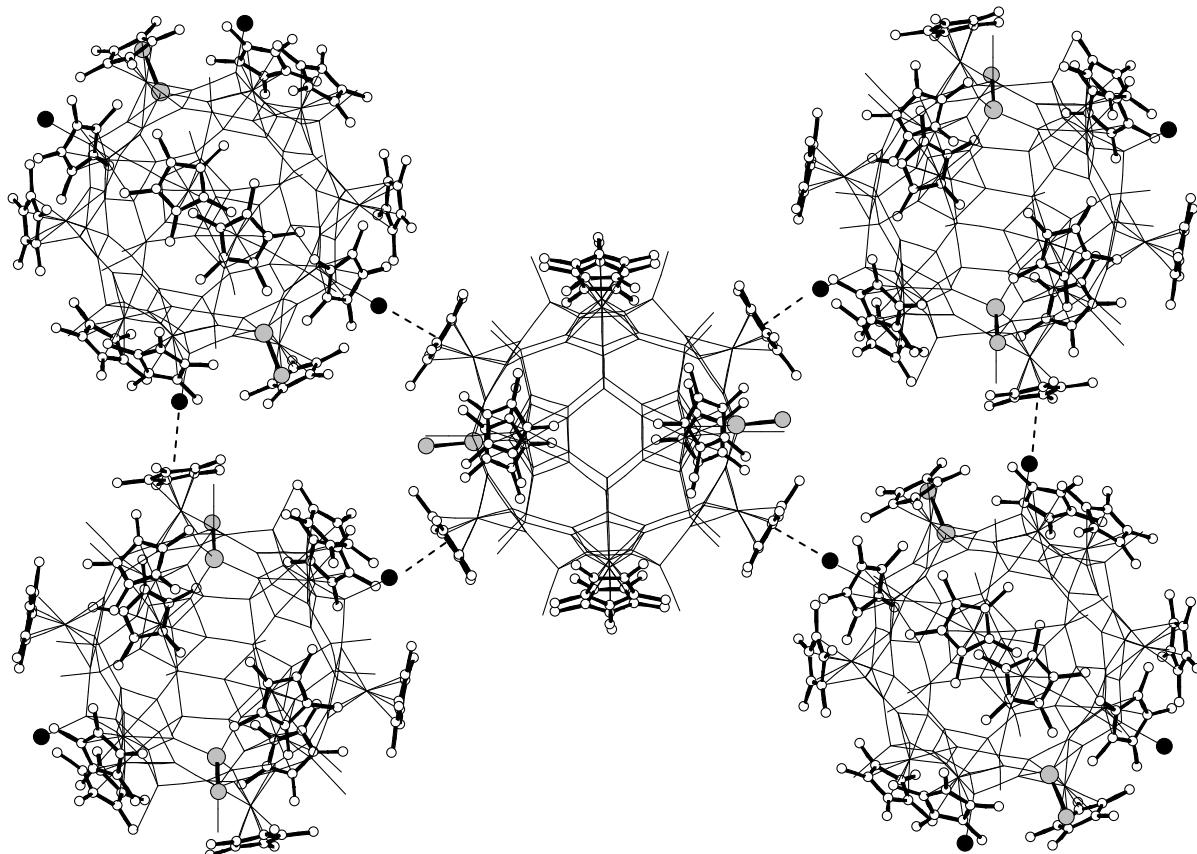
Zentrales Strukturmotiv von **18** ist ein von dem anorganischen Wirtsmolekül  $[\{Cp^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}]_{18.8}$  umhülltes *ortho*-Carboran-Molekül. Der strukturelle Aufbau von **18** entspricht dem von **17** mit der Ausnahme, dass bei **18** 3 CuBr-Einheiten nur zu 40% besetzt sind (dabei handelt es sich um die Atome Cu(13), Cu(30), Cu(37), Br(13), Br(30) und Br(37)). Das bedeutet, dass von 10 sphärischen Molekülen von **18** 6 vollständig besetzt vorliegen, bei vier Molekülen allerdings sind die entsprechenden CuBr-Positionen nicht besetzt. In diesen Molekülen zeigen die angrenzenden *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden nur einen 1,2,3,4-Koordinationsmodus im Vergleich zur üblichen Koordination aller fünf P-Atome der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden bei den sphärischen Verbindungen.

Es liegen zwei 40er Halbschalen vor (vgl. Kapitel 3.2.3.3), die direkt aneinanderkondensiert das Wirtsmolekül von **18** bilden. Aufgrund des Aufbaus von **18** aus 80 anorganischen Gerüstatomen wird **18** im Folgenden als CuBr-haltiger 80er Ball bezeichnet. Die *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der Pentaphosphaferrrocene sind über alle fünf P-Atome an Cu-Atome koordiniert. Das sphärische Molekül **18** ist aus 30 sechsgliedrigen (Cu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Ringe) und 12 fünfgliedrigen (*cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden) Ringen aufgebaut. Die P-P-Atomabstände in **18** liegen zwischen 2.096(4) und 2.113(4) Å und sind damit gut mit jenen in **17** vergleichbar (2.086(1)–2.103(1) Å) und etwas kürzer als im unkoordinierten *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligandkomplex [Cp<sup>\*</sup>Fe( $\eta^5\text{-P}_5$ )] (2.117(4) Å) und in **14** (CuCl-haltiger 99er Ball) (2.105(9)–2.126(8) Å), aber in derselben Größenordnung wie die beobachteten Bindungsabstände in dem sphärischen Molekül **E<sub>r</sub>** (CuCl-haltiger 90er Ball, 2.072(6)–2.122(6) Å). Die Cu–P Bindungslängen von **18** liegen zwischen 2.191(5) und 2.346(5) Å und stimmen damit gut mit jenen in **17** (2.282(3) bis 2.307(4) Å), **14** (2.201(7)–2.389(9) Å) oder **E<sub>r</sub>** (2.264(5)–2.39(5) Å) überein. Die beobachteten Cu–Br-Bindungslängen mit 2.322(2) bis 2.339(2) Å in **18** sind etwas kürzer als jene in **13a** (2.448(5)–2.478(6) Å bei den Cu–Br-Bindungen zu den terminalen Bromatomen) und **15** (2.339(2)–2.365(3) Å) (terminale CuBr-Einheiten).

Der Aussendurchmesser von **18** beträgt in etwa 2.3 nm und ist damit identisch mit jenem in **17** (2.3 nm). Auch im Vergleich mit **13** (CuBr-haltiger, 90er Ball) mit einem durchschnittlichen axialen Aussendurchmesser von 2.26 nm und einem durchschnittlichen äquatorialen Aussendurchmesser von 2.2 nm stimmt **18** sehr gut überein. Auch der innere Hohlraum von **18** ist annähernd sphärisch mit einem Innendurchmesser von 0.82 nm und ist damit gut vergleichbar mit jenem in **17** (0.82 nm) und viel kleiner als bei **13** (durchschnittlicher axialer Innendurchmesser: 1.32 nm, durchschnittlicher äquatorialer Innendurchmesser: 1.19 nm). Die Größe des Hohlraums ist gerade ausreichend für das *ortho*-Carboranmolekül mit seinem Aussendurchmesser von 0.79 nm. Das eingeschlossene Molekül

kann im Festkörper bei einer Messtemperatur von 123 K sehr wahrscheinlich nicht rotieren, allerdings besitzt es mehrere Orientierungen. Aufgrund der hohen Anzahl an umgebenden Schweratomen kann man bei dem eingeschlossenen *ortho*-Carboran nicht zwischen B- und C-Atomen unterscheiden.

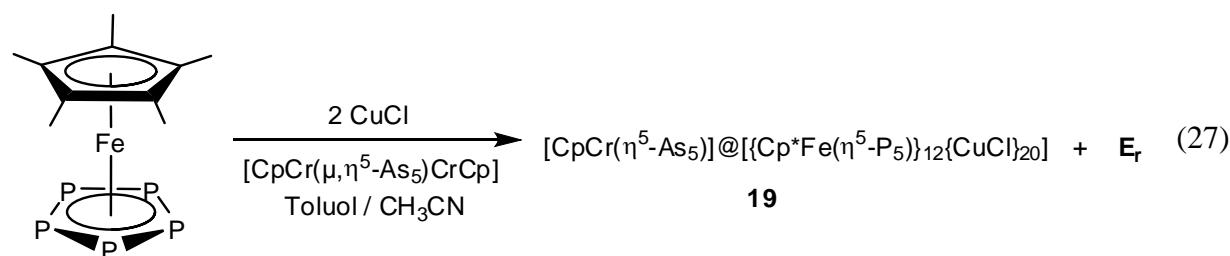
In der Kristallstruktur von **18** werden, wie auch schon bei der sphärischen Verbindung **13**,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Cp\*-Liganden und den Br-Atomen beobachtet (Abbildung 46). Die Abstände zwischen Br und Cp\* liegen zwischen 3.288–3.523 Å.



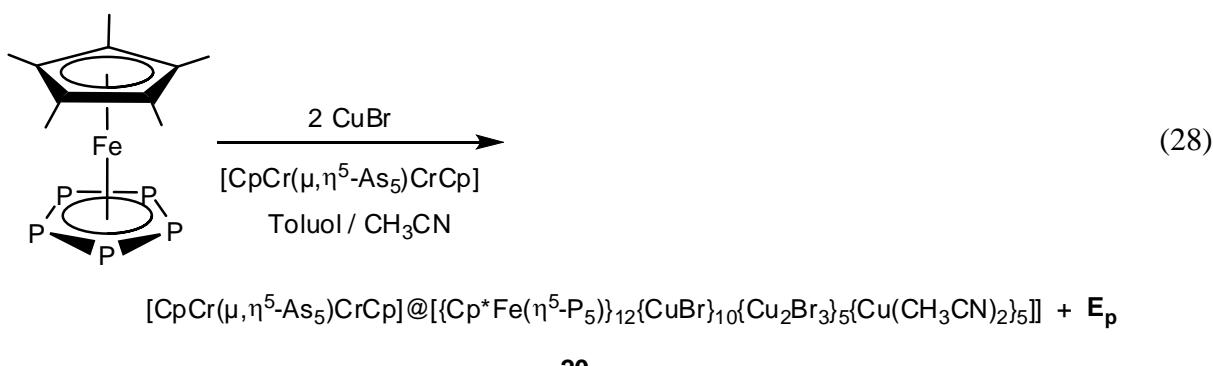
**Abbildung 46:** Beobachtete  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den sphärischen Molekülen **18**. Grau: nur teilbesetzte CuBr-Positionen.

### 3.3.4 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Gegenwart von $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$

Bei der vorsichtigen Überschichtung einer Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und dem Tripeldeckerkomplex  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  in Toluol in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist an der Phasengrenze im Falle von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  eine schnelle Farbveränderung nach braun festzustellen. Im Falle von  $\text{CuI}$  kommt es zur Bildung eines orangefarbenen, unlöslichen Niederschlags. Nach vollständiger Diffusion bilden sich im Laufe von zwei bis vier Tagen im Falle von  $\text{CuCl}$  dunkelbraune Würfel von  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$  (**19**) in maximalen Ausbeuten von 43 %, sowie dunkelbraune Prismen des Edukts  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  und gelb-braune Nadeln des bekannten,  $\text{CuCl}$ -haltigen, 90er Balls (**E<sub>r</sub>**) (Gleichung (27)).



Im Falle von  $\text{CuBr}$  bilden sich nach vollständiger Diffusion innerhalb von vier bis sechs Tagen braune Platten der bekannten polymeren Verbindung **E<sub>p</sub>** sowie dunkle Würfel von  $(\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp})@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Br}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$  (**20**) in maximalen Ausbeuten von 50% (**20 + E<sub>p</sub>**) (Gleichung (28)).



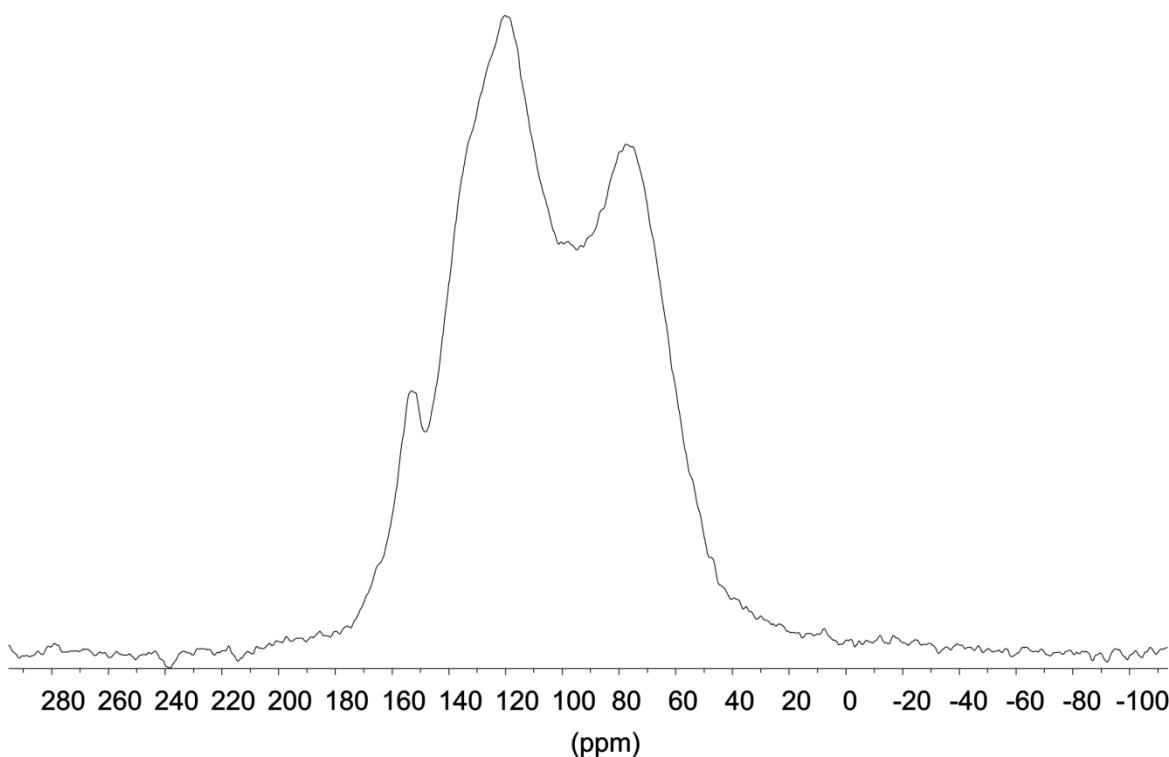
Im Falle von  $\text{CuI}$  konnten keine kristallinen Produkte erhalten werden.

Die Mutterlauge wird bei allen drei Umsetzungen nicht vollständig entfärbt, jedoch konnten durch Einengen der Mutterlauge keine weiteren Kristalle gewonnen werden.

Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge von **19** sieht man bei  $m/z = 345.9$  den Peak für  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$  und bei  $m/z = 284.0$  den Peak für das  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_3]^+$ -Fragment. Im Kationenteil

des ESI-Massenspektrum beobachtet man bei  $m/z = 854.5$  das  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)_2\text{Cu}_2\text{Cl})]^+$  und bei  $m/z = 754.7$  das  $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\text{Cu})]^+$ . Im Anionenteil beobachtet man die Peaks für verschiedene CuCl-Fragmente. Das Signal bei  $m/z = 332.5$  entspricht  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$ , bei  $m/z = 232.7$   $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  und bei  $m/z = 134.8$   $[\text{CuCl}_2]^-$ .

Die erhaltenen Kristalle wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Pentan gewaschen. Die Abtrennung des Eduktes ist durch gezieltes Auflösen der Eduktkristalle in Toluol möglich,  $\mathbf{E_r}$  konnte durch Waschen der Kristalle mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischungen weitestgehend entfernt werden. Die Kristalle von **19** sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich und wurden daher mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum sieht man drei Signale bei  $\delta = 157$ , 120.1 und 77.4 ppm (Abbildung 47). Dabei können die beiden Signale bei hohem und bei tiefem Feld  $\mathbf{E_r}$  zugeordnet werden (man beobachtet die Signale von  $\mathbf{E_r}$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 160.2$  und 75 ppm).<sup>[59]</sup> Das mittlere Signal bei einer chemischen Verschiebung von 120.1 ppm stammt von **19**. Das Signal für Verbindung **17** (besteht aus dem isostrukturellen Wirtsmolekül) beobachtet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung von  $\delta = 113$  ppm.



**Abbildung 47:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **19**.

Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Signale bei  $\delta = 13.7$  und  $95.4$  ppm den Cp\*-Liganden zuordnen. Weitere Aussagen können aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Spektrum nicht getroffen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei tiefem Feld ein sehr breites Signal bei  $\delta = 19$  ppm, welches den Protonen des eingeschlossenen  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ -Fragments zugeordnet werden kann (Literaturvergleiche sind nicht möglich, da über ein  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ -Fragment bisher nicht berichtet werden konnte). Das eingesetzte Edukt  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  zeigt eine starke paramagnetische Tieffeldverschiebung der Protonen am Cp-Liganden von  $\delta = 23.8$  ppm in Lösung.<sup>[71]</sup> Durch die Fragmentierung und Umhüllung wird das Signal der Protonen zu höherem Feld verschoben, was auf die Übertragung von Elektronendichte vom Wirts- auf das Gastmolekül deutet. Diese Tendenz in der Verschiebung der NMR-Signale der eingeschlossenen Verbindungen zu höherem Feld wurde auch schon bei den Verbindungen **14** (CuCl-haltiger, 99er Ball) und **17** (CuCl-haltiger, 80er Ball) beobachtet.

Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge von **20** sieht man bei  $m/z = 346.0$  das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ , sowie bei  $m/z = 284.0$  den Peak für das  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_3]^+$ -Fragment. Im Kationenteil des ESI-Massenspektrums beobachtet man bei  $m/z = 326.0$  das  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$  und bei  $m/z = 144.9$  das  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ . Im Anionenteil beobachtet man die Signale für verschiedene CuBr-haltige Anionen. Bei  $m/z = 798.2$  ein  $[\text{Cu}_5\text{Br}_6]^-$ , bei  $m/z = 654.3$  ein  $[\text{Cu}_4\text{Br}_5]^-$ , bei  $m/z = 510.4$  ein  $[\text{Cu}_3\text{Br}_4]^-$ , bei  $m/z = 366.5$  ein  $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$  und bei  $m/z = 222.7$  ein  $[\text{CuBr}_2]^-$ .

Das Kristallgemisch von **20** und **E<sub>p</sub>** wurde per Hand unter dem Mikroskop separiert und die Kristalle von **20** wurden mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum erkennt man das Signal für **20**, bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 74.2$  ppm (Abbildung 48). Daneben tritt bei  $\delta = 116.3$  ppm ein weiteres Signal auf, welches nicht zugeordnet werden kann. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit dem  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der isostrukturellen sphärischen Verbindung **13**. Auch hier wird das Signal von **13** bei  $\delta = 74$  ppm von einem zweiten Peak bei  $\delta = 116$  ppm begleitet.<sup>[59]</sup> Das eingeschlossene Pentaphosphaferrrocen in **13** erwartet man bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 149.9$  ppm, allerdings wird dieses Signal oft von dem bei  $\delta = 116$  ppm überlagert. Im Spektrum von **20** erkennt man die Andeutung einer Schulter bei  $\delta = 152$  ppm. Das könnte auf die Anwesenheit von **13** in der Probe deuten. Da sich die Kristalle von **20** und **13** weder optisch noch durch Bestimmung der Elementarzelle voneinander unterscheiden lassen, kann die Anwesenheit von **13** nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

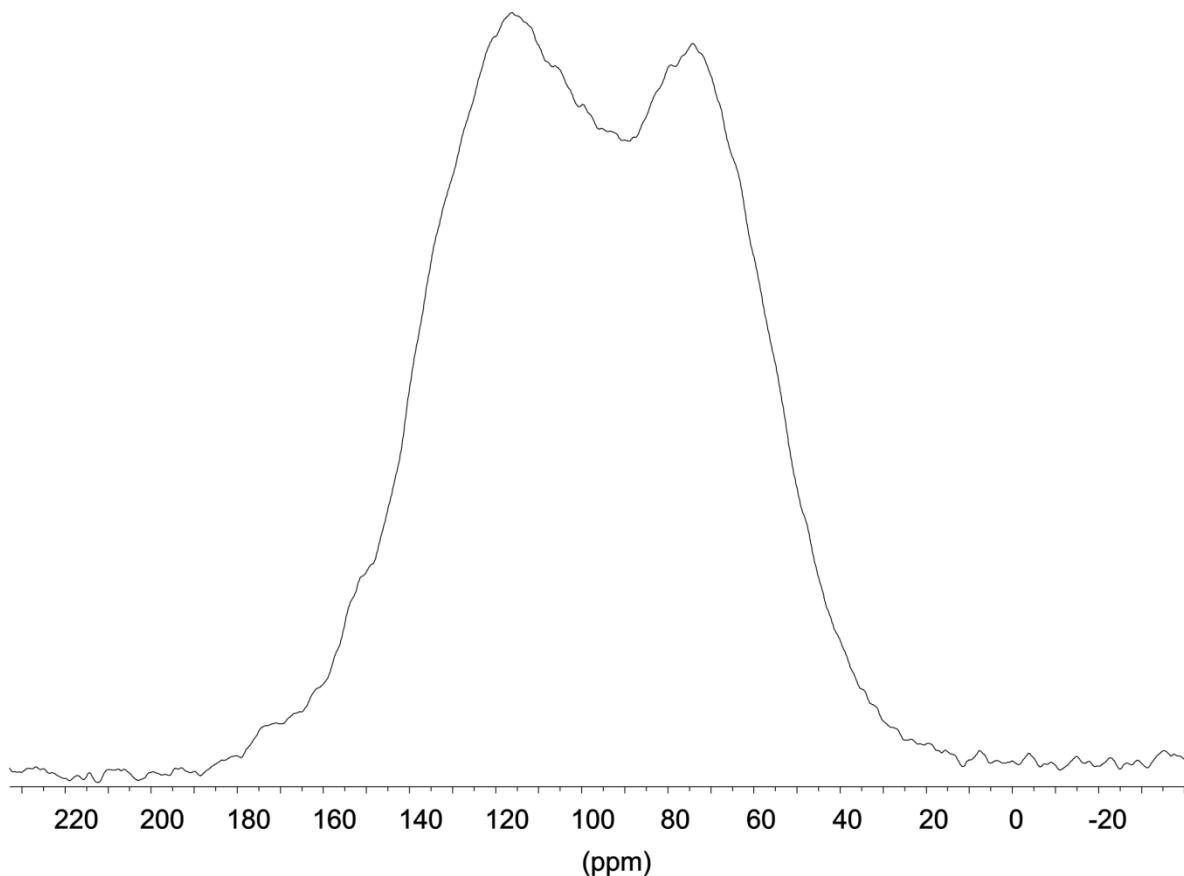


Abbildung 48:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **20**.

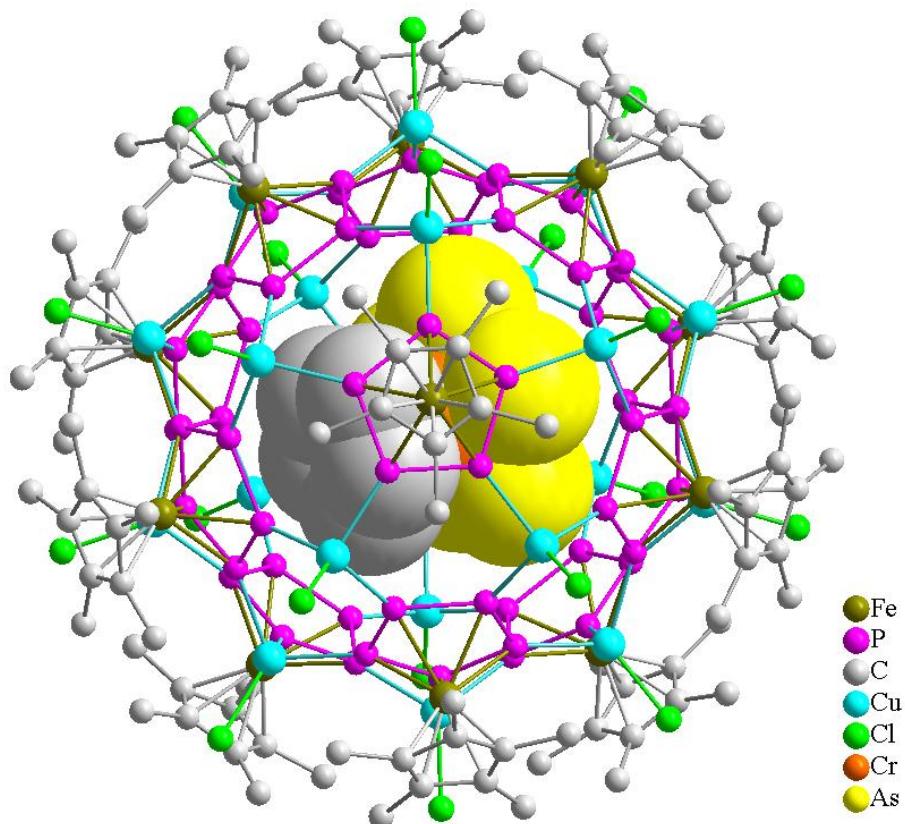
Im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum sieht man das Signal für das eingeschlossene  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  in **20** bei einer chemischen Verschiebung von 19.9 ppm. Das Signal für freies  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 23.8$  ppm.<sup>[71]</sup> Damit kommt es auch im Falle von **20** zu einer Verschiebung des NMR-Signals des eingeschlossenen Moleküls zu höherem Feld durch die Umhüllung, was in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei **14** (CuCl-haltiger, 99er Ball), **17** (CuCl-haltiger 80er Ball) und **19** (CuCl-haltiger, 80er Ball mit eingeschlossenem  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ) steht. Im Vergleich mit **19**, bei dem das Signal für das eingeschlossene  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ -Fragment bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 19$  ppm beobachtet wird, ist bei der Umhüllung des intakten Tripeldeckerkomplexes in **20** die Hochfeldverschiebung weniger stark ausgeprägt.

Wie bereits erwähnt kann Verbindung **20** weder optisch noch durch röntgenographische Bestimmung der Elementarzelle von **13** unterschieden werden. Die Wirtsmoleküle von **20** und **13** sind vollkommen identisch, die beiden Verbindungen unterscheiden sich nur im Gastmolekül. Das Gastmolekül aber hat keinen Einfluss auf die dreidimensionale Anordnung der Wirtsmoleküle im Kristall. Daher erhält man für beide Verbindungen dieselbe Elementarzelle. Will man die Identität des Kristalls röntgenographisch ermitteln, so ist dies folglich nur durch die vollständige Kristallstrukturanalyse möglich. Zusammen mit dem MAS-NMR-Spektrum kann die Bildung von **13** als Nebenprodukt bei der Darstellung von **20** nicht ausgeschlossen werden.

Während es bei der beschriebenen Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  mit CuCl in Gegenwart von  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  zu einer Fragmentierung des eingesetzten Tripeldeckerkomplexes und zur Bildung einer sphärischen Verbindung bestehend aus 80 Gerüstatomen (**19**) kommt, bleibt der Tripeldeckerkomplex im Falle von CuBr intakt und wird als ganzes in eine sphärische Verbindung mit 90 Gerüstatomen eingeschlossen (**20**). Im Falle von CuCl ist also die Bildung des sphärischen Moleküls aus 80 Gerüstatomen thermodynamisch begünstigt (vgl. **17** und **18**: während **17** in guten Ausbeuten dargestellt werden kann, ist die Darstellung des CuBr-haltigen, sphärischen Moleküls mit eingeschlossenem *ortho*-Carboran (**18**) nur in geringen Ausbeuten möglich), so dass es zur Fragmentierung des Templatzs, katalysiert durch CuCl kommt. Im Falle von CuBr ist die Bildung des sphärischen Moleküls mit 90 Gerüstatomen favorisiert und die Fragmentierung des Tripeldeckerkomplexes wird nicht beobachtet. Die Ausbeuten bei der Darstellung von **19** von 43 % können durch eine Erhöhung des Anteils an  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  in der Reaktionslösung nicht gesteigert werden. In diesem Fall beobachtet man eine verstärkte Kristallisation des Tripeldeckerkomplexes im Verlauf der Diffusion der Reaktionslösungen.

### 3.3.4.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$ (19)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **19** erhält man durch Überschichtungstechnik in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form braunschwarzer Kristalle. Verbindung **19** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **19** ist in Abbildung 49 dargestellt.



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von **19** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 2.090(3), P(2)–P(2') 2.143(4), P(1)–P(3) 2.096(4), P(1)–Cu(1) 2.297(3), P(2)–Cu(2) 2.276(3), P(3)–Cu(2) 2.305(3), Cu(2)–Cl(2) 2.208(4), Cu(1)–Cl(1) 2.204(2), P(1)–Cu(1)–P(1) 100.35(10), P(2)–Cu(2)–P(2) 97.80(7), P(2)–Cu(2)–Cl(2) 119.34(6), P(1)–Cu(1)–Cl(1) 117.52(10).

Zentrales Strukturmotiv von Verbindung **19** ist ein von dem anorganischen Wirtsmolekül  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$  umhülltes  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ -Fragment. Das Wirtsmolekül von **19**

entspricht in seinem Aufbau der anorganischen Hülle von **17**. **19** besteht aus 12 Pentaphosphaferrocen- und 20 CuCl-Einheiten, welche miteinander zu einem sphärischen Molekül verknüpft sind, wobei der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand über alle fünf Phosphoratome an Cu-Atome koordiniert. Die P–P-Bindungslängen in **19** liegen zwischen 2.090(1) und 2.143(1) Å und sind damit gut vergleichbar mit jenen im unkoordinierten *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligandkomplex [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å) sowie mit **17** (CuCl-haltiger 80er Ball, 2.086(1)–2.103(1) Å), **18** (CuBr-haltiger 80er Ball, 2.096(4) bis 2.113(4) Å) und **14** (CuCl-haltiger 99er Ball, 2.105(9)–2.126(8) Å). Die Cu–P Bindungslängen von **19** betragen zwischen 2.305(3) und 2.276(2) Å und sind damit gut vergleichbar mit denen in **17** (2.282(3) bis 2.307(4) Å), **18** (2.191(5) bis 2.346(5) Å), **14** (2.201(7)–2.389(9) Å) oder **E<sub>r</sub>** (CuCl-haltiger 90er Ball, 2.264(5)–2.39(5) Å). Die beobachteten Cu–Cl-Bindungslängen mit 2.204(2) beziehungsweise 2.208(4) Å in **19** sind fast identisch mit jenen in den Verbindungen **17** (2.195(4) bis 2.195(6) Å) und etwas kürzer als jene in **14** (2.199(4)–2.359(5) Å) und dem CuCl-haltigen, 90er Ball (**E<sub>r</sub>**) (2.189(5)–2.255(5) Å (terminale CuCl-Einheiten).

Der Aussendurchmesser von **19** ist mit etwa 2.2 nm rund 0.1 nm kleiner als der von **18** (2.3 nm) und **17** (2.3 nm) oder **14** (2.3 nm).<sup>5</sup> Der innere Hohlraum von **19** ist annähernd sphärisch mit einem Innendurchmesser von 0.78 nm und sowie etwas kleiner als der Innendurchmesser von **18** (0.82 nm), **17** (0.82 nm) und **13** (durchschnittlicher axialer Innendurchmesser: 1.32 nm, durchschnittlicher äquatorialer Innendurchmesser: 1.19 nm). Das [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]-Molekül im Inneren des Wirtsmoleküls von **19** weist eine Länge von 0.69 nm (vom Mittelpunkt des Cp-Liganden über das Chromatom bis zum Mittelpunkt des As<sub>5</sub>-Liganden gemessen, wobei die jeweiligen van-der-Waals-Radii berücksichtigt wurden) auf. An der breitesten Stelle des Moleküls (*cyclo*-As<sub>5</sub>-Ligand) beobachtet man einen Durchmesser von 0.75 nm (unter Berücksichtigung des van-der-Waals-Radius von As). Damit passt das Fragment ideal in den inneren sphärischen Hohlraum von **19**. Interessanterweise handelt es sich bei dem eingeschlossenen Molekül um einen 16-Valenzelektronen-Komplex.

Die Dissoziation von [CpCr( $\mu$ , $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)CrCp] zu [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)] und dem [CpCr]-Fragment wurde von Dr. Gábor Balázs mittels quantenchemischen Rechnungen untersucht. Diese wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>[72]</sup> auf dem (RI-)–<sup>[73]</sup> B3LYP<sup>[74]</sup>/TZVP<sup>[75]</sup> oder B3LYP/SV(P)<sup>[76]</sup> Niveau unter Verwendung der „Multipole Accelerated Resolution of

<sup>5</sup> Der Aussendurchmesser von **19** wurde als der Abstand zweier gegenüberliegender Methyl-H-Atome plus zweimal dem van-der-Waals-Radius von H berechnet. Der Innendurchmesser des anorganischen Wirtmoleküls von **19** wurde als der kürzeste Abstand zweier gegenüberliegender Phosphoratome minus zweimal dem van-der-Waals-Radius von P bestimmt. Verwendete van-der-Waals-Radii: H (0.11 nm), P (0.18 nm), As (0.185 nm)

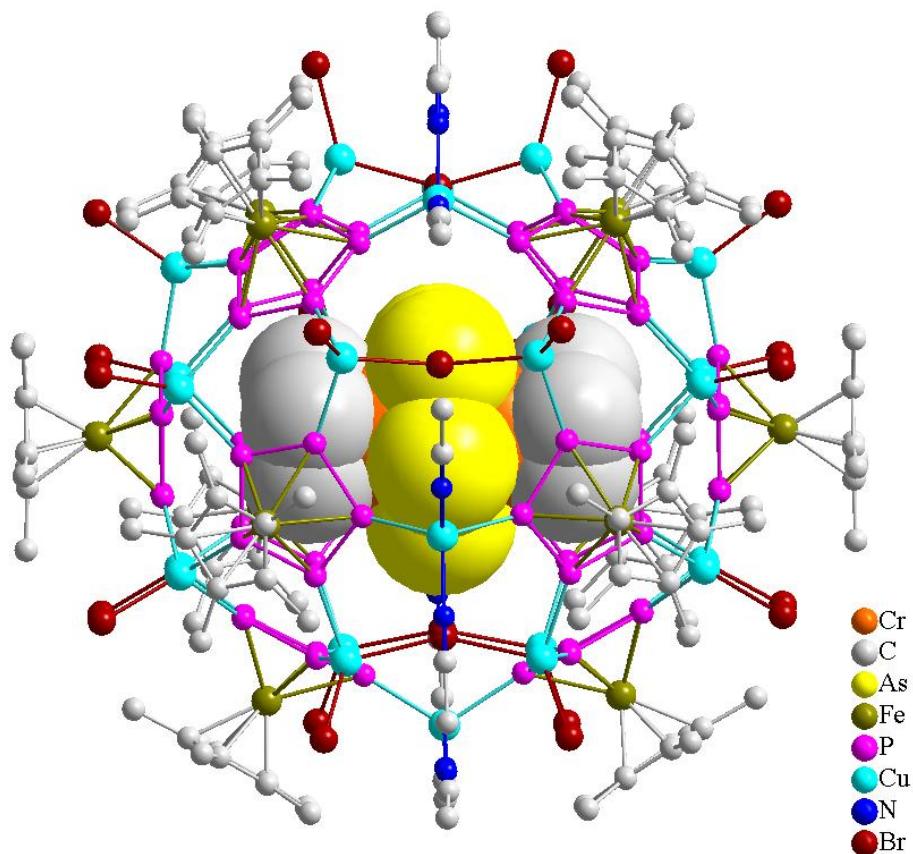
Identity (MARI-J)<sup>c[77]</sup> Näherung durchgeführt. Die Geometrien wurde ohne Symmetriebeschränkungen optimiert. Diesen Rechnungen zufolge liegt der [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]-Komplex in der Gasphase im Grundzustand als Triplettzustand in ekliptischer Konformation vor, der Singulettzustand ist um 25.85 kcal/mol energiereicher. Die Dissoziation von [CpCr( $\mu,\eta^5$ -As<sub>5</sub>)CrCp] in [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)] und ein [CpCr]-Fragment ist mit 98.62 kcal/mol (B3LYP/SV(P)-Niveau) deutlich endotherm. Dieser Wert basiert auf SCF-Energien, der Entropiebeitrag und die Nullpunktsschwingungsenergien sind nicht berücksichtigt. Die hohe Dissoziationsenergie zeigt, daß die Fragmentierung wahrscheinlich auf den stabilisierenden Effekt des sphärischen Moleküls zurückgeführt werden kann.

In Übereinstimmung mit den Rechnungen gibt es keine Berichte über eine beobachtete Zersetzung des Edukts [CpCr( $\mu,\eta^5$ -As<sub>5</sub>)CrCp] zu dem Sandwichkomplex [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]. Daher muss während der Reaktion die Abspaltung eines CpCr-Fragments durch CuCl katalysiert werden und relativ schnell die Umhüllung des reaktiven [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]-Fragments erfolgen. Bei den Umsetzungen mit CuBr und CuI konnte dies nicht beobachtet werden. Damit konnte mit dem Bausteinsystem [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] und CuCl erstmals die Stabilisierung instabiler Fragmente durch deren vollständige Umhüllung realisiert werden. Durch den anorganischen Wirtskomplex wird dem eingeschlossenen Fragment die Möglichkeit zur Weiterreaktion genommen, wodurch sich Anwendungspotential für das System Pentaphosphaferrocen und CuCl als Speichermedium für instabile Verbindungen ergibt.

Das eingeschlossene [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]-Fragment ist im Kristall fehlgeordnet. Dabei ist die Position des zentralen Chromatoms vollbesetzt, der Cp- sowie der *cyclo*-As<sub>5</sub>-Ligand sind über 12 Positionen fehlgeordnet. Der Abstand zwischen dem *cyclo*-As<sub>5</sub>-Liganden des eingeschlossenen [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]-Fragments und dem *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der äußeren Hülle beträgt zwischen 0.63 und 0.88 Å. Der Abstand zwischen dem Cp-Liganden des eingeschlossenen Moleküls und dem *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der äußeren Hülle beträgt zwischen 0.30 und 0.43 Å (wobei die jeweiligen van-der-Waals-Radii berücksichtigt wurden). Man beobachtet somit  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Cp- bzw. dem *cyclo*-As<sub>5</sub>-Liganden und den umgebenden 12 *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden der Pentaphosphaferrocene. Damit handelt es sich bei **19** um einen der ersten Komplexe, bei dem eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Phosphor und Arsen beobachtet wird.

### 3.3.4.2 Die Molekülstruktur von $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Br}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ (20)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **20** erhält man mit Hilfe der Überschichtungstechnik in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form braunschwarzer Kristalle. Verbindung **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmc<sub>2</sub><sub>1</sub> mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **20** ist in Abbildung 50 dargestellt, in Tabelle 7 sind die wichtigsten Bindungslängen und –winkel im Vergleich mit dem CuBr-haltigen, 90er Ball (**13**) aufgeführt.



**Abbildung 50:** Molekülstruktur von **20** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **20** und der Vergleich mit **13a** und **13b**.

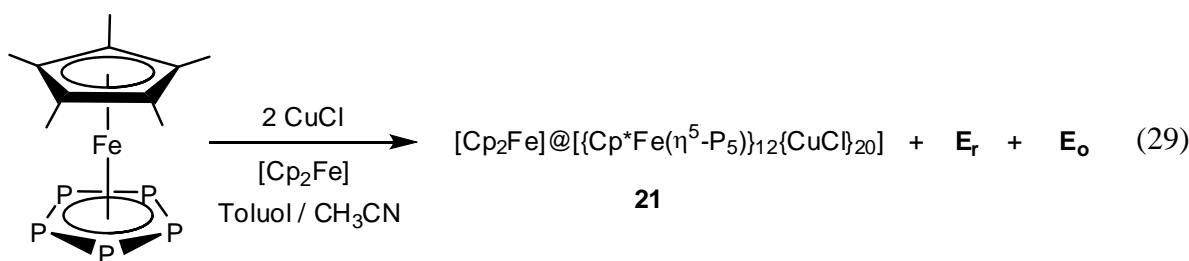
Verbindung	<b>20</b>	<b>13a</b>	<b>13b</b>
Cu–P	2.289(3)(Cu(33)–P(44))– 2.312(3)(Cu(51)–P(53))	2.274(11)–2.328(10)	2.263(8)–2.331(13)
Cu–Br <sub>term</sub>	2.343(1) (Cu(12)–Br(12))– 2.370(2) (Cu(42)–Br(42))	2.448(5)–2.478(6)	2.331(7)–2.366(5)
Cu– Brverbrückend	2.459(3) (Cu(23)–Br(3))– 2.471(2) Cu(22)–Br(2))	2.327(6)–2.472(7)	2.436(7)–2.476(5)
Cu–N <sub>MeCN</sub>	1.968(11) (Cu(33)–N(332))– 2.008(12) (Cu(32)–N(321))	1.93(4)–2.06(4)	1.96(2)–2.10(2)
P–P	2.093(4) (P(75)–P(71))– 2.122(4) (P(74)–P(75))	2.063(14)–2.129(12)	2.085(10)–2.159(9)
P–Cu–P	97.0(1) (P(75)–Cu(53)–P(75))– 115.3(1) (P(44)–Cu(33)–P(73))	97.9(3)–116.0(3)	97.7(4)–119.3(3)
Cu– Brverbrückend– Cu	148.0(1) (Cu(22)–Br(2)–Cu(42))– 152.1(1) (Cu(21)–Br(1)–Cu(41))	142.0(3)–150.16(19)	141.8(2)–151.8(2)

Bei **20** handelt es sich um das anorganische Wirtsmolekül  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Br}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ , welches den Tripeldeckerkomplex  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  einschließt. Das Wirtsmolekül von **20** entspricht in seinem Aufbau der unter Punkt 3.2.3.3 beschriebenen sphärischen Verbindung **13** und besteht somit aus 12 Pentaphosphaferrrocen- und 10 CuBr-Einheiten, welche über  $\text{Cu}_2\text{Br}_3$ - als auch  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Einheiten zu einem sphärischen Molekül miteinander verknüpft sind. Die P–P-Bindungslängen in **20** liegen zwischen 2.093(4) und 2.122(4) Å und damit im Bereich der beobachteten Bindungslänge im unkoordinierten *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ligandkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (2.117(4) Å). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den beobachteten P–P-Bindungslängen in **13a** (2.063(14)–2.129(12) Å) und der isostrukturellen, von 2 C<sub>70</sub> umgebenen, sphärischen Verbindung **15** (2.061(15)–2.137(6) Å). Die Cu–P-Bindungslängen von **20** betragen 2.289(3)–2.312(3) Å, und stimmen damit sehr gut mit den beobachteten Werten in **15** (2.272(4)–2.329(4) Å) und **13a** (2.274(11)–2.328(10) Å) überein. Die beobachteten Cu–Br-Bindungslängen mit 2.343(1)–2.370(2) Å (Abstände zu terminalen Bromatomen) beziehungsweise 2.459(3)–2.471(2) Å (Abstände zu verbrückenden Bromatomen) in **20** sind gut vergleichbar mit jenen in **15** (Cu–Br-Bindungslängen zu terminalen Bromatomen: 2.339(2)–2.365(4) Å; Cu–Br-Bindungslängen zu verbrückenden Bromatomen: 2.451(3)–

2.489(4) Å) und **13a** (Cu–Br-Bindungslängen zu terminalen Bromatomen: 2.448(5)–2.478(6) Å; Cu–Br-Bindungsabstände zu verbrückenden Bromatomen: 2.327(6)–2.472(7) Å). Der Aussendurchmesser von **20** entspricht mit 2.42 nm dem von **13** (Aussendurchmesser 2.39 nm) und ist somit etwas größer als **14** (Aussendurchmesser: 2.3 nm). Der innere Hohlraum von **20** ist annähernd sphärisch mit einem axialen Innendurchmesser von 0.99 nm und einem äquatorialen Innendurchmesser von 0.98 nm. Damit sind die Abmessungen des Innenraums etwas kleiner als jene in **13** (axialer Innendurchmesser: 1.32 nm, äquatorialer Innendurchmesser: 1.16–1.2 nm) und deutlich kleiner als jener von **14** (1.35 nm). Das eingeschlossene  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$ -Molekül im Inneren weist eine Länge von 0.97 nm (vom Mittelpunkt des Cp-Liganden zum Mittelpunkt des zweiten Cp-Liganden unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radii) und an der breitesten Stelle (As<sub>5</sub>-Ligand) einen Durchmesser von 0.75 nm auf, womit es ideal in den Hohlraum des sphärischen Moleküls passt.

### 3.3.5 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuX (X = Cl, Br, I) in Gegenwart von Ferrocen

Überschichtet man eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  in Toluol vorsichtig mit einer Lösung von CuX (X = Cl, Br, I) in CH<sub>3</sub>CN, so ist an der Phasengrenze eine schnelle Farbveränderung nach rotbraun festzustellen. Im Falle von CuCl bilden sich nach vollständiger Diffusion im Laufe von fünf bis sieben Tagen dunkelbraune Blöcke von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$  (**21**), lange gelbbraune Nadeln des CuCl-haltigen 90er Balls (**E<sub>r</sub>**) sowie dünne gelbe Plättchen der polymeren Verbindung **E<sub>o</sub>** (Gleichung (29)). **21** kann in maximalen Ausbeuten von 20 % erhalten werden.



Im Falle von CuBr bilden sich nach vollständiger Diffusion innerhalb von vier bis sechs Tagen dunkelbraune Quader des CuBr-haltigen, 90er Balls (**13**) sowie moosgrüne Platten des Polymers **E<sub>p</sub>**. Eine sphärische Verbindung analog zu **21** konnte nicht isoliert werden.

Im Falle von CuI bildet sich während der Diffusion ein orangefarbener Niederschlag. Nach der vollständigen Diffusion kann die Bildung brauner Platten der polymeren Verbindung **E<sub>q</sub>** sowie roter Oktaeder des dreidimensionalen Polymers **16** beobachtet werden. Die Bildung einer sphärischen Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

Die Mutterlauge wird bei diesen Umsetzungen nicht vollständig entfärbt, jedoch konnten durch Einengen der Mutterlauge keine weiteren kristallinen Feststoffe gewonnen werden.

In der Umsetzung mit CuCl lässt sich die maximale Ausbeute von 20% erreichen, wenn man das Ferrocen im doppelten Überschuss zum Pentaphosphaferrocen einsetzt. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 kann dagegen nur die Bildung einer minimalen Menge von **21** beobachtet werden (12 %). Führt man die Reaktion dagegen in der im Produkt vorgegebenen Stöchiometrie von 1:12 durch, können nur noch vereinzelte Kristalle von **21** im Schlenk beobachtet werden. Den Überschuss des Ferrocens beobachtet man auch im Massenspektrum der Reaktionslösung.

Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge von **21** sieht man bei  $m/z = 185.9$  den Peak für  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ , sowie bei  $m/z = 120.9$  ein  $[\text{Cp}\text{Fe}]^+$ -Fragment. Im Kationenteil des ESI-Massenspektrums beobachtet man zahlreiche Pentaphosphaferrocen- und CuCl-haltigen Fragmente (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Beobachtete Fragmente im Kationen- und Anionenteil des ESI-Massenspektrums der Mutterlauge von **21**.

Kationenteil	
<i>m/z</i>	Fragment
1893.3	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_9Cl_8]^+$
1793.7	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_8Cl_7]^+$
1696.4	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_7Cl_6]^+$
1595.8	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_6Cl_7]^+$
1496.5	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_5Cl_6]^+$
1396.6	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_4Cl_5]^+$
1298.6	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_3Cu_3Cl_4]^+$
1152.2	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2Cu_5Cl_4]^+$
1052.6	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2Cu_4Cl_3]^+$
952.6	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2Cu_3Cl_2]^+$
854.7	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2Cu_2Cl]^+$
754.7	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))_2Cu]^+$
449.8	$[(Cp^*Fe(\eta^5-P_5))CuCH_3CN]^+$
326.1	$[(Cp^*FeCp^*)]^+$

#### Anionenteil

332.5	$[Cu_3Cl_4]^-$
232.7	$[Cu_2Cl_3]^-$
134.8	$[CuCl_2]^-$

Die erhaltenen Kristalle von **21**, **E<sub>r</sub>** und **E<sub>o</sub>** wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Pentan gewaschen. Die gelbbraunen Nadeln von **E<sub>r</sub>** konnten durch Auflösen in einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Mischung abgetrennt werden, wohingegen eine Abtrennung von **21** und **E<sub>o</sub>** aufgrund der Unlöslichkeit beider Verbindungen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht möglich ist. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektrum der Mischung der Kristalle von **21** und **E<sub>o</sub>** beobachtet man das Signal für **21** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 112$  ppm in guter Übereinstimmung mit den isostrukturellen sphärischen Verbindungen **17** ( $\delta = 112$  ppm) und **19** ( $\delta = 120$  ppm). Das Signal von **21** ist allerdings teilweise von den Resonanzen von **E<sub>o</sub>** ( $\delta = 79.5$  und  $135$  ppm) überlagert (Abbildung 51). Im <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum beobachtet man ein sehr breites Signal bei  $\delta = 1$  ppm, sowie ein weiteres Signal bei  $\delta = 7$  ppm. Damit wird das Signal des eingeschlossenen Ferrocens

überlagert bzw. kann nicht zugeordnet werden. Das Signal für freies Ferrocen in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von 4.15 ppm.<sup>[78]</sup>

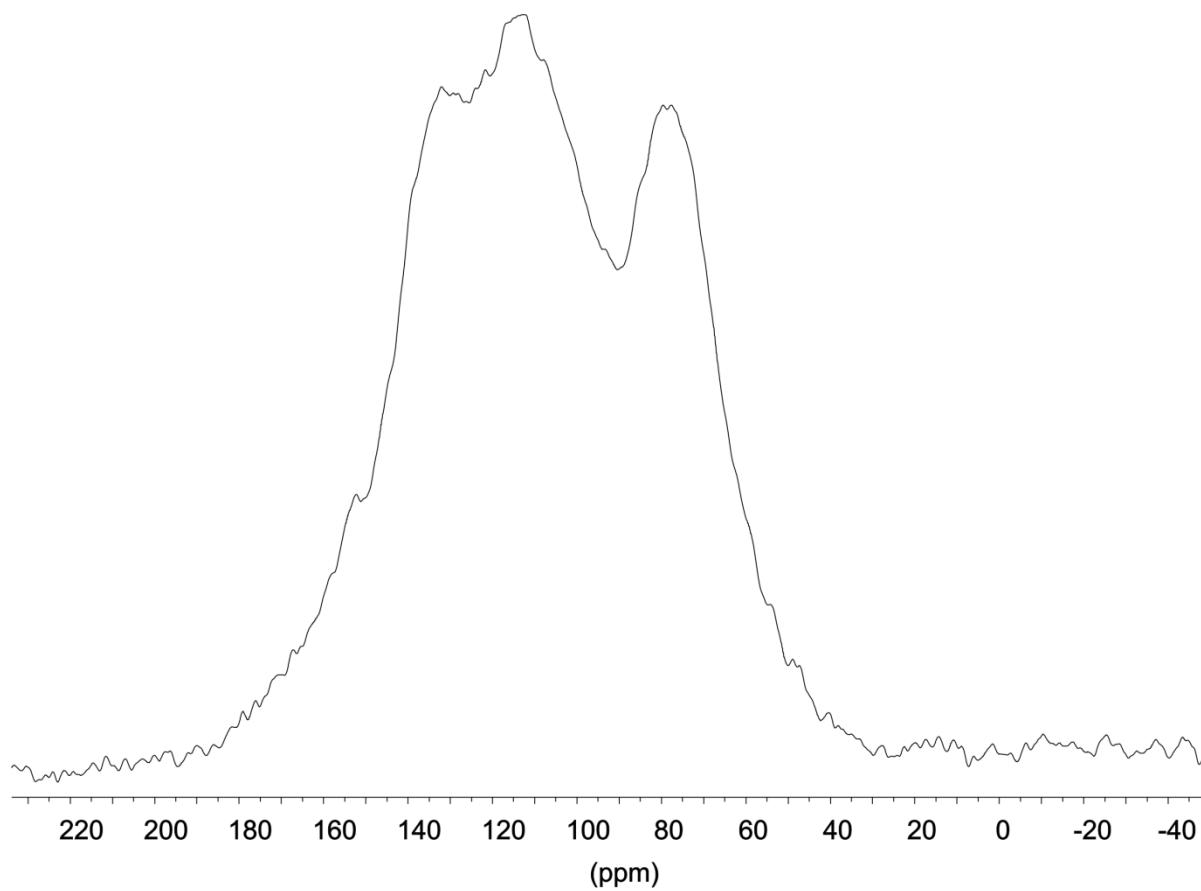
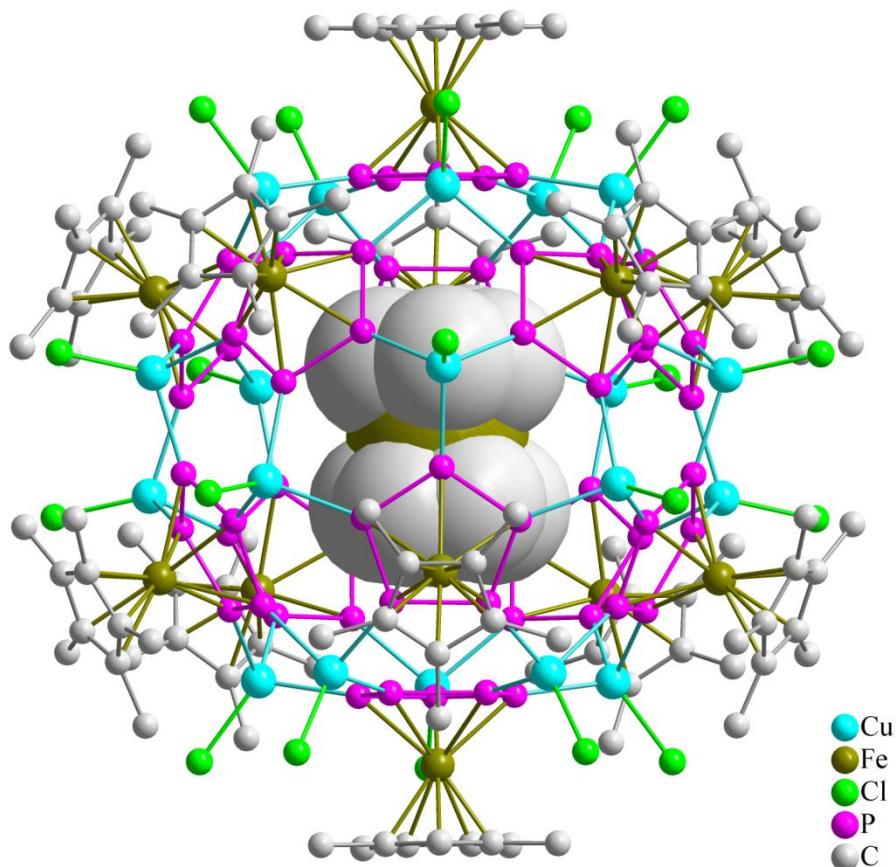


Abbildung 51:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der Mischung der Kristalle von **21** und **E<sub>o</sub>**.

### 3.3.5.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$ (21)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **21** erhält man durch Überschichtungsreaktionen in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form braunschwarzer Würfel. Verbindung **21** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Fm*  $\bar{3}$  c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **21** ist in Abbildung 52 gezeigt.



**Abbildung 52:** Molekülstruktur von **21** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 2.098(1), P(2)–P(2') 2.113(2), P(1)–P(3) 2.102(2), P(1)–Cu(1) 2.304(1), P(2)–Cu(2) 2.289(2), P(3)–Cu(2) 2.302(2), Cu(2)–Cl(2) 2.202(3), Cu(1)–Cl(1) 2.212(2), P(1)–Cu(1)–P(1) 99.02(7), P(2)–Cu(2)–P(3) 99.21(4), P(2)–Cu(2)–Cl(2) 120.82(3), P(1)–Cu(1)–Cl(1) 118.57(7).

Zentrales Strukturmotiv von Komplex **21** ist ein von dem anorganischen Wirtsmolekül  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$  umhülltes Ferrocen-Molekül. Das Wirtsmolekül von **21**

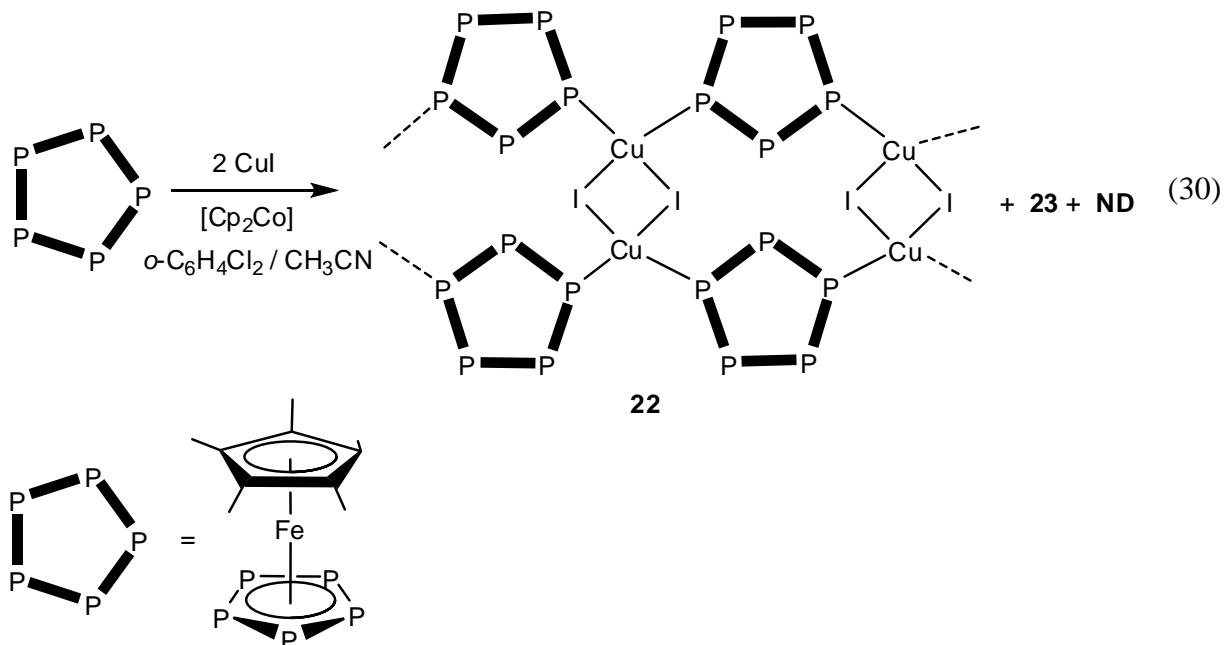
entspricht in seinem Aufbau völlig der anorganischen Hülle von **17** bzw. **19**. **21** besteht völlig analog aus 12 Pentaphosphaferrocen- und 20 CuCl-Einheiten, welche das anorganische Analogon des ikosaedrischen Fullerens C<sub>80</sub> aufbauen. Die P–P-Atomabstände in **21** liegen zwischen 2.098(2) und 2.113(2) Å und sind damit etwas kürzer als im unkoordinierten *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligandkomplex [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å). Die P–P-Bindungslängen sind vor allem mit jenen in **18** (2.096(4) bis 2.113(4) Å), aber auch **19** (2.090(1)–2.143(1) Å), **17** (2.086(1)–2.103(1) Å) und **14** (2.105(9)–2.126(8) Å) gut vergleichbar. Die Cu–P-Bindungslängen von **21** betragen zwischen 2.289(2) und 2.304(2) Å. Die bei **19** (2.276(2) bis 2.305(3) Å), **17** (2.282(3) bis 2.307(4) Å), **18** (2.191(5) bis 2.346(5) Å), **14** (2.201(7)–2.389(9) Å) oder **E<sub>r</sub>** (2.264(5)–2.39(5) Å) beobachteten Cu–P-Bindungslängen liegen alle in derselben Größenordnung. Die Cu–Cl-Bindungslängen von 2.202(3) bis 2.212(2) Å in **21** sind vergleichbar mit jenen in **19** (2.204(3)–2.208(4) Å), **17** (2.195(4) bis 2.195(6) Å) und etwas kürzer als jene in **14** (2.199(4)–2.359(5) Å) und **E<sub>r</sub>** (2.189(5)–2.255(5) Å) (terminale CuCl-Einheiten).

Der Aussendurchmesser von **21** entspricht mit 2.2 nm dem Aussendurchmesser von **19** (2.2 nm).<sup>6</sup> Weiterhin ist er rund 0.1 nm kleiner als **17** (2.3 nm), **18** (2.3 nm) oder **14** (2.3 nm). Der innere Hohlraum von **21** ist annähernd sphärisch mit einem Innendurchmesser von 0.77 nm und damit etwas kleiner als der Innendurchmesser von **19** (0.78 nm), **18** (0.82 nm) sowie **17** (0.82 nm) und **13** (durchschnittlicher axialer Innendurchmesser: 1.32 nm, durchschnittlicher äquatorialer Innendurchmesser: 1.19 nm). Das Ferrocen-Molekül im Inneren von **21** weist eine Länge von 0.69 nm (vom Mittelpunkt des Cp-Liganden über das Eisenatom bis zum Mittelpunkt des anderen Cp-Liganden gemessen unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radii) und eine Breite von 0.63 nm auf und passt daher ideal in den sphärischen Hohlraum mit dem Innendurchmesser von 0.77 nm. Das Ferrocen kann im Inneren von **21** bei einer Messtemperatur von 123 K nicht frei rotieren, allerdings besitzt es mehrere Orientierungen, weshalb es in der Molekülstruktur deutlich fehlgeordnet ist. Einzig die Position des zentralen Eisenatoms ist zu 100% besetzt, die Cp-Liganden sind jeweils über 12 Positionen fehlgeordnet, wobei sie immer in Richtung der umgebenden *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden des Pentaphosphaferrocens des Wirtsmoleküls orientiert sind.

<sup>6</sup> Der Aussendurchmesser von **21** wurde als der Abstand zweier gegenüberliegender Methyl-H-Atome plus zweimal dem van-der-Waals-Radius von H berechnet. Der Innendurchmesser des anorganischen Wirtsmoleküls von **21** wurde als der kürzeste Abstand zweier gegenüberliegender Phosphoratome minus zweimal dem van-der-Waals-Radius von P bestimmt. Verwendete van-der-Waals-Radii: H (0.11 nm), P (0.18 nm).

### 3.3.6 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Gegenwart von Cobaltocen

Beim vorsichtigen Überschichten einer Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  in *ortho*-Dichlorbenzol mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ist an der Phasengrenze eine deutliche Farbveränderung nach rotbraun festzustellen. Nach vollständiger Diffusion bildet sich im Laufe von 2 Tagen im Falle von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  ausschließlich amorpher Niederschlag, welcher nicht näher charakterisiert werden konnte. Im Falle von  $\text{CuI}$  bilden sich nach vollständiger Diffusion innerhalb von 2 Tagen neben orangefarbenem Niederschlag braune Nadeln von  $[\{\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}]_n$  (22) sowie rote Platten von 23 (Gleichung (30)).



**ND** = orangefarbener Niederschlag

Bei 23 handelt es sich um eine sphärische Verbindung, welche röntgenographisch vermessen werden konnte (Elementarzelle:  $a = 28.768(1)$  Å,  $b = 26.0586(5)$  Å,  $c = 23.473(1)$  Å,  $\beta = 122.31(1)^\circ$ ,  $V = 14871.45(5644)$  Å<sup>3</sup>, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe:  $C12/m1$ ). Allerdings reicht die Qualität des erhaltenen Datensatzes nicht zur vollständigen Verfeinerung der Struktur, da sich der vermessene Kristall auf dem Goniometerkopf teils zersetzt hat. Bei der Verfeinerung treten teilbesetzte Cu- und I-Positionen auf, sodass die vollständige Zusammensetzung der sphärischen Verbindung nicht ermittelt werden konnte. Man erkennt anhand des Schweratomgerüsts eine bisher unbekannte sphärische Verbindung, bestehend aus

Pentaphosphaferrocenen- und CuI-Einheiten, in deren Innerem sich ein Cobaltocenmolekül befindet, allerdings konnte die exakte Zusammensetzung des sphärischen Moleküls bis zum Einreichen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Hierzu ist eine erneute Kristallstrukturanalyse von Kristallen besserer Qualität nötig.

Der strukturelle Aufbau des eindimensionalen Polymers **22** konnte durch röntgenographische Untersuchungen hingegen geklärt werden.

Die Mutterlauge wird bei der Reaktion nicht vollständig entfärbt, allerdings konnten durch Einengen keine weiteren Kristalle gewonnen werden.

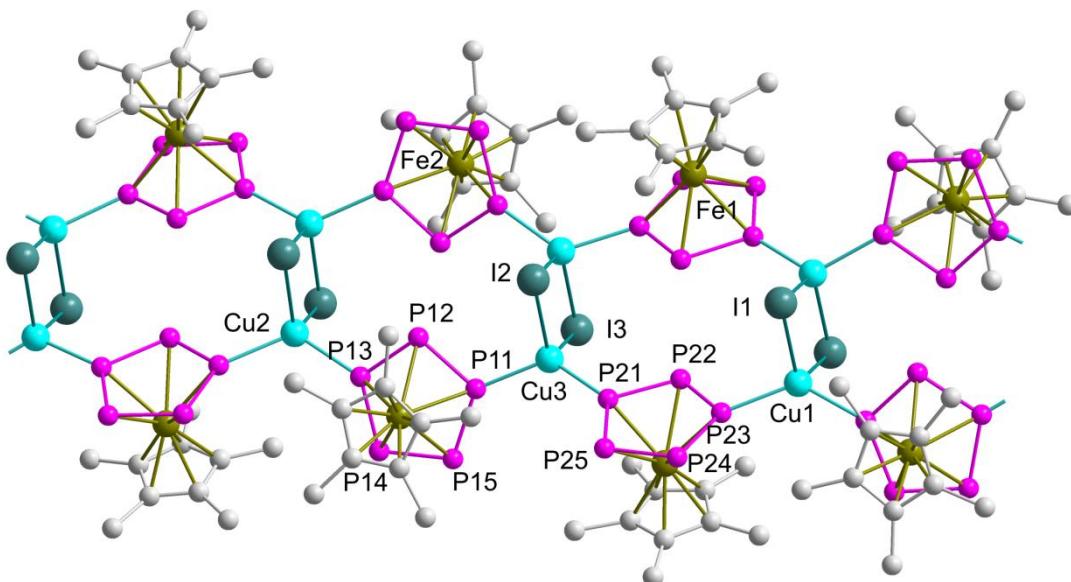
Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge beobachtet man bei  $m/z = 345.9$  das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ , bei  $m/z = 284.0$  ein  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_3]^+$ -Fragment, sowie bei  $m/z = 189.0$  das  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ . Im ESI-Massenspektrum beobachtet man im Kationenteil bei  $m/z = 326.1$  das  $[\text{Cp}^*\text{FeCp}^*]^+$ , bei  $m/z = 188.9$  das  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ . Pentaphosphaferrocenhaltige Fragmente wurden nicht detektiert. Im Anionenteil beobachtet man bei  $m/z = 506.6$  ein  $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ , bei  $m/z = 316.7$  ein  $[\text{CuI}_2]^-$  und bei  $m/z = 126.9$  das Signal für  $[\text{I}]^-$ .

Die Kristalle von **22** und **23** sowie der orangefarbene Niederschlag wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Pentan gewaschen. Eine Trennung der Verbindungen ist nicht möglich, da sowohl die sphärische, als auch die polymere Verbindung sowie der Niederschlag in den gängigen organischen Lösungsmitteln unslöslich sind. Aufgrund der Anwesenheit zweier verschiedener Kristalle neben dem amorphen Pulver konnte keine aussagekräftige MAS-NMR-spektroskopische Untersuchung von **22** oder **23** angefertigt werden.

Die Umsetzung von Pentaphosphaferrocen mit CuI in *ortho*-Dichlorbenzol resultiert in der Bildung des zweidimensionalen Polymers **12**, in dem der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand eine 1,2,3,4-Koordinationsform zeigt. Führt man die gleiche Reaktion in Gegenwart von [Cp<sub>2</sub>Co] durch, so beobachtet man die Bildung des eindimensionalen Polymers **22** ohne Hinweise auf **12** zu finden. Obwohl das zugesetzte [Cp<sub>2</sub>Co] nicht in der Kristallstruktur von **22** enthalten ist, muss es doch einen gewissen Einfluss auf die Produktbildung ausüben, da im gleichen Lösungsmittelgemisch durch die Anwesenheit des Cobaltocens eine völlig neue Produktpalette erhalten wird. Der gleiche Effekt wurde schon bei der Bildung des dreidimensionalen Polymers **16** beobachtet, welches sich nur in Anwesenheit von C<sub>70</sub>, *ortho*-Carboran oder Ferrocen bildet. Auch die Darstellung von **22** unter Abwesenheit von Cobaltocen war nicht erfolgreich.

### 3.3.6.1 Die Molekülstruktur von $\{[\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_n$ (22)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **22** erhält man mit Hilfe der Überschichtungstechnik in einer *ortho*-Dichlorbenzol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form brauner Nadeln. Verbindung **22** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **22** ist in Abbildung 53 gezeigt.



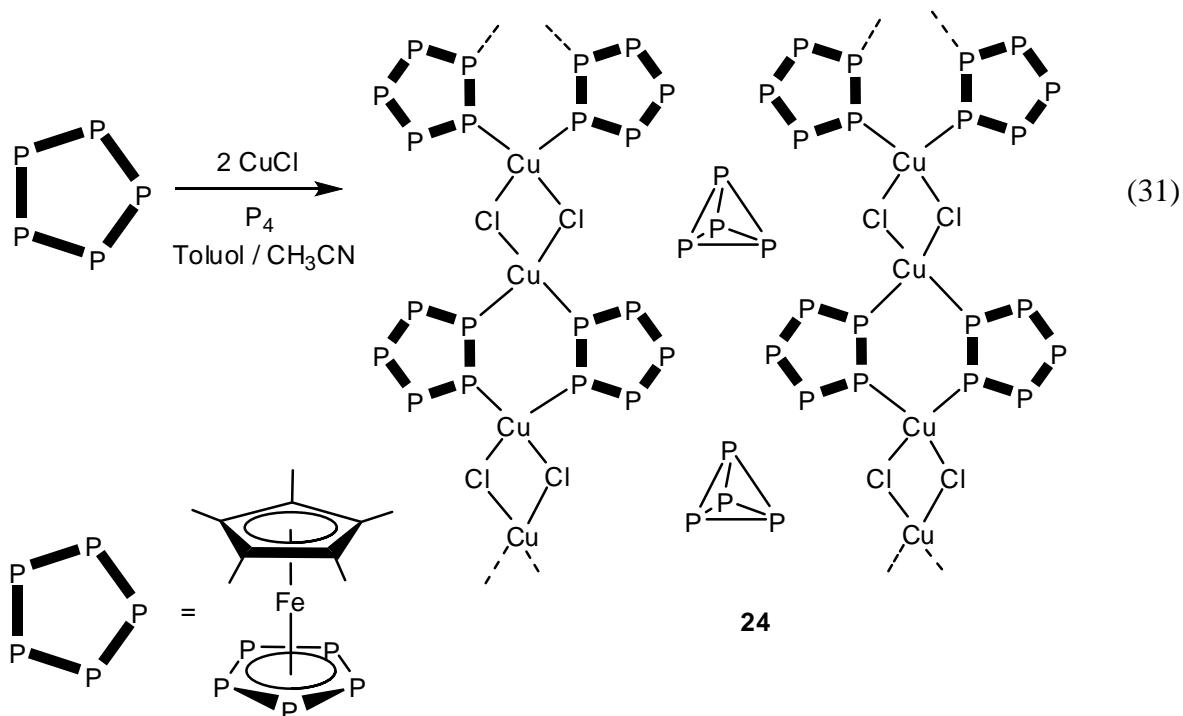
**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **22** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(21)–P(22) 2.095(4), P(21)–P(25) 2.123(4), P(22)–P(23) 2.100(4), P(23)–P(24) 2.109(4), P(24)–P(25) 2.118(4), Cu(1)–P(23) 2.263(3), Cu(2)–P(13) 2.257(3), Cu(3)–P(11) 2.252(3), Cu(3)–P(21) 2.260(3), Cu(1)–I(1) 2.650(1), Cu(2)–I(1) 2.635(1), Cu(3)–I(2) 2.659(2), Cu(3)–I(3) 2.642(2), I(1)–Cu(1)–I(1) 106.16(8), I(1)–Cu(2)–I(1) 106.99(8), P(23)–Cu(1)–P(23) 128.74(16), P(13)–Cu(2)–P(13) 121.83(17).

Bei **22** handelt es sich um ein eindimensionales Polymer, bei dem der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand des Pentaphosphapherrocens einen 1,3-Koordinationsmodus zeigt. Die Pentaphosphapherrocene verbrücken Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Vierringe, die aus der Ebene der Pentaphosphapherrocene fast senkrecht herausragen (85.56(6)–88.45(6)°). Die P–P-Bindungslängen in **22** liegen mit 2.095(4)–2.123(4) Å im gleichen Bereich wie jene in **10** (2.107(4)–2.154(4) Å), **16** (2.056(10) bis 2.125(7) Å) und freiem [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å). Die Cu–P-Bindungsabstände in **22**

liegen zwischen 2.252(3) und 2.263(3) Å und sind damit kürzer als jene in **10** (2.242(3)–2.466(3) Å) und **16** (2.274(6) bis 2.301(7) Å).

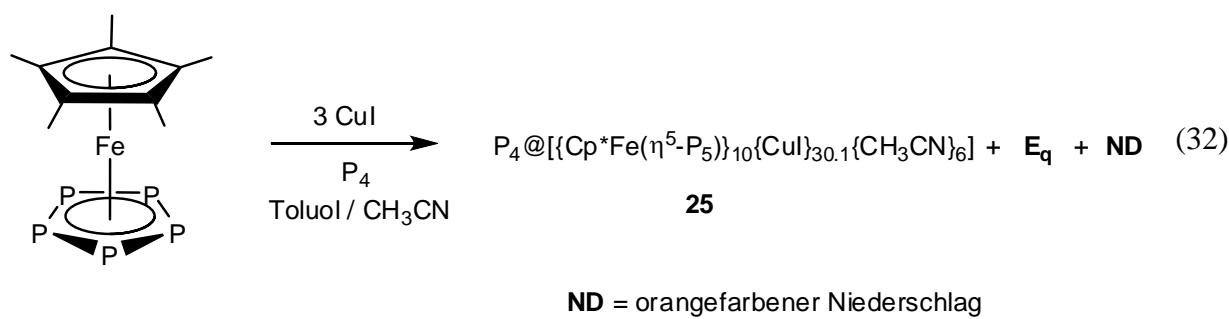
### 3.3.7 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in Gegenwart von $\text{P}_4$

Bei der vorsichtigen Überschichtung einer Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und weißem Phosphor in Toluol mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ist an der Phasengrenze in allen drei Fällen eine orangebraune Färbung zu beobachten. Nach vollständiger Diffusion bilden sich im Laufe von zwei bis vier Tagen im Falle von  $\text{CuCl}$  gelbgrüne Nadeln von  $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_{2n} \cdot n\text{P}_4$  (**24**) in Ausbeuten von 39 % (Gleichung (31)).



Im Falle von  $\text{CuBr}$  bilden sich nach vollständiger Diffusion braune Platten der 2D-polymeren Verbindung **E<sub>p</sub>** sowie braune Blöcke von **13** (CuBr-haltiger, 90er Ball). Eine Einlagerung von weißem Phosphor in ein sphärisches Aggregat oder die Einlagerung von  $\text{P}_4$  zwischen Polymerschichten analog zu **24** wurde nicht beobachtet.

Im Falle von  $\text{CuI}$  bilden sich bereits während der Diffusion große Mengen orangefarbenen Niederschlags sowie rote Nadeln von  $\text{P}_4 @ [(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5))_{10}(\text{CuI})_{30.1}(\text{CH}_3\text{CN})_6]$  (**25**). Daneben beobachtet man die Bildung der polymeren Verbindung **E<sub>q</sub>** (Gleichung (32)). Aufgrund der großen Mengen an Niederschlag, welcher unlöslich und somit nicht abtrennbar ist, konnte von **25** bislang nur die Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.



Die Mutterlauge wird bei den Umsetzungen nicht vollständig entfärbt, allerdings konnten durch Einengen keine weiteren Kristalle gewonnen werden.

Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge von **24** beobachtet man bei  $m/z = 123.9$  den Peak für  $[P_4]^+$ , bei  $m/z = 346.0$  den Peak für  $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5)]^+$  sowie bei  $m/z = 284.1$  ein  $[Cp^*FeP_3]^+$ -Fragment. Im ESI-Massenspektrum erhält man im Kationenteil verschiedene pentaphosphaferrocenhaltige Fragmente, im Anionenteil diverse CuCl-haltige Fragmente, welche in Tabelle 9 aufgelistet sind.

**Tabelle 9:** Beobachtete Fragmente im Kationen- und Anionenteil des ESI-Massenspektrums der Mutterlauge von **24**.

Kationenteil:	
$m/z$	Fragment
1893.8	$[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5))_3Cu_9Cl_8]^+$
1796.0	$[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5))_3Cu_8Cl_7]^+$
1694.4	$[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5))_3Cu_7Cl_6]^+$
1596.3	$[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5))_3Cu_6Cl_5]^+$
449.8	$[(Cp^*Fe(\eta^5\text{-P}_5))Cu(CH_3CN)]^+$
326.1	$[Cp^*Fe]^+$

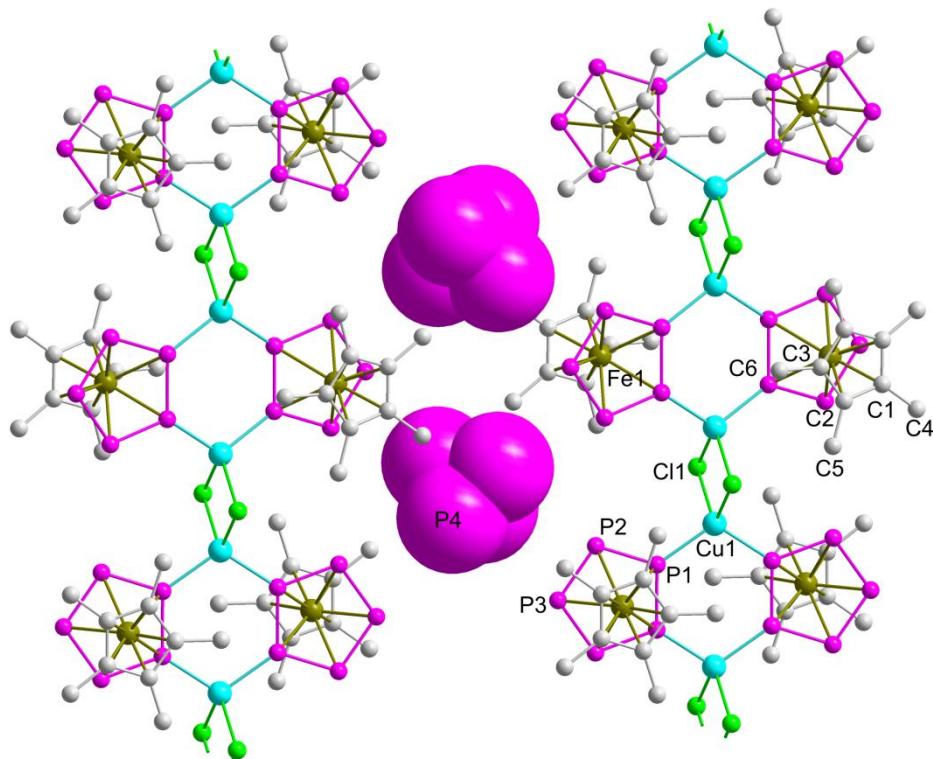
  

Anionenteil:	
$m/z$	Fragment
628.3	$[Cu_6Cl_7]^-$
530.4	$[Cu_5Cl_6]^-$
430.5	$[Cu_4Cl_5]^-$
332.6	$[Cu_3Cl_4]^-$
232.7	$[Cu_2Cl_3]^-$
135.1	$[CuCl_2]^-$

Im EI-Massenspektrum der Mutterlauge von **25** beobachtet man bei  $m/z = 123.9$  den Peak für  $[P_4]^+$ , bei  $m/z = 345.9$  das  $[Cp^*Fe(\eta^5\text{-}P_5)]^+$ , bei  $m/z = 284.0$  den Peak für das  $[Cp^*FeP_3]^+$ -Fragment und bei  $m/z = 326.2$  den Peak für  $[Cp^*Fe]^+$ . Im ESI-Massenspektrum erhält man im Kationenteil nur den Peak für  $[Cp^*Fe]^+$  bei  $m/z = 326.0$ . Im Anionenteil sieht man diverse CuI-haltige Fragmente: bei  $m/z = 316.7$  den Peak für  $[CuI_2]^-$ , bei  $m/z = 506.5$  den Peak für  $[Cu_2I_3]^-$ , bei  $m/z = 698.4$  den Peak für  $[Cu_3I_4]^-$ , bei  $m/z = 888.2$  den Peak für  $[Cu_4I_5]^-$ , bei  $m/z = 1078.0$  den Peak für  $[Cu_5I_6]^-$  und bei  $m/z = 1269.9$  den Peak für  $[Cu_6I_7]^-$ . Die erhaltenen Kristalle wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Pentan gewaschen. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der Mischung von **25**,  $\mathbf{E}_q$  und dem Niederschlag zeigt nur die Signale von  $\mathbf{E}_q$  bei chemischen Verschiebungen von  $\delta = 75, 103$  und  $134$  ppm. Um eine erfolgreiche Analytik von **25** durchführen zu können ist eine Optimierung der Synthesebedingungen notwendig.

### 3.3.7.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_n \cdot n\text{P}_4$ (24)

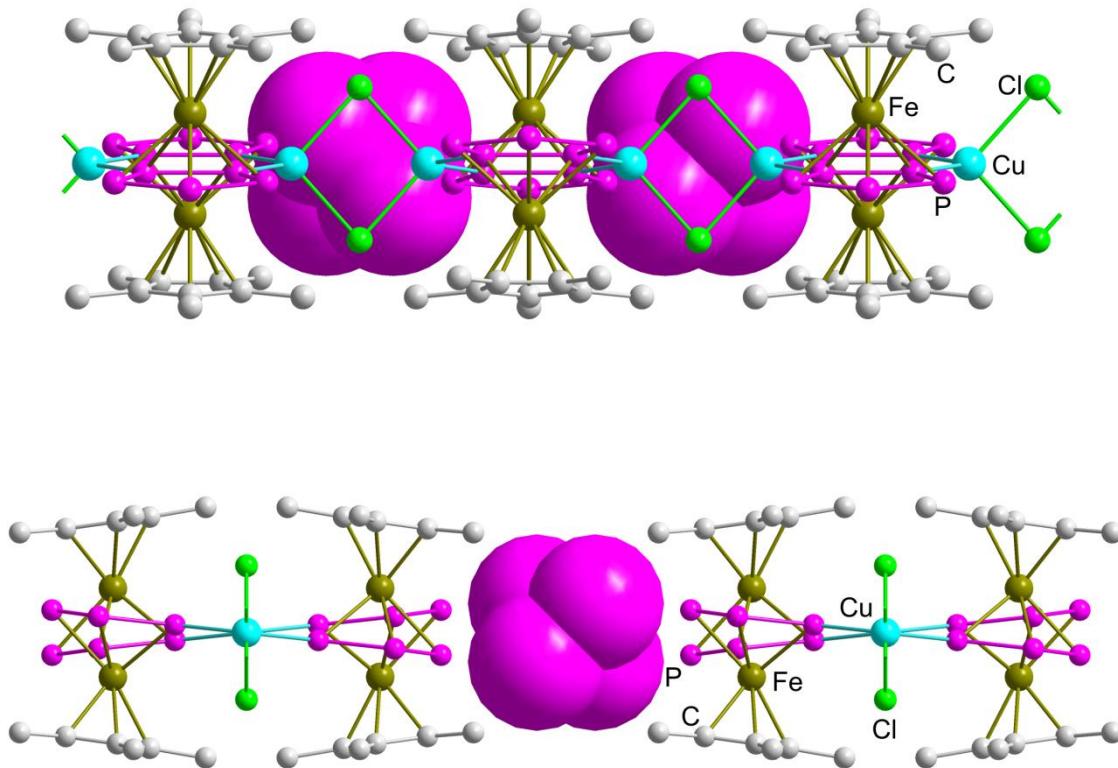
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **24** erhält man durch Überschichtungstechnik in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form gelbgrüner Nadeln. Verbindung **24** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **24** ist in Abbildung 54 dargestellt.



**Abbildung 54:** Molekülstruktur von **24** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(1<sup>̄</sup>) 2.112(1), P(1)–P(2) 2.114(1), P(2)–P(3) 2.121(1), P(4)–P(4<sup>̄</sup>) 2.160(3), P(1)–Cu(1) 2.266(1), Cu(1)–Cl(1) 2.343(1), P(4)–P(4<sup>̄</sup>)–P(4) 60.13(8), P(1)–Cu(1)–P(1<sup>̄</sup>) 112.52(5), Cl(1)–Cu(1)–Cl(1<sup>̄</sup>) 96.25(5).

Bei Verbindung **24** liegen Polymerketten, gebildet aus  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$  und CuCl vor, welche der 1D-polymeren Verbindung **E<sub>o</sub>** entsprechen und bereits im Jahre 2002 in unserer Arbeitsgruppe publiziert werden konnten.<sup>[38]</sup> Cu<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> Fragmente werden durch die Pentaphosphapherrocene in einer 1,2 Koordination miteinander verknüpft. Die so aufgebauten eindimensionalen Polymerstränge liegen parallel zueinander, die tetraedrischen Lücken zwischen den Strängen sind in dem bereits bekannten Polymer **E<sub>o</sub>** durch fehlgeordnete

Lösungsmittelmoleküle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) besetzt. Bei **24** werden diese Lücken mit  $\text{P}_4$ -Tetraedern besetzt. Auf Grund der Größe des  $\text{P}_4$ -Moleküls im Vergleich zur Größe der Lücke, sind die  $\text{P}_4$ -Moleküle in dieser Struktur nicht fehlgeordnet im Gegensatz zu den beobachteten  $\text{P}_4$ -Tetraedern in der Gruppe um Nitschke.<sup>[79]</sup> Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **24** im Kristall entlang der kristallographischen a- bzw. c-Achse ist in Abbildung 55 gezeigt.



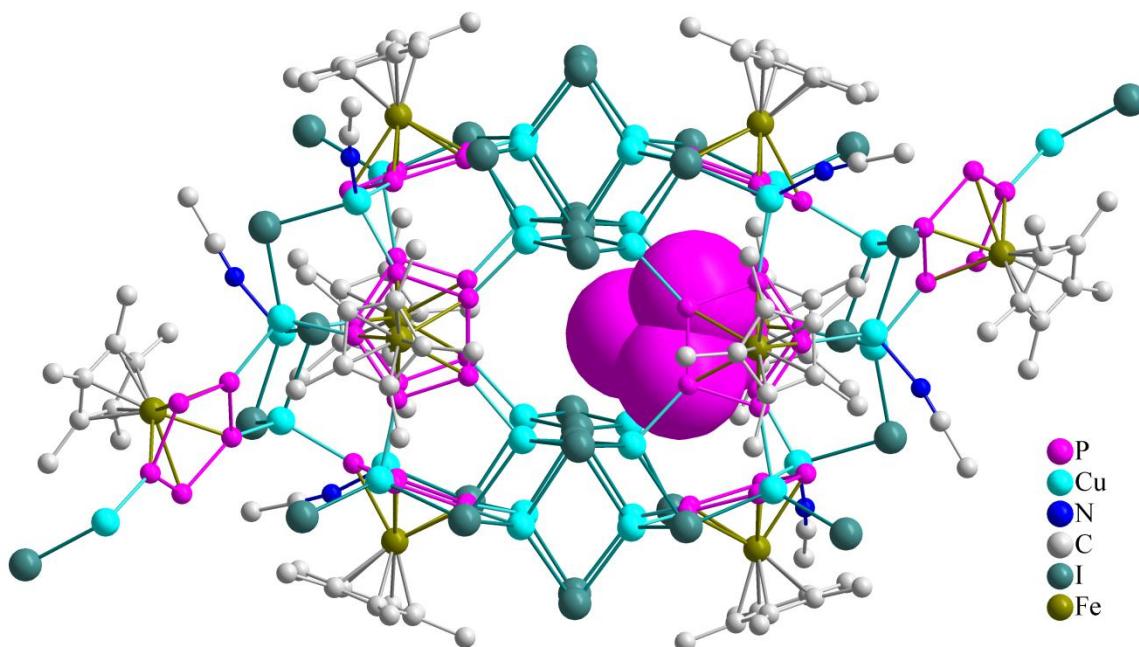
**Abbildung 55:** oben: Blick auf **24** entlang der kristallographischen a-Achse. Unten: Blick auf **24** entlang der kristallographischen c-Achse. H-Atome sind nicht abgebildet.

Die  $\text{P}_4$ -Tetraeder werden zwischen den Polymerketten durch Phosphor-Phosphor Wechselwirkungen (zwischen den eingelagerten  $\text{P}_4$ -Tetraedern und den *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden im Polymerstrang) in der Größe von 3.979 bzw. 3.997 Å sowie zusätzlich durch Methyl-Phosphor Wechselwirkungen, deren Abstände über 3.2 Å liegen, festgehalten. Allerdings kann es sich bei diesen Kontakten auch um Packungseffekte handeln. In Anbetracht des van-der-Waals-Radius von 1.80 Å für P<sup>[61]</sup>, weisen die Phosphor-Phosphor Kontakte eher auf eine schwache Wirt-Gast-Wechselwirkung hin. Alle Phosphorpositionen im  $\text{P}_4$ -Tetraeder sind vollständig besetzt. Die ungefähre Größe der Lücke kann durch Abmessen der kürzesten Methyl-H-Methyl-H- bzw. Methyl-H-P-Abstände (Phosphoratome der *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden) bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radii von H (1.09 Å) und P (1.80 Å) ergeben sich die kürzesten Methyl-H-Methyl-H-Abstände zu 3.6897(5)–3.8739(5) Å.

und die kürzesten Methyl-H-P-Abstände (Phosphoratome der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden) zu 5.3944(12)–6.0931(12) Å. Damit sind die Lücken gerade groß genug für die P<sub>4</sub>-Tetraeder. Die P–P-Bindungslängen im P<sub>4</sub>-Tetraeder betragen zwischen 2.160(3) und 2.165(3) Å. Für die P–P-Bindungslänge in kristallinem β-P<sub>4</sub> wurden zunächst Werte von 2.157(2)–2.175(2) Å<sup>[80]</sup> ermittelt, was gut mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Nach Durchführung einer Liberationsanalyse wurde allerdings über einen deutlich längeren P–P-Atomabstand von im Mittel 2.209(5) Å berichtet. Dieser Wert stimmt gut mit anderen Literaturwerten überein. Durch Elektronenbeugung in der Gasphase wird ein Wert für die P–P-Bindung von 2.21(2) Å erhalten.<sup>[91]</sup> Auch der durch Raman-Spektroskopie in der Gasphase erhaltene Wert von 2.223(1) Å<sup>[81]</sup> sowie die durch weitere Röntgenbeugungsexperimente an kristallinem β-P<sub>4</sub> erhaltenen Werte (2.176–2.192 Å vor Liberationsanalyse, 2.190–2.21 Å nach Liberationsanalyse)<sup>[82]</sup> sind deutlich länger. Unsere Werte sind weiterhin gut vergleichbar mit der P–P-Bindungslänge in γ-P<sub>4</sub> von 2.17 Å.<sup>[83]</sup> Die berechnete P–P-Bindungslänge im P<sub>4</sub>-Tetraeder liegt bei 2.194 Å.<sup>[84]</sup> Bei der Einlagerungsverbindung {(P<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>}, in welcher P<sub>4</sub>-Tetraeder in eine hexagonal dichteste Kugelpackung von C<sub>60</sub>-Molekülen eingelagert sind, betragen die P–P-Bindungslängen zwischen 2.12(4) und 2.16(4) Å<sup>[85]</sup>, was im Vergleich zu unseren Werten etwas verkürzt ist. Die Durchführung einer Liberationsanalyse ist bei **24** aufgrund der speziellen Lage des P<sub>4</sub>-Tetraeders nicht möglich. Verbindungen, bei welchen der P<sub>4</sub>-Tetraeder η<sup>1</sup> an Übergangsmetallkomplexe koordiniert ist zeigen P–P-Bindungslängen von 2.159(1)–2.236(1) Å.<sup>[86]</sup> Die P–P-Bindungslängen im Pentaphosphaferrocen in **24** liegen zwischen 2.112(1)–2.121(1) Å und stimmen damit gut mit jenen in **E<sub>o</sub>** (2.109(2)–2.124(2) Å) überein. Die Cu–Cl-Bindungslänge in **24** beträgt 2.343(1) Å, in **E<sub>o</sub>** beobachtet man die sehr ähnlichen Werte von 2.356(1) bzw. 2.342(1) Å. Die Cu–P-Bindungslänge in **24** hat einen Wert von 2.266(1) Å welcher fast mit denen in **E<sub>o</sub>** (2.286(1)–2.272(1) Å) übereinstimmt.<sup>[38]</sup>

### 3.3.7.2 Die Molekülstruktur von $\text{P}_4@[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)_{10}(\text{CuI})_{30.1}(\text{CH}_3\text{CN})_6]$ (25)

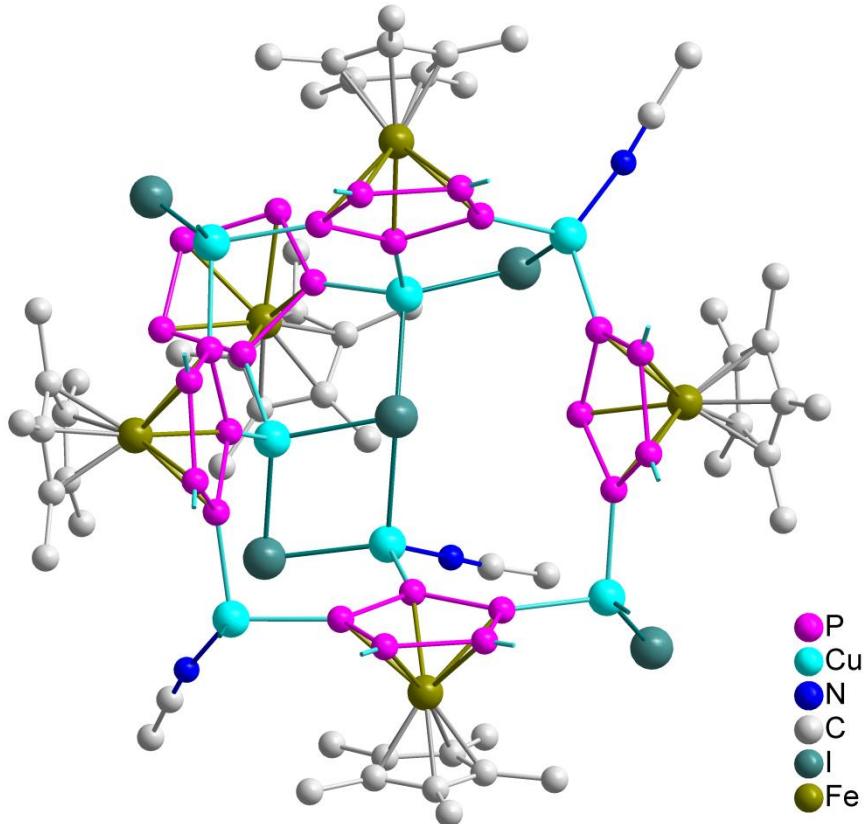
Durch Überschichtungstechnik erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **25** in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form rotbrauner Kristalle. Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **25** ist in Abbildung 56 gezeigt.



**Abbildung 56:** Molekülstruktur von **25** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1I)–P(2I) 2.042(18), P(1I)–P(3I) 2.120(17), P(2I)–P(4I) 2.108(19), P(3I)–P(4I) 2.024(19), Cu(2)–P(15) 2.270(4), Cu(41)–P(35) 2.291(4), P(2I)–P(1I)–P(3I) 60.8(6), Cu(11)–I(13)–Cu(12) 81.30(8), Cu(14)–I(12)–Cu(11) 69.67(7).

Bei **25** handelt es sich um eine annähernd quaderförmige Koordinationsverbindung, bestehend aus 10 Pentaphosphapherrocenmolekülen sowie 30 CuI-Einheiten. Im Inneren dieses Moleküls befindet sich ein P<sub>4</sub>-Tetraeder, der über zwei Positionen fehlgeordnet ist. Das

gesamte Molekül **25** kann man sich aus 2 Halbschalen bestehend aus 5 Pentaphosphaferrocenen, 7 Cu(I)-Ionen, 5 Iodiden und 3 Acetonitrilliganden vorstellen. Damit besteht **25** aus insgesamt 100 anorganischen Gerüstatomen. Abbildung 57 zeigt eine dieser Halbschalen.



**Abbildung 57:** Halbschale von **25**.

Vier basale Pentaphosphaferrocenmoleküle befinden sich zusammen mit 4 Cu(I)-Ionen in einer verzerrt quadratischen Anordnung. Dabei zeigen drei der vier Pentaphosphaferrocene eine 1,2,3-Koordinationsform, ein Pentaphosphaferrocen koordiniert nur über zwei Phosphoratome in 1,3-Position. Drei der vier Cu-Atome tragen entweder einen Iodid- oder Acetonitrilliganden und befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung, ein Cu-Atom trägt sowohl einen Acetonitril- als auch einen Iodidliganden und befindet sich somit in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die quadratische Anordnung wird von einem fünften Pentaphosphaferrocen (apikal) und drei weiteren Cu-Atomen unsymmetrisch überdacht, wobei das Pentaphosphaferrocen über zwei benachbarte Phosphoratome in einer 1,2-Koordinationsform koordiniert.

Zum Aufbau von **25** werden zwei dieser Halbschalen über die verbleibenden freien Phosphoratome der vier basalen Pentaphosphaferrocene über die Koordination zu vier ( $\text{Cu}_4\text{I}_5$ )-Einheiten miteinander verknüpft, wodurch die neutrale Ladungsbilanz in dem

Molekül aufrecht erhalten wird. Der Elektronenüberschuss in den verbrückenden ( $\text{Cu}_4\text{I}_5$ )-Einheiten, wird durch den Elektronenmangel in den beiden Halbschalen ausgeglichen. Das CuI-Netzwerk wird von jeweils zwei Phosphoratomen der vier Pentaphosphaferrocene koordiniert und somit zeigen drei der vier Phosphaferrocene an der Verknüpfungsstelle eine Koordination aller fünf Phosphoratome und ein Phosphaferrocen zeigt einen 1,2,3,4-Koordinationsmodus. Im Inneren der so aufgebauten sphärischen Verbindung entsteht ein annähernd quaderförmiger Hohlraum, der in der Mitte durch die schüsselartig aufgebauten ( $\text{Cu}_4\text{I}_5$ )-Einheiten etwas eingeschnürt wird. Der Abstand zwischen den Pentaphosphaferrocenen in den Halbschalen beträgt in etwa 4.9 Å, der Abstand von Iodatom zu Iodatom an der Nahtstelle beträgt in etwa 3.9 Å. Die Länge des Hohlraums beläuft sich auf etwa 10.3 Å. Innerhalb dieser anorganischen Hülle befindet sich ein intakter  $\text{P}_4$ -Tetraeder. Dieser kann aufgrund der Einschnürung der Hülle mit einer Häufigkeit von je 50 % in einer der beiden Halbschalen gefunden werden.

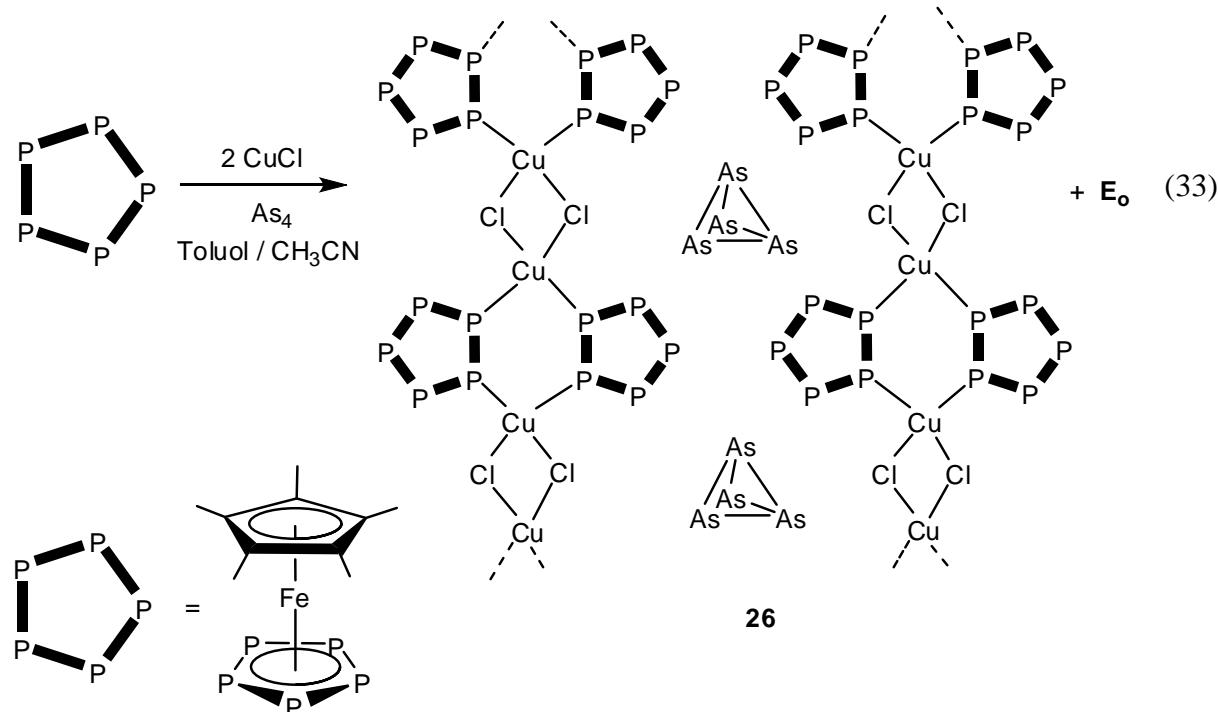
Aufgrund der Fehlordnung in dem  $\text{P}_4$ -Tetraeder beobachtet man verschiedene P–P-Bindungslängen mit hohen Standardabweichungen zwischen 1.94(4) und 2.28(3) Å in **25**. Aufgrund der Fehlordnung wurde keine Liberationsanalyse durchgeführt. Für P–P-Bindungslängen in kristallinem  $\beta$ - $\text{P}_4$  ohne Liberationsanalyse wurden deutlich höhere Werte von 2.157(2)–2.175(2) Å<sup>[87]</sup> ermittelt, nach der Liberationsanalyse steigerte sich der Wert im Mittel auf 2.209(5) Å berichtet. Auch durch Elektronenbeugung in der Gasphase (2.21(2) Å)<sup>[91]</sup> und Raman-Spektroskopie in der Gasphase (2.223(1) Å)<sup>[88]</sup> werden deutlich höhere Werte erhalten. Auch weitere Röntgenbeugungsexperimente an kristallinem  $\beta$ - $\text{P}_4$  lieferten größere Bindungslängen (2.176–2.192 Å vor Liberationsanalyse, 2.190–2.21 Å nach Liberationsanalyse)<sup>[89]</sup> im Vergleich zu **25**. Die berechnete P–P-Bindungslänge im  $\text{P}_4$ -Tetraeder liegt bei 2.194 Å.<sup>[84]</sup>

Die P–P-Bindungslängen in den *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden von **25** sind mit 2.093(5)–2.125(7) Å sehr gut vergleichbar mit jenen in **22** (CuI-haltiges 1D-Polymer, 2.095(4)–2.123(4) Å), **10** (CuCl-haltiges 1D-Polymer, 2.0993 bis 2.1170 Å), **12** (CuI-haltiges 2D-Polymer, 2.0993–2.1170 Å), **16** (CuI-haltiges 2D-Polymer, 2.0696 bis 2.1244 Å) und freiem [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å)<sup>[60]</sup> und sind etwas verlängert im Vergleich mit **17** (CuCl-haltiger 80er Ball, 2.0634–2.0985 Å). Die beobachteten Cu–P-Bindungslängen von 2.222(4)–2.303(4) Å in **25** sind etwas verlängert im Vergleich zu **22** (2.252(3)–2.263(3) Å) und gut vergleichbar mit jenen in **17** (2.2531–2.3814 Å), **10** (2.2420–2.3013 Å), **12** (2.234(6)–2.275(6) Å) und **16** (2.2786 bis 2.3103 Å). Im Vergleich mit den Polymeren **E<sub>0-q</sub>** (2.272(1)–2.332(3) Å)<sup>[38]</sup> oder der sphärischen Verbindung **E<sub>r</sub>** (2.264(5)–2.319(5) Å)<sup>[39]</sup> sind die Bindungen etwas kürzer. Bei

den Cu–I-Bindungslängen in **25** beobachtet man Werte zwischen 2.508(2) bis 2.815(2) Å. Im Vergleich zu **22** (2.531(3)–2.680(3) Å) sind die Bindungen damit etwas verlängert.

### 3.3.8 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $\text{CuCl}$ in Gegenwart von $\text{As}_4$

Löst man  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in heißem, gelben Arsen-haltigen Toluol und überschichtet mit einer Lösung von  $\text{CuCl}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter strengem Lichtausschluss, so bilden sich innerhalb von zwei Tagen braune Platten von  $\text{E}_o$ , nicht identifizierbare gelbe Nadeln sowie gelb-grüne Blöcke von  $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n \cdot 3/8n\text{As}_4$  (**26**) (Gleichung (33)).

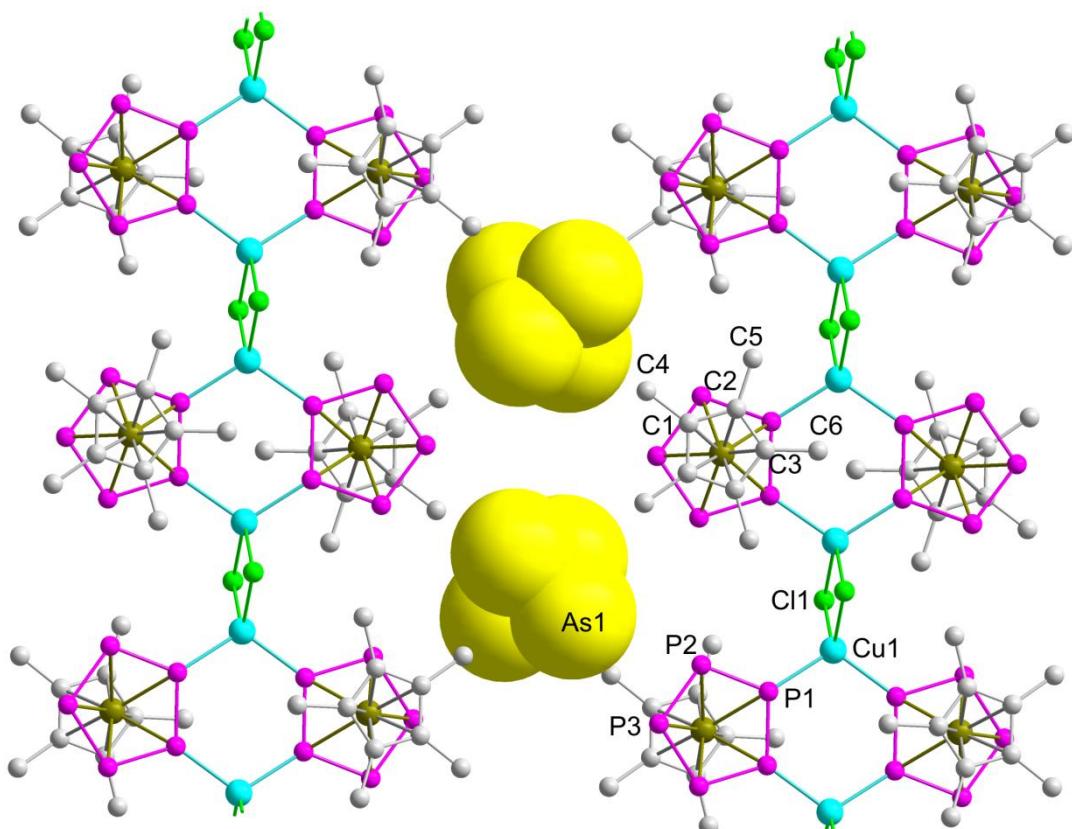


Die Mutterlauge wird bei der Reaktion vollständig entfärbt. Im Schlenk befindet sich nach der Reaktion neben den gebildeten Kristallen von **26** und  $\text{E}_o$  graues Arsen, welches sich aus dem eingesetzten gelben Arsen gebildet hat.

Die erhaltenen Kristalle wurden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert und mit Pentan gewaschen. Aufgrund der geringen Kristallmenge konnten neben der Kristallstrukturanalyse von **26** keine weiteren analytischen Methoden angewandt werden. Die Kristalle von **26** sind über Tage hinweg an Licht und normaler Umgebungsluft stabil. Daher handelt es sich bei **26** um die erste Verbindung, bei der stabile  $\text{As}_4$ -Tetraeder in der Molekülstruktur vorliegen.

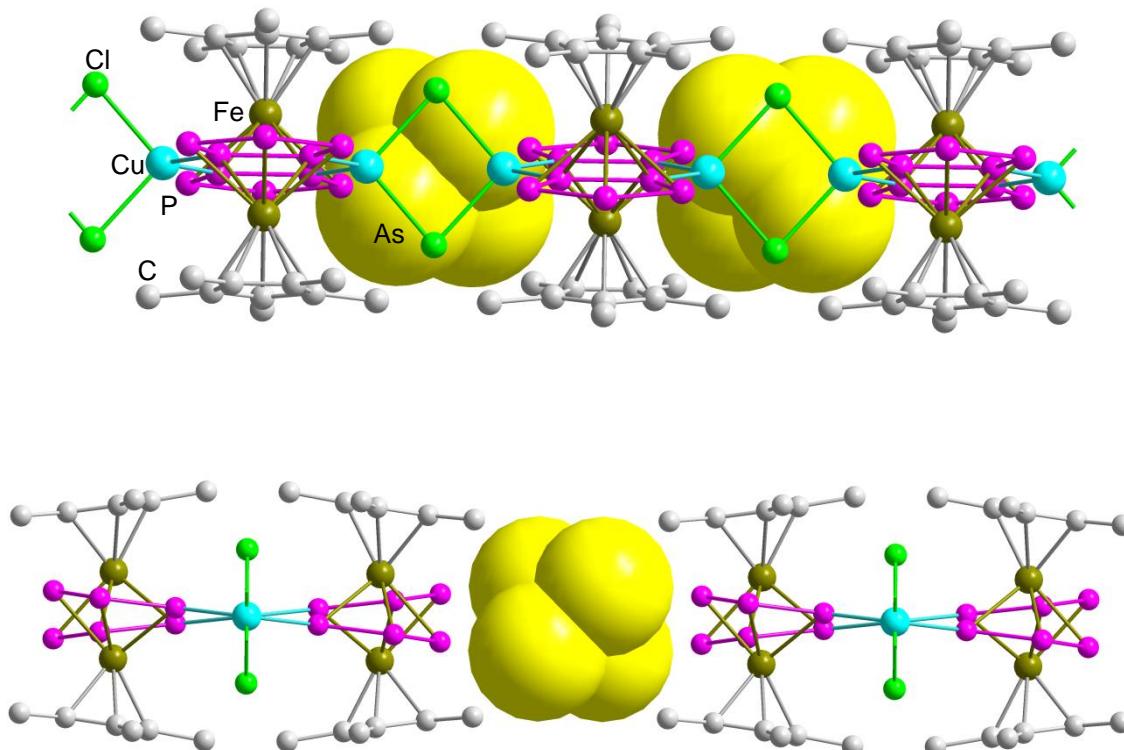
### 3.4.10.1 Die Molekülstruktur von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n \cdot 3/8n\text{As}_4$ (26)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **26** erhält man durch Überschichtungstechnik in einer Toluol/CH<sub>3</sub>CN-Mischung bei Raumtemperatur in Form gelbgrüner Blöcke. Verbindung **26** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **26** ist in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Molekülstruktur von **26** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)–P(1) 2.108(2), P(1)–P(2) 2.114(1), P(2)–P(3) 2.124(1), As(1)–As(1<sup>̄</sup>) 2.391(1), As(1)–As(1<sup>̄</sup>) 2.399(1), As(1)–As(1<sup>̄</sup>) 2.400(1), Cu(1)–P(1) 2.268(1), Cu(1)–Cl(1) 2.344(1), Fe(1)–P(1) 2.361(1), Fe(1)–P(2) 2.374(1), Fe(1)–P(3) 2.365(1), As(1)–As(1<sup>̄</sup>)–As(1) 60.14(4), Cl(1)–Cu(1)–Cl(1) 96.80(4), P(2)–P(1)–Cu(1) 127.64(5).

Verbindung **26** ist isostrukturell zu **24**, weshalb der Aufbau der Polymerstränge mit Verweis auf Kapitel 3.3.7.1 an dieser Stelle nicht mehr explizit diskutiert wird. Der einzige aber äußerst wichtige Unterschied zwischen **24** und **26** besteht darin, dass die Tetraederlücken zwischen den Polymersträngen nicht durch P<sub>4</sub>-Tetraeder wie in **24** sondern durch As<sub>4</sub>-Tetraeder besetzt werden. In Abbildung 59 ist die Molekülstruktur von **26** mit Blick entlang der kristallographischen b- bzw. c-Achse gezeigt.



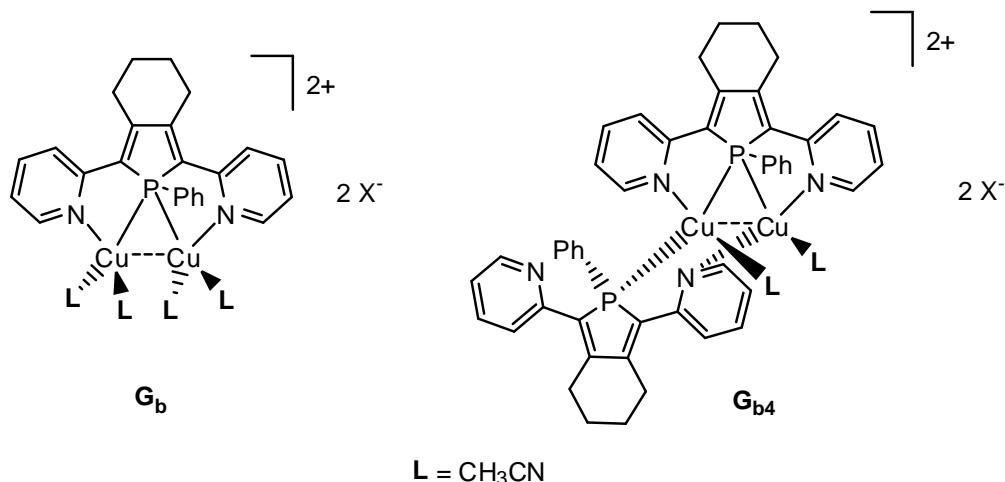
**Abbildung 59:** oben: Blick auf **26** entlang der kristallographischen b-Achse. Unten: Blick auf **26** entlang der kristallographischen c-Achse. H-Atome sind nicht abgebildet.

Im Unterschied zu **24** sind die As<sub>4</sub>-Positionen in **26** nur zu 75% besetzt, was auf eine geringe As<sub>4</sub>-Konzentration in der Mutterlauge zurückgeführt werden kann. Aufgrund der Instabilität von gelbem Arsen konnte diese nicht gesteigert werden. Die ungefähre Größe der Lücke kann durch Abmessen der kürzesten Methyl-H–Methyl-H- bzw. Methyl-H–P-Abstände bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radii von H (1.09 Å) und P (1.80 Å) ergeben sich die kürzesten Methyl-H–Methyl-H-Abstände zu 3.8996(1)–4.0806(2) Å und die kürzesten Methyl-H–P-Abstände zu 5.6256(10)–6.2861(10) Å. Damit sind die Lücken gerade groß genug für die As<sub>4</sub>-Tetraeder. Im Vergleich mit **24** sind die Lücken bei **26** etwas größer. In **24** beobachtet man die kürzesten Methyl-H–Methyl-H-Abstände zu 3.6897(5)–3.8739(5) Å und die kürzesten Methyl-H–P-Abstände zu 5.3944(12)–6.0931(12) Å. Damit wird deutlich,

dass sich die Größe der Lücke der Größe des eingelagerten Moleküls anpassen kann ( $\text{As}_4$  ist größer als  $\text{P}_4$ ). Bei **26** handelt es sich um die erste Verbindung, bei der  $\text{As}_4$  kristallographisch charakterisiert werden konnte. Alle anderen Versuche, eine Kristallstrukturanalyse von gelbem Arsen durchzuführen scheiterten aufgrund des schnellen Phasenübergangs von  $\text{As}_4$  zu grauem Arsen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Tageslicht.<sup>[90]</sup> Es gibt kein weiteres Beispiel einer Kristallstrukturanalyse eines  $\text{As}_4$ -Tetraeders in einer anderen Matrix. Durch Elektronenbeugung in der Gasphase war die Bestimmung der As–As-Bindungslänge in gelbem Arsen zugänglich.<sup>[91,92]</sup> Die As–As-Bindung in **26** (im Mittel 2.396 Å bei 123 K) ist etwas kürzer als die durch DFT-Rechnungen vorhergesagte von 2.4372 Å<sup>[93]</sup> und die durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmte von 2.44(3) Å bei ca. 773 K und von 2.435(4) Å bei 758 K.<sup>[91,92]</sup> Weiterhin ist die As–As-Bindung in **26** viel kürzer als die As–As-Bindung im metallischen Arsen (2.51 Å).<sup>[94]</sup> Auch in Verbindung **24** (zwischen Polymerstränge eingelagertes  $\text{P}_4$ ) beobachtet man kürzere P–P-Bindungslängen bei den eingelagerten  $\text{P}_4$ -Tetraedern im Vergleich zum freien  $\text{P}_4$ . Die P–P-Bindungslängen im Pentaphosphaferrrocen in **26** liegen zwischen 2.108(1) und 2.124(1) Å und sind damit sehr ähnlich zu jenen in **24** (2.112(1)–2.121(1) Å) und **25** (2.098(5)–2.122(6) Å). Die P–P-Bindungslängen in der polymeren Verbindung **E<sub>o</sub>** liegen zwischen 2.109(2) und 2.124(2) Å und sind damit fast identisch zu jenen in **26**. Die Cu–Cl-Bindungslänge in **26** beträgt 2.3442(9) Å und ist damit sehr ähnlich zu jener in **24** 2.343(1) Å und in **E<sub>o</sub>** 2.356(1) bzw. 2.342(1) Å. Analog verhält es sich mit den Cu–P-Bindungslängen: In **26** beobachtet man einen Wert von 2.268(1) Å, in **24** 2.266(1) Å und in **E<sub>o</sub>** 2.286(1) bzw. 2.272(1) Å.

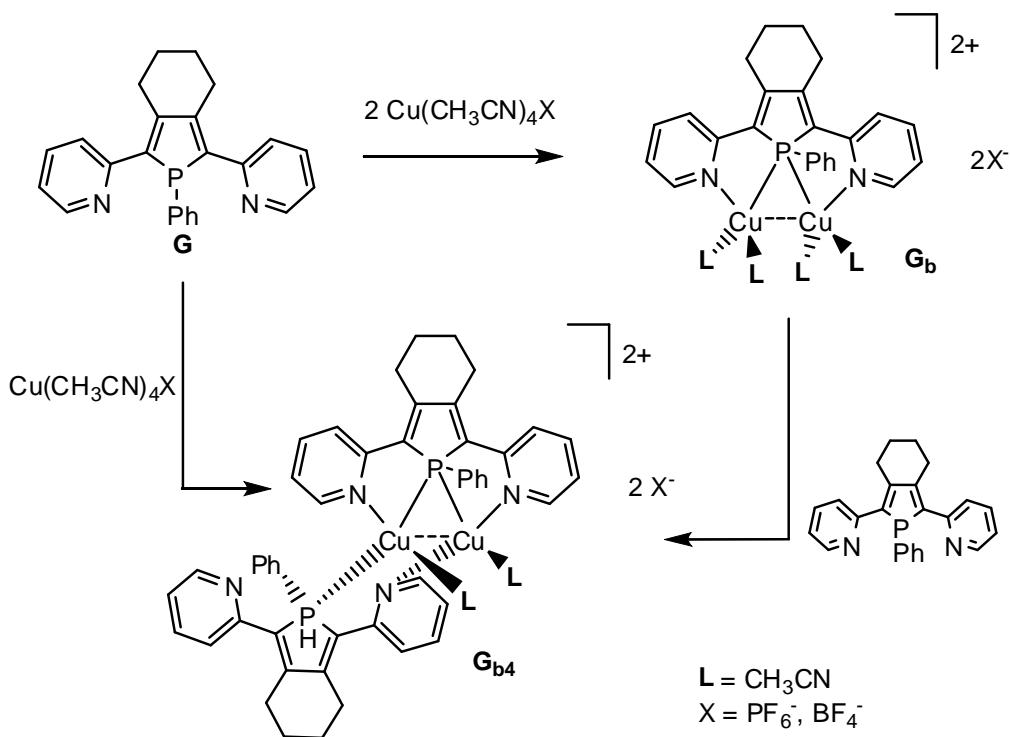
### 3.4 Umsetzungen von verschiedenen Phosphaferrocenen mit Cu(I)-Phosphenen

Im Zuge einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Régis Réau, Universität Rennes 1, Frankreich, wurden drei Phosphaferrocene mit verschiedenen dimeren Cu(I)-Komplexen mit verbrückendem Phosphanliganden der französischen Arbeitsgruppe umgesetzt. Bei den Phosphaferrocenen wurden das Triphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)]$ , das Hexaphosphaferrocen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]$  und das Pentaphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  für die Umsetzungen ausgewählt. Die verwendeten bimetallischen Cu(I)-Komplexe **G<sub>b</sub>** und **G<sub>b4</sub>** sind in Abbildung 60 gezeigt.



**Abbildung 60:** ausgewählte Cu(I)-Komplexe mit verbrückendem Phosphanliganden.  $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

Bei **G<sub>b</sub>** und **G<sub>b4</sub>** sind die Gegenionen variabel. Es kann sich dabei sowohl um  $\text{PF}_6^-$  als auch  $\text{BF}_4^-$  handeln. Die Darstellung der Komplexe erfolgt durch die Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) mit dem 1-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphan (im Folgenden mit NPN abgekürzt), wie in Schema 18 gezeigt.

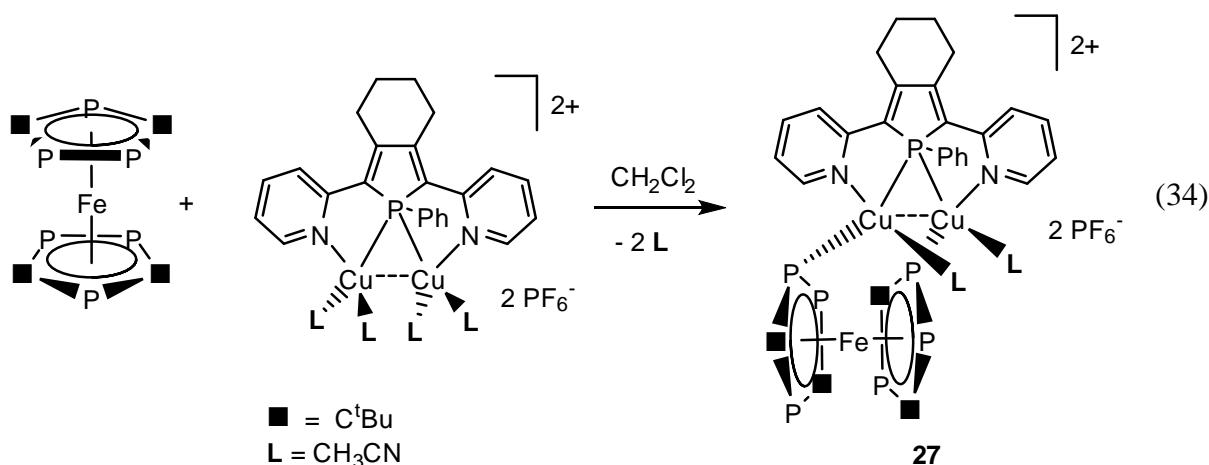


**Schema 18:** Darstellung von **G<sub>b</sub>** und **G<sub>b4</sub>**.

Die Besonderheit der Komplexe **G<sub>b</sub>** und **G<sub>b4</sub>** ist die Anwesenheit eines verbrückenden Phosphanliganden. In der Literatur gibt es nur ein weiteres Beispiel, bei dem ein Rh(I)-Dimer einen symmetrisch verbrückenden Phosphanliganden trägt.<sup>[95]</sup> In den meisten Fällen tritt ein tertiäres Phosphan als terminaler Ligand auf. Durch den verbrückenden Phosphanliganden wird in den Verbindungen **G<sub>b</sub>** und **G<sub>b4</sub>** der Cu–Cu-Abstand mit 2.568(10) Å vorgegeben.<sup>[48]</sup> Bei den Umsetzungen der drei Phosphaferrocene mit dem sterisch anspruchsvolleren Komplex **G<sub>b4</sub>** konnte keine Reaktivität beobachtet werden. Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten auch nach Tagen nur Eduktsignale. Das Triphosphaferrocen  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$  zeigt auch gegenüber dem sterisch weniger anspruchsvollen **G<sub>b</sub>** keine Reaktivität. Im Falle des Hexa- sowie des Pentaphosphaferrocens konnte eine Koordination an die Cu-Atome von **G<sub>b</sub>** beobachtet werden.

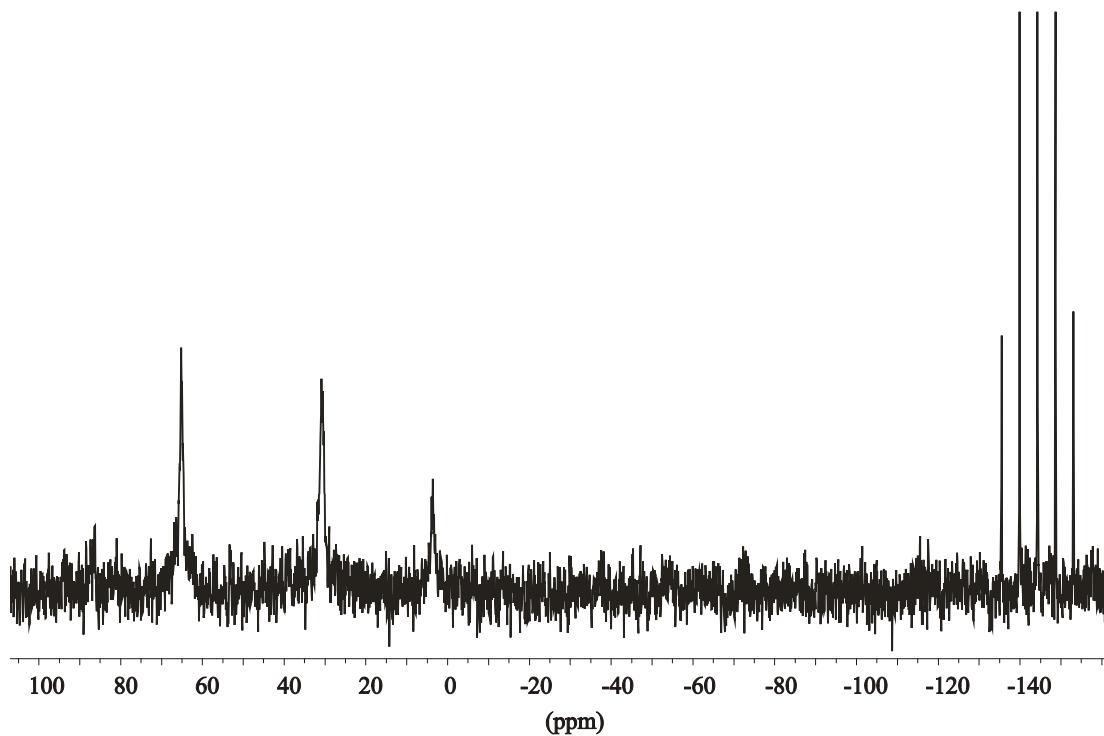
### 3.4.1 Die Reaktion von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]$ mit dem bimetallischen Cu(I)-Phosphol

Versetzt man eine Lösung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von **G<sub>b</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so ist keine Farbänderung zu beobachten. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sieht man ein sehr breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 74$  ppm und das Signal für das  $\text{PF}_6^-$ -Anion bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -143.4$  ppm. Durch Gasphasendiffusion von Pentan auf die Reaktionslösung bilden sich innerhalb weniger Tage grüne Kristalle von  $[\{\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2\}\text{Cu}_2(\text{NPN})]\text{[PF}_6\text{]}_2$  (**27**) in Ausbeuten von 68 % (Gleichung (34)).



Die Mutterlauge wird bei der Reaktion vollständig entfärbt. Die Kristalle von **27** sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Anhand der Molekülstruktur von **27** im Kristall würde man im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum insgesamt 8 Phosphorresonanzen erwarten, da das Molekül keine Spiegelebene enthält und somit alle Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle von **27** sieht man allerdings nur vier Signale, von denen drei verbreitert sind (Abbildung 61). Dies deutet auf eine Dynamik von **27** in Lösung hin. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -143.3$  ppm kann dem Gegenion  $\text{PF}_6^-$  zugeordnet werden. Hier würde man ein Septett erwarten, aufgrund des Dacheffektes sieht man allerdings nur fünf Linien. Die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 712.7 Hz, wie man es für  $\text{PF}_6^-$  erwarten würde. Daneben sieht man drei verbreiterte Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.6, 30.8$  und  $65.1$  ppm, die Verbindung **27** zuzuordnen sind. Das Spektrum kann mit der Annahme einer schnellen Rotation der Phospholylgruppen interpretiert werden. Durch diese Rotation koordinieren jeweils die beiden benachbarten P-Atome des Hexaphosphaferrocens an die Cu-Atome. Dadurch werden

diese 4 Phosphoratome sowie auch die beiden isolierten P-Atome in der NMR-Zeitskala jeweils chemisch äquivalent und erzeugen je ein Signal im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Unter dieser Annahme lässt sich das Signal bei  $\delta = 65.1$  ppm den beiden isolierten P-Atomen zuordnen. Das Signal bei  $\delta = 30.8$  ppm kann den benachbarten, an Kupfer koordinierenden P-Atomen zugeordnet werden. Im Vergleich mit dem Edukt ( $\delta = 79$  (t, isoliertes P-Atom), 71, (dd, benachbartes P-Atom), 34 (dd, benachbartes P-Atom) ppm) verschiebt sich durch die Koordination an Cu das Signal der benachbarten P-Atome zu höherem Feld, wie man es erwarten würde. Im freien Hexaphosphaferrocen ist die Rotation der Phospholylliganden eingeschränkt. In Komplex **27** werden allerdings die Abstände der Phospholylliganden zum zentralen Eisenatom durch die Koordination an die Cu-Atome etwas aufgeweitet, weshalb die Rotation der Phospholylliganden möglich sein könnte. Das Signal bei  $\delta = 3.6$  ppm muss dem P-Atom des Phosphols zugeordnet werden. Im Vergleich dazu erwartet man das Signal für freies **G<sub>b</sub>** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -0.1$  ppm.<sup>[48]</sup> Damit wird das Signal des P-Atoms von **G<sub>b</sub>** durch die Koordination des Hexaphosphaferrocens zu tieferem Feld verschoben.



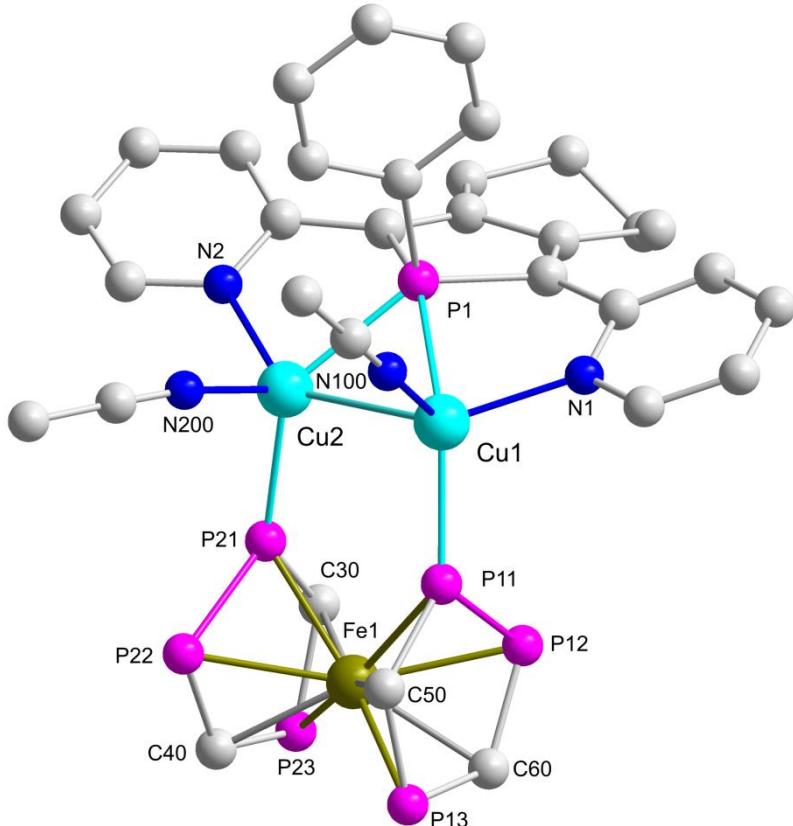
**Abbildung 61:** Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **27** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die zweite Interpretationsmöglichkeit des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **27** ist die Annahme einer schnellen Dissoziation und Assoziation des Hexaphosphaferrocens an die Cu-Atome von **G<sub>b</sub>**. Allerdings gibt es im Spektrum keinen Hinweis auf das Vorliegen des freien

Hexaphosphaferrocens. Trotzdem kann diese Möglichkeit nicht völlig ausgeschlossen werden, da man im ESI-Massenspektrum der aufgelösten Kristalle von **27** keinen Molekülionenpeak beobachtet. Bei  $m/z = 472.0$  erkennt man den Peak für  $[\text{Cu}(\text{NPN})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , bei  $m/z = 621.9$  den Peak für  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , bei  $m/z = 799.2$  den Peak für  $[\text{Cu}(\text{NPN})_2]^+$ , bei  $m/z = 949.2$  den Peak für  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}(\text{NPN})\text{Cu}]^+$  und bei  $m/z = 1099.1$  den Peak für  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2\}_2\text{Cu}]^+$ .

### 3.4.1.1 Die Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{PF}_6]_2$ (27)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **27** erhält man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  bei Raumtemperatur in Form grüner Prismen. Verbindung **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **27** ist in Abbildung 62 dargestellt.



**Abbildung 62:** Molekülstruktur des Kations von **27** im Kristall. Die Wasserstoffatome und die *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)–Cu(2) 2.663(1), P(11)–P(12) 2.114(1), P(21)–P(22) 2.119(1), Cu(2)–P(21) 2.288(1), Cu(1)–P(11) 2.249(1), Cu(2)–P(1) 2.353(1), Cu(1)–P(1) 2.422(1), P(21)–Cu(2)–Cu(1) 99.89(1), Cu(2)–Cu(1)–P(11) 93.88(1), P(1)–Cu(2)–P(21) 132.80(1), P(1)–Cu(1)–P(11) 133.39(1).

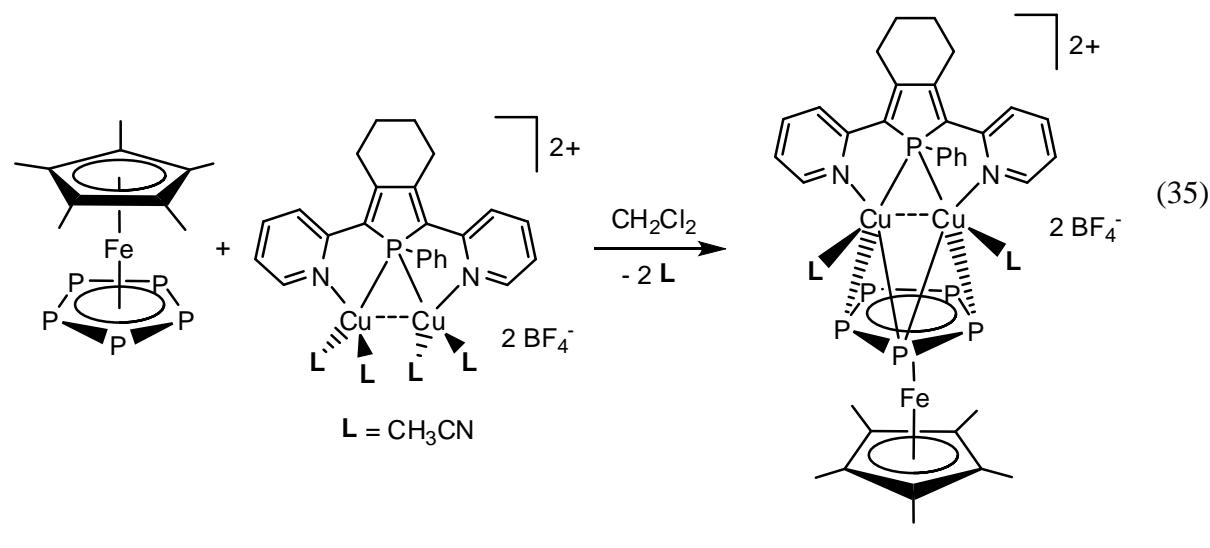
Bei **27** koordiniert ein Hexaphosphaferrocenmolekül über jeweils ein Phosphoratom der beiden Phospholylliganden an die Cu-Atome von **G<sub>b</sub>**. Dabei werden zwei der Acetonitrilliganden von **G<sub>b</sub>** durch das Hexaphosphaferrocen, welches als zweizähniger Ligand reagiert, verdrängt. Durch die Koordination des Hexaphosphaferrocens wird die Cu–

Cu-Bindungslänge mit 2.663(1) Å etwas verlängert im Vergleich zu dem Cu–Cu-Abstand im freien **G<sub>b</sub>** von 2.568(10) Å.<sup>[48]</sup> Im Vergleich zum freien Hexaphosphaferrocen, bei dem die beiden Phospholylgruppen annähernd planar zueinander stehen (die Ringebenen sind um 8°<sup>[11]</sup> gegeneinander geneigt), wird dieser Winkel in **27** noch verringert (5.962(10)°). Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei Umsetzungen des Hexaphosphaferrocens mit Cu(I)-Halogeniden unter Bildung eindimensionaler Koordinationspolymere beobachtet, wobei Winkel von 4.5° bis 6.0° auftreten.<sup>[37]</sup> Der P–P-Abstand zwischen den beiden koordinierenden Phosphoratomen ist mit 3.222(1) Å deutlich länger als die Cu–Cu-Bindung. Die Bindungslängen und –winkel in dem koordinierenden Hexaphosphaferrocen unterscheiden sich kaum im Vergleich zum freien Hexaphosphaferrocen. Beispielsweise beträgt der P–P-Abstand in den Phospholylgruppen 2.114(1) bzw. 2.119(1) Å in **27**, im freien [Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 2.112(5) Å.<sup>[11]</sup> Die Fe–P-Abstände in **27** betragen zwischen 2.336(1) und 2.379(1) Å, im freien [Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] beobachtet man geringere Werte zwischen 2.330(3) und 2.359(3) Å. Auch die Fe–C-Abstände mit 2.206(3)–2.229(3) Å in **27** sind verlängert im Vergleich zu 2.197(11) bzw. 2.222(12) Å im freien [Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[11]</sup>

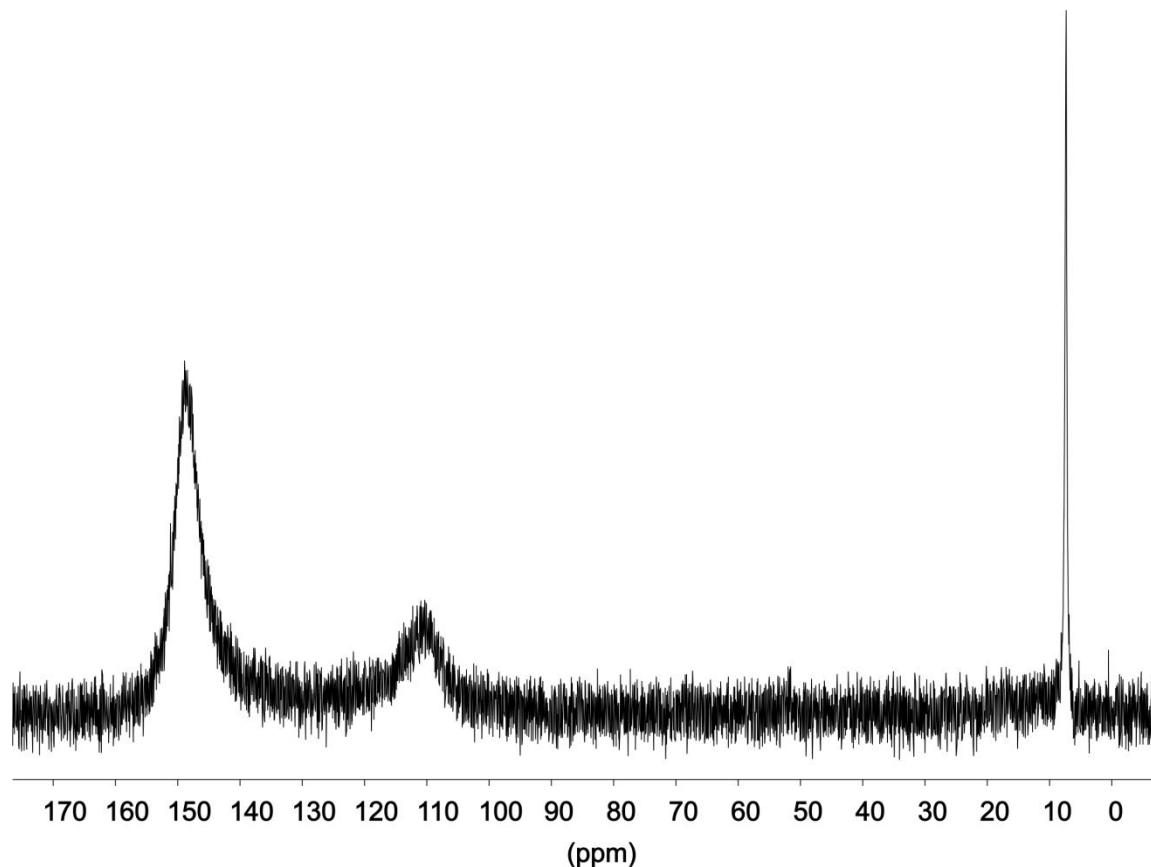
Der Aufbau von **27** erinnert an ansa-Metallocene, welche von *Britzinger* als Katalysatoren für die stereoselektive Propenpolymerisation eingesetzt wurden.<sup>[96]</sup>

### 3.4.2 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit dem bimetallischen Cu(I)-Phosphol

Überschichtet man bei Raumtemperatur eine Lösung des Pentaphosphaferrocens  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einer Lösung von **G<sub>b</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so beobachtet man an der Phasengrenze einen schnellen Farbumschlag nach rotbraun und eine Niederschlagsbildung. Filtriert man den Niederschlag nach vollständiger Diffusion ab und engt das Filtrat stark ein, so bildet sich eine ölige, rotbraune Substanz. Einmalig konnten anstelle des Öls durch weniger starkes Einengen einzelne rot-braune Kristalle von  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{BF}_4]_2$  (**28**) erhalten werden (Gleichung (35)).



Da die Kristallisation von **28** nicht reproduzierbar ist, wurde ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des rot-braunen Öls in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Dieses zeigt drei Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 148.4$ ,  $110.9$  und  $7.3$  ppm (Abbildung 63).



**Abbildung 63:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur.

Zwei der drei Signale sind bei Raumtemperatur sehr breit, was auf eine starke Dynamik in Lösung hindeutet. Das Signal bei  $\delta = 148.4$  ppm kann dem Pentaphosphapherrocen zugeordnet werden. Allerdings würde man das Signal für freies Pentaphosphapherrocen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 152$  ppm als scharfes Singulett erwarten. Aufgrund der Verschiebung des Signals um 4 ppm zu höherem Feld und der Verbreiterung des Signals kann man von einer schnellen assoziativen und dissoziativen Wechselwirkung zwischen dem Pentaphosphapherrocen und **G<sub>b</sub>** ausgehen. Das zweite breite Signal bei  $\delta = 110.9$  ppm kann Verbindung **28** zugeordnet werden. Die Breite des Signals kann durch eine schnelle Rotation des Pentaphosphapherrocens in **28** erklärt werden. Das relativ scharfe Signal bei  $\delta = 7.3$  ppm wird dem Phosphoratom des Phosphols zugeordnet. Das Signal für freies **G<sub>b</sub>** erwartet man bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -0.1$  ppm,<sup>[48]</sup> damit wird das Signal durch die Koordination des Pentaphosphapherrocens zu tieferem Feld verschoben. Auch bei **27** beobachtet man eine Verschiebung des NMR-Signals des Phosphol-P-Atoms zu tieferem Feld durch die Koordination des Phosphapherrocens.

Weiterhin konnte von dem rot-braunen Öl ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden (Abbildung 64). Kühlt man die Substanz ab, so erkennt

man bei einer Temperatur von 243 K einen weiteren Peak bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 122$  ppm. Dieser nimmt an Intensität zu bis zu einer Temperatur von 203 K zu. Die übrigen Signale werden schärfer mit fallender Temperatur. Bei dem neuen Peak könnte es sich evtl. um ein Isomer von **28** handeln, allerdings ist mit Hilfe der vorliegenden Daten keine eindeutige Zuordnung möglich.

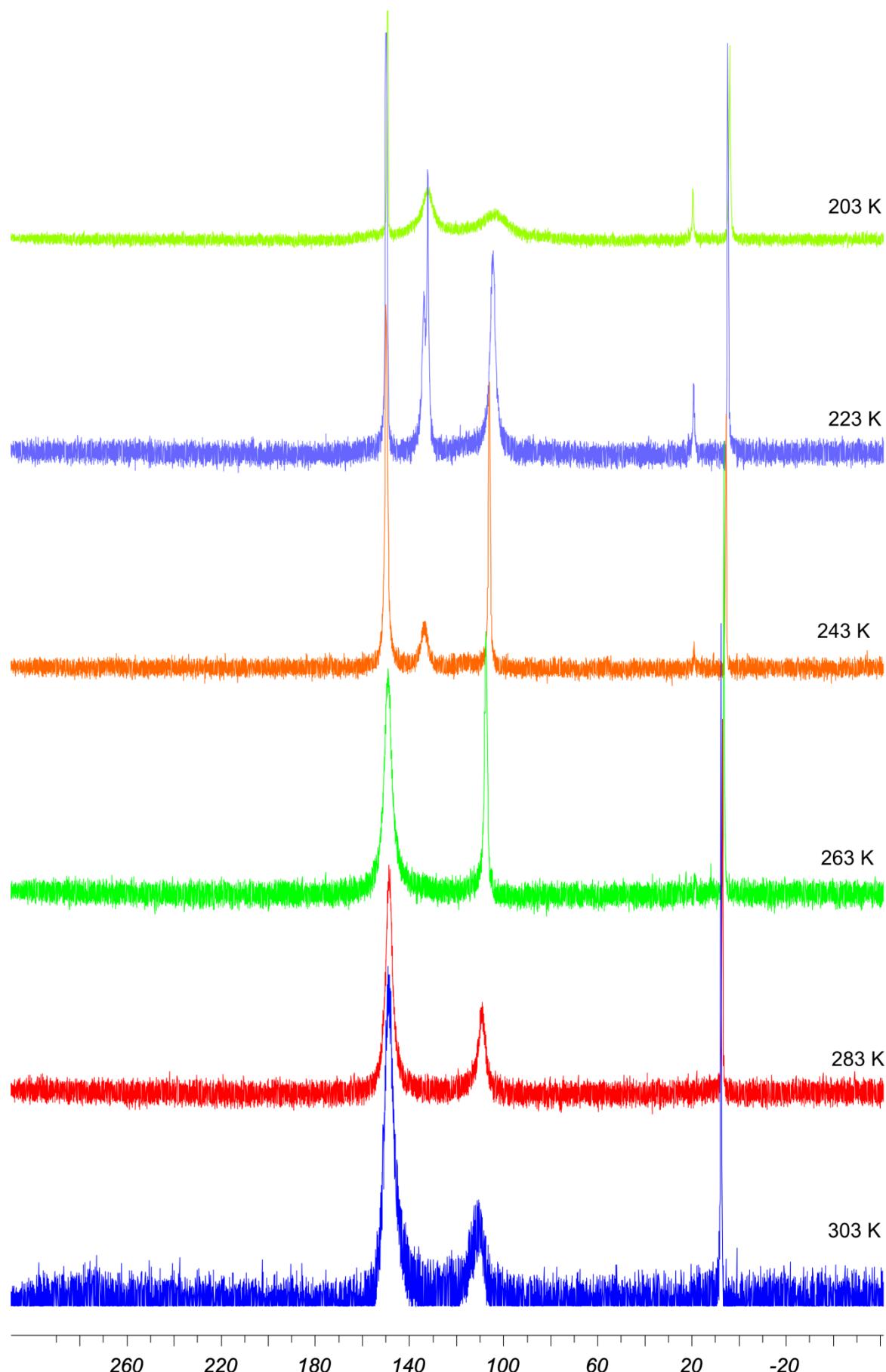
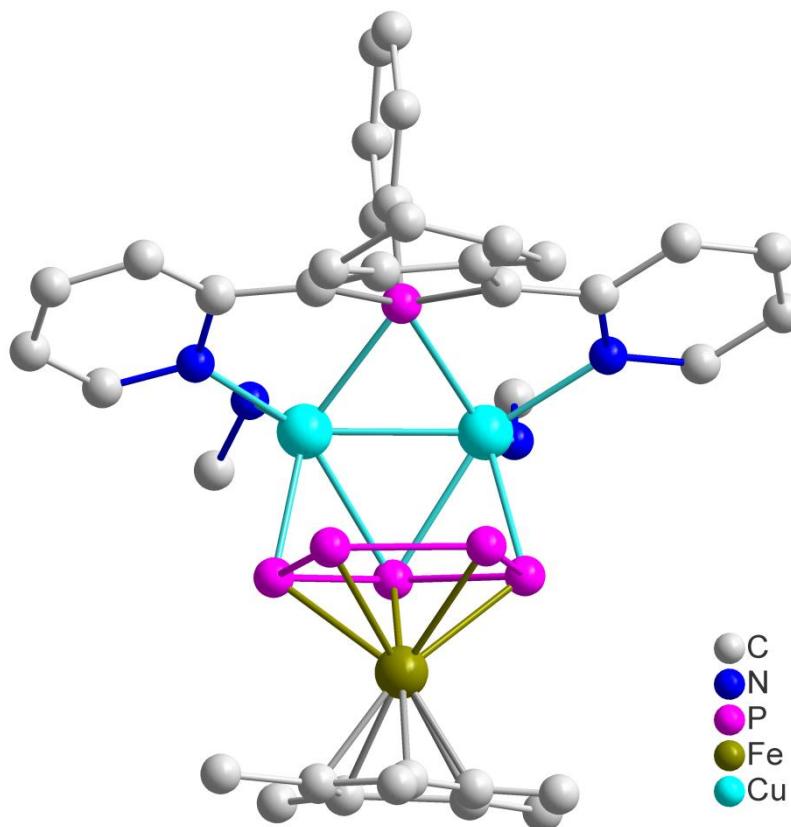


Abbildung 64:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

Die erhaltenen Kristalle von **28** waren sehr verwachsen, weshalb eine vollständige Kristallstrukturanalyse nicht möglich war. Lediglich die Ermittlung der Positionen der Schweratome war möglich. Dies soll im Folgenden kurz diskutiert werden, ohne dass dabei näher auf die Bindungslängen und –winkel eingegangen wird. Zur Diskussion dieser Daten ist eine erneute Messung von Kristallen von **28** in besserer Kristallqualität nötig.

### 3.4.2.1 Molekülstruktur von $\{Cp^*Fe(\mu,\eta^5-P_5)\}Cu_2(NPN)][BF_4]_2$ (28)

Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Einkristalle von **28** erhält man aus  $CH_2Cl_2$  bei +8 °C in Form rotbrauner Stäbchen. Verbindung **28** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **28** ist in Abbildung 65 dargestellt.



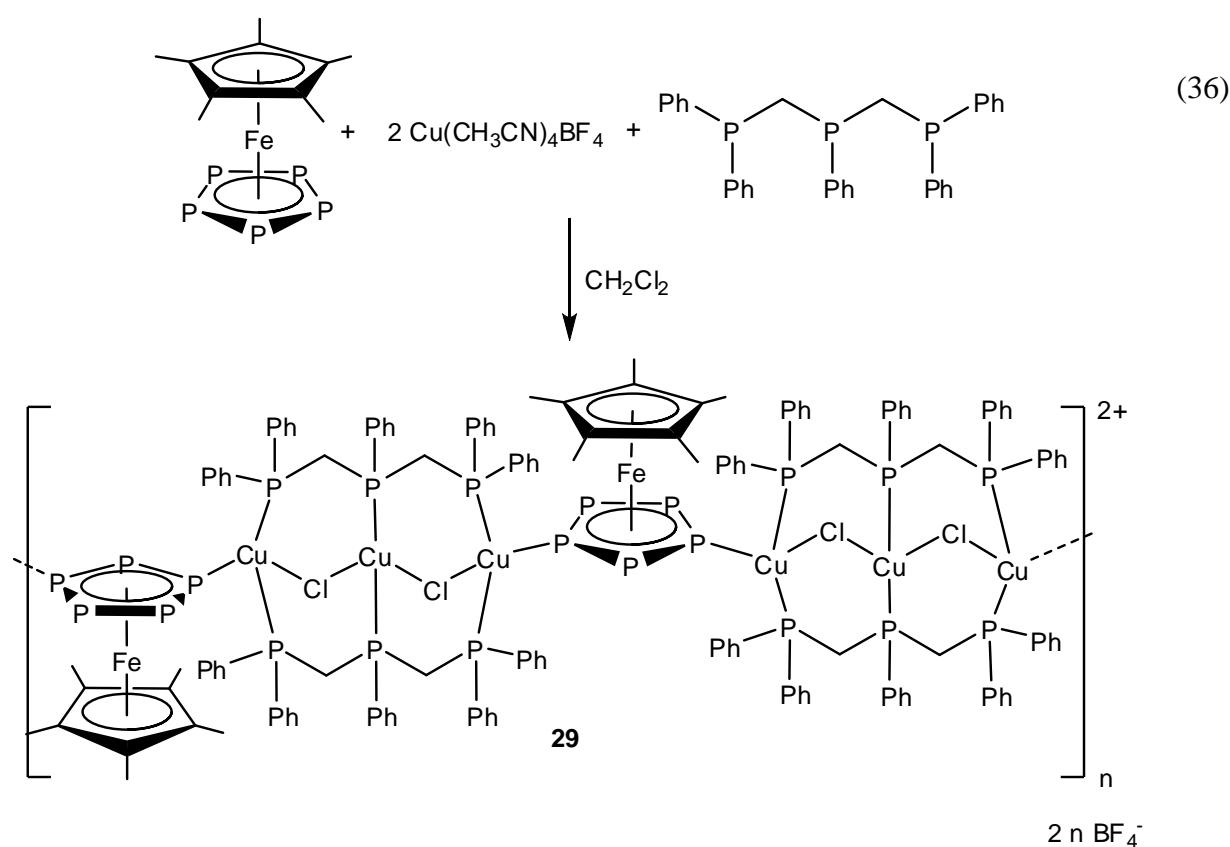
**Abbildung 65:** Molekülstruktur des Kations von **28** im Kristall. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen der Acetonitrilliganden konnten aufgrund des unzureichenden Datensatzes nicht verfeinert werden und sind daher nicht abgebildet.

Bei Verbindung **28** koordiniert ein Pentaphosphaferrrocen über drei benachbarte P-Atome an die beiden Cu-Atome von **G<sub>b</sub>**. Dabei werden zwei der vier Acetonitrilliganden von **G<sub>b</sub>** durch das Phosphaferrrocen ersetzt. Die äusserst ungewöhnliche Koordinationsform des Pentaphosphaferrrocens konnte im eigenen Arbeitskreis bisher nur für das Pentaarsaferrrocen  $[Cp^*Fe(\eta^5-As_5)]$  beobachtet werden. Scherer konnte mit Komplex **E<sub>g</sub>** (an ein Cobaltdimer koordiniertes Pentaphosphaferrrocen, vgl. Schema 4, Einleitung) eine Verbindung darstellen,

welche die gleiche ungewöhnliche Koordinationsform zeigt. Allerdings sind die P–P-Bindungslängen zwischen den koordinierenden P-Atomen in **E<sub>g</sub>** deutlich verlängert (2.35 Å) im Vergleich zum freien [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (2.117(4) Å).<sup>[60]</sup> Die P–P-Bindungslängen zwischen den an Cu koordinierenden P-Atomen in **28** betragen zwischen 2.18(4) bzw. 2.19(4) Å und sind im Vergleich zu **E<sub>g</sub>** kaum aufgeweitet. Gegenüber dem freien Pentaphosphaferrocen sind sie allerdings etwas verlängert. Verbindung **28** besitzt eine sehr schwache Bindungsenergie von nur 28 kcal/mol zwischen dem Pentaphosphaferrocen und **G<sub>b</sub>**, welche durch quantenchemische Rechnungen von Dr. Gábor Balázs ermittelt wurde. Dies kann auch die großen Reproduktionsschwierigkeiten bei der Kristallisation erklären, obwohl die Reaktion selbst gut reproduzierbar ist. Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass eine schwache Cu–Cu-Wechselwirkung sowie eine Orbitalüberlappung zwischen dem *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden und den Cu-Atomen vorliegt. Nähere Untersuchungen zu dieser interessanten Verbindung müssen durchgeführt werden, sobald die optimalen Kristallisierungsbedingungen gefunden wurden.

### 3.4.3 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]$

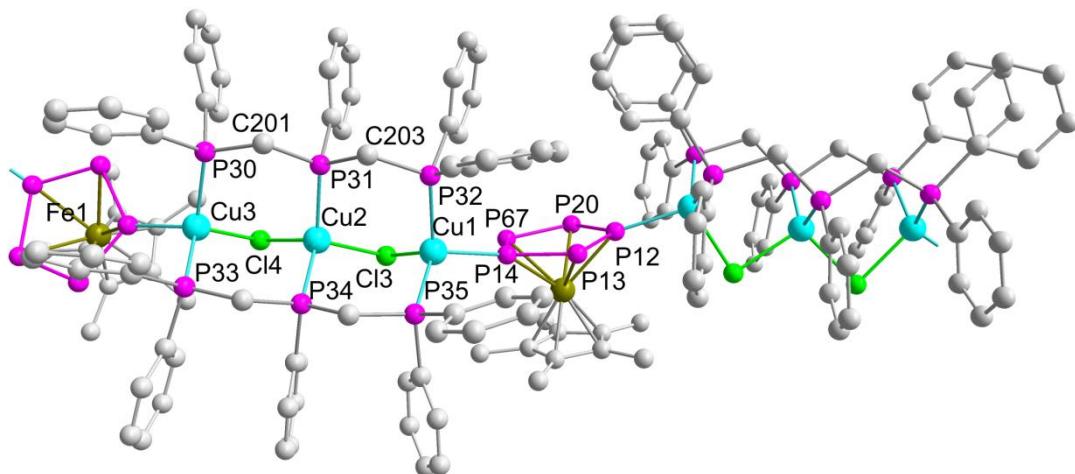
Versetzt man bei Raumtemperatur eine Lösung des Pentaphosphaferrocens  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren mit einer Lösung von  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , so ist keine Farbänderung zu beobachten. Allerdings bildet sich ein Niederschlag, welcher sich durch Zugabe von 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wieder in Lösung bringen lässt. Nach Filtration und Kristallisation durch Gasphasendiffusion von Pentan bilden sich grünliche Stäbchen von  $[[\{\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\{\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2\}][\text{BF}_4]]_n$  (**29**) (Gleichung (36)).



Bei **29** handelt es sich um ein in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliches, eindimensionales Polymer. Aufgrund der geringen Mengen, in welchen das Produkt isoliert werden konnte, wurde bisher nur eine Kristallstrukturanalyse von **29** angefertigt. In der Molekülstruktur von **29** treten Chloridionen auf, welche nur aus dem eingesetzten Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stammen können. Diese Beobachtung wurde bereits in der aktuellen Literatur beschrieben.<sup>[97]</sup>

### 3.4.3.1 Die Molekülstruktur von $[\{\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2\}][\text{BF}_4]]_n$ (29)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **29** erhält man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur in Form grüner Stäbchen. Verbindung **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P12_1/c1$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **29** ist in Abbildung 66 dargestellt.



**Abbildung 66:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Kations von **29** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.  
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{P}(1)\text{-P}(2)$  2.119(1),  $\text{P}(1)\text{-P}(5)$  2.124(1),  $\text{P}(2)\text{-P}(3)$  2.117(1),  $\text{P}(3)\text{-P}(4)$  2.121(1),  $\text{P}(4)\text{-P}(5)$  2.119(1),  $\text{Cu}(1)\text{-P}(4)$  2.373(1),  $\text{Cu}(3)\text{-P}(1)$  2.329(1),  $\text{Cu}(1)\text{-P}(35)$  2.283(1),  $\text{Cu}(2)\text{-P}(31)$  2.229(1),  $\text{Cu}(1)\text{-Cl}(3)$  2.339(1),  $\text{Cu}(2)\text{-Cl}(3)$  2.410(1),  $\text{P}(35)\text{-Cu}(1)\text{-P}(4)$  116.95(3),  $\text{Cl}(3)\text{-Cu}(1)\text{-P}(4)$  98.89(3).

In Verbindung **29** werden die Pentaphosphapherrocenmoleküle über Brücken aus  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2)_2]$ -Einheiten zu 1D-polymeren Strängen miteinander verknüpft. Das Pentaphosphapherrocen koordiniert über zwei der fünf möglichen Phosphoratome an die Cu-Atome der Brücke. Damit liegt ein 1,3-Koordinationsmodus am Pentaphosphapherrocen vor. Zwei der drei Kupferatome der Brücke werden jeweils durch 3 Phosphoratome (zwei der  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]$ -Liganden sowie ein P-Atom des Pentaphosphapherrocens) und ein Chloratom koordiniert, wohingegen das mittlere Cu-Atom der Brücke nur durch zwei P-Atome der  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]$ -Liganden sowie durch

zwei Cl-Atome koordiniert wird. An allen drei Cu-Atomen liegt damit die erwartete tetraedrische Koordination vor. Die Bindungslängen im *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden des Pentaphosphaferrrocens liegen zwischen 2.117(1) und 2.124(1) Å und sind damit etwas verlängert im Vergleich zum freien Pentaphosphaferrrocen (2.117(4) Å).<sup>[60]</sup> Die Cu–P-Bindungslängen betragen zwischen 2.229(1) und 2.373(1) Å, wobei die entsprechenden Bindungen zu den Phosphoratomen des *cyclo*-P<sub>5</sub>-Liganden deutlich länger sind, als die Cu–P-Bindungen zu den [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)PPh(CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>]-Liganden. Allerdings sind sie sowohl mit literaturbekannten Cu–P-Bindungslängen<sup>[38]</sup>, als auch mit denen der weiter oben bereits diskutierten 1D-polymeren Verbindungen **12** (2.242(1)–2.253(1) Å) sowie dem CuCl-haltigen 99er Ball **14** (2.234(6)–2.275(6) Å) und dem CuBr-haltigen 90er Ball **13** (2.263(8)–2.353(2) Å) vergleichbar. Die Phenylliganden der [Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)PPh(CH<sub>2</sub>)PPh<sub>2</sub>]-Liganden stehen nicht ganz parallel zueinander (11.27(12)° – 15.49(11)°), lediglich die Phenylliganden an den Atomen P(30) und P(33) stehen mit 3.34(17)° annähernd parallel zueinander. Der Cp\*- und der *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ligand des Triphosphaferrrocens stehen auch fast parallel zueinander (1.787(96)°), wohingegen der Phenylsubstituent an P(35) nahezu senkrecht zu dem Cp\*-Liganden des Pentaphosphaferrrocens (86.85(13)°) ausgerichtet ist.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mittels Schlenk-Technik<sup>[98]</sup> an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff- oder Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> auf Bimssteinträgern wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt.

Sämtliche Lösungsmittel wurden entgast, nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert.

Alle deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und über frisch ausgeheiztem ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 200 °C) Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Deuteriertes Benzol wurde mehrere Stunden über einer Na/K-Legierung getrocknet und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert.

### 4.2 Spektroskopie

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgte an Geräten der Firma BRUKER: AVANCE 300 (<sup>1</sup>H: 300.132 MHz, <sup>31</sup>P: 121.468 MHz) und AVANCE 400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>31</sup>P: 161.976 MHz, <sup>13</sup>C: 400.13 MHz, <sup>11</sup>B: 128.378 MHz).

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ-Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H-NMR), F<sub>3</sub>B•OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B-NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (<sup>31</sup>P-NMR) als externe Standards. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten *J* werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die Aufnahmen der **Festkörper-Kernresonanzspektren** erfolgte an dem Gerät Bruker AVANCE 300 mithilfe einer Doppelresonanz 2.5 mm MAS-Probe (<sup>31</sup>P: 121.495 MHz, <sup>11</sup>B: 96.291 MHz, <sup>13</sup>C: 75.466 MHz, <sup>1</sup>H: 300.123 MHz). Alle Spektren wurden bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz mit einem 90° Puls und einer Pulslänge von 2.5 μs sowie einem Relaxationsdelay von 300s (<sup>31</sup>P), 60s (<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C) und 10 s (<sup>1</sup>H) aufgenommen.

Die **Infrarotspektren** wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 2000) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen verwendet. Die Signale werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

**ESI- und EI-MS Spektren** wurden von der analytischen Abteilung der Universität Regensburg angefertigt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an folgenden Geräten: Ionspec ULTIMA FT-ICR, ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS), Finnigan MAT 95 (FD-, EI-MS) und Finnigan MAT SSQ 710 A (CI-MS). Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der absoluten Atommassen der enthaltenen Elemente. Bei komplizierten Isotopenmustern wurden zur zweifelsfreien Zuordnung die entsprechenden Massen mit einer aus dem Internet zugänglichen Software simuliert.<sup>[99]</sup> Es wurde der Peak mit der höchsten relativen Intensität für die jeweilige Isotopenbande als Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) angegeben.

Die **C-, H-, N-Analysen** wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg an dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

Die **elektrochemischen Messungen**<sup>vii</sup> wurden mit Hilfe eines elektrochemischen Analysators des Typs „Epsilon“ von BASi (Bioanalytical Systems, Inc.) durchgeführt. Die Messanordnung bestand aus einer zylindrischen vakuumdichten Einkompartiment-Zelle mit Silberdraht-Pseudoreferenzelektrode. Als Leitelektrolyt kam 0,2 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur Verwendung. Als interner Standard wurde Decamethylferrocen verwendet.

Die **IR-Spektroelektrochemie**<sup>vii</sup> wurde in einer OTTLE-Zelle, die dem Design von F. Hartel folgt, gemessen.<sup>[100]</sup> Zwischen den  $\text{CaF}_2$ -Fenstern befand sich eine Dreielektrodenanordnung aus Pt-Netz-Arbeitselektrode, einer Pt-Draht-Gegenelektrode und einer Silberdraht-Referenz-Elektrode, welche in einen Polyethylen-Abstandshalter eingeschweißt sind.

---

<sup>vii</sup> Die elektrochemischen Messungen wurden von Prof. Dr. Rainer Winter bzw. M. Linseis (Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. R. Winter) an der Universität Regensburg durchgeführt.

## 4.3 Ausgangssubstanzen

Die folgenden Verbindungen standen zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>[101]</sup> Fe(CO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>,<sup>[102]</sup> [Cp\*Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>[103]</sup> [Cp\*FeP<sub>5</sub>],<sup>[10]</sup> [FeBr<sub>2</sub>(dme)], LiCp\*, [CoCp<sub>2</sub>]<sup>[102]</sup> Cp\*H, *n*-BuLi, Natrium, Kalium, [Cp<sub>2</sub>Fe],<sup>[102]</sup> [CpCrAs<sub>5</sub>CrCp],<sup>[71]</sup> *o*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, KO<sup>t</sup>Bu, LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[104]</sup> MesC(O)Cl, <sup>t</sup>BuC(O)Cl,

### 4.3.1 Darstellung von K[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

In einem 250 mL Rundkolben werden 7.8 g (31.5 mmol) P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren werden 3.5 g (31.5 mmol) KO<sup>t</sup>Bu portionsweise zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und das gebildete Alkoxytrimethylsilan werden im Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wird in 30 mL Toluol suspendiert, über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt und in der Kälte abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein helles, lufempfindliches Pulver.

Ausbeute: 6.25 g (28.88 mmol, 92.1 %)

Analytische Daten von K[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = 0.07 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 3.27 Hz, 18 H, K[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).

**<sup>31</sup>P-NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = -295.6(s, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 120 Hz, K[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).

### 4.3.2 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Bu})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$

In einem 500 mL Dreihalskolben werden 50 g (199.8 mmol)  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in 200 mL Pentan vorgelegt. Unter Rühren werden über einen Tropftrichter 26.5 g (220.8 mmol) Pivaloylchlorid in 100 mL Pentan zugetropft. Die gelb gefärbte Lösung wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei verminderter Druck fraktionierend destilliert. Der Siedepunkt des Produktes liegt bei 38 °C bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Ausbeute: 47.18 g (179.7 mmol, 89.9 %)

Analytische Daten von  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Bu})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$ :

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  [ppm] = 0.34 (s, 9H, -OSiMe<sub>3</sub>), 0.45 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 4.1$  Hz, 9 H, -P(SiMe<sub>3</sub>), 1.37 (s, 9H, -<sup>t</sup>Bu).

**$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  [ppm] = -121.87 (s,  $^1J_{\text{SiP}} = 104$  Hz,  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Bu})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$ ).

### 4.3.3 Darstellung von $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2]$

In einem 250 ml Zweihalskolben werden 20.7 g (79 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Bu})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$  in 40 ml Toluol vorgelegt. Unter Rühren und Eisbadkühlung wird diese Lösung mit einer Suspension von 8.5 g (39.5 mmol)  $\text{K}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  in einer Mischung aus 30 mL Toluol und 20 mL Diethylether versetzt. Man röhrt 4 Tage bei 50 °C. Dabei ist ein Farbwechsel von gelb nach dunkelrot sowie Niederschlagsbildung zu beobachten. Der Niederschlag wird abfiltriert, 3-mal mit je 30 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein beiges, leicht entzündliches Pulver.

Ausbeute: 3.6 g (13.32 mmol, 34.1 %)

Analytische Daten von  $K[P_3C_2^tBu_2]$ :

**$^1H$ -NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = 1.60 (s, 18H,  $K[P_3C_2^tBu_2]$ )

**$^{31}P$ -NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = 256.8 (t,  $^2J_{PP}$  = 49 Hz, 1 P,  $K[P_3C_2^tBu_2]$ ), 248 (d,  $^2J_{PP}$  = 49 Hz, 2 P,  $K[P_3C_2^tBu_2]$ ).

#### 4.3.4 Darstellung von $[Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)_2]$

In einem 100 mL Zweihalskolben werden 304 mg (1 mmol)  $[FeBr_2(dme)]$  in 20 mL DME suspendiert. Unter Röhren und Kühlung auf -30 °C wird eine Lösung von 545 mg (2 mmol)  $K[P_3C_2^tBu_2]$  in 20 mL DME zugetropft. Die weinrote Lösung wird 30 min bei -30 °C gerührt. Über Nacht lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, dabei ändert sich die Farbe der Lösung nach grün. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das ausgefallene KBr über eine mit Kieselgur belegte Fritte abfiltriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird eingeengt und das Produkt kristallisiert über Nacht bei -30 °C in Form dunkelgrüner Oktaeder.

Ausbeute: 253 mg (0.73 mmol, 73 %)

Analytische Daten von  $[Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)_2]$ :

**$^1H$ -NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 1.47 (s, 36H,  $[Fe(\eta^5-P_3C_2^tBu_2)_2]$ ).

**$^{31}P$ -NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 70.5 (t,  $^2J_{PP}$  = 41 Hz, 1P), 63.6 (dd,  $^1J_{PP}$  = 408 Hz, 1P), 34.4 (dd,  $^1J_{PP}$  = 408 Hz, 1P).

### 4.3.5 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Mes})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$

In einem 500 mL Zweihalskolben werden 5.48 g (30 mmol) MesC(O)Cl in 150 ml Pentan vorgelegt. Unter Kühlung auf -40 °C wird portionsweise und unter Rühren eine Lösung von 9.85 g (30 mmol) LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2 THF in 150 mL Pentan zugetropft. Das entstehende LiCl fällt aus. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt weitere 30 min. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reaktionsmischung wird bei 150-160 °C / 10<sup>-2</sup> mbar destilliert und man erhält das Produkt als blassgelbes Öl. Dieses fällt als E/Z-Isomerengemisch an.

Ausbeute: 7.11 g (21.9 mmol, 73%)

Analytische Daten von  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Mes})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)$ :

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)       $\delta$  [ppm] = 0.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.4 Hz, 9H, P(SiMe<sub>3</sub>)), 0.47 (d, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 1.1 Hz, 9H, O(SiMe<sub>3</sub>)), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.70 (s, 2H, *aryl*-H) für das E-Isomer.

$\delta$  [ppm] = -0.04 (s, 9H, O(SiMe<sub>3</sub>)), 0.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 3.6 Hz, 9H, P(SiMe<sub>3</sub>)), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.70 (s, 2H, *aryl*-H) für das Z-Isomer.

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)       $\delta$  [ppm] = 126.3 (s) für das E-Isomer.

$\delta$  [ppm] = 122.4 (s) für das Z-Isomer.

### 4.3.6 Darstellung von K[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]

In einem 250 mL Zweihalskolben werden 6.5 g (0.02 mol) Me<sub>3</sub>SiO(Mes)C=P(SiMe<sub>3</sub>) in 30 mL Toluol gelöst. Unter Röhren und Eisbadkühlung wird diese Lösung mit einer Suspension von 2.16 g (0.01 mol) K[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in einer Mischung aus 30 mL Toluol und 20 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich schwarzblau, nach 3 Minuten wird die Reaktionsmischung wieder heller. Man lässt 30 min bei 0 °C röhren und erhitzt anschließend über 6 Tage am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, 3-mal mit je 20 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines beige-orangegefärbten, leichtentzündlichen Pulvers.

Ausbeute: 1.72 g (0.004 mol, 44%)

Analytische Daten von K[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>]:

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = 4.08 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 8.68 (s, 2H, *aryl*-H).

**<sup>31</sup>P-NMR** (THF-d<sub>8</sub>)       $\delta$  [ppm] = 261.7 (t,  $^2J_{PP}$  = 37.9 Hz, 1P), 266.4 (d,  $^2J_{PP}$  = 37.9 Hz, 2P).

## 4.4 Darstellung der Phosphaferrocene

### 4.4.1 Darstellung von [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)]

Zu einer Lösung von 300 mg (1.0 mmol) [FeBr<sub>2</sub>(dme)] in 30 mL THF tropft man bei -70 °C eine Lösung von 250 mg (1.0 mmol) K[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>] in 30 mL THF. Dabei ist eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Zu dieser Lösung gibt man bei tiefen Temperaturen eine Suspension von 140 mg (1.0 mmol) LiCp\* in 20 mL THF. Es erfolgt ein Farbumschlag nach dunkelbraun. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der rot-braune Rückstand in Hexan aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Hexan) aufgetrennt. Die erste Fraktion enthält das Nebenprodukt [Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (grün), die zweite, rote Fraktion enthält das Produkt [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)]. Das Lösungsmittel der roten Fraktion wird im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als rotes Pulver.

Ausbeute: 290 mg (0.7 mmol, 70 %)

Analytische Daten von [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)]:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 1.45 (s, -tBu, 18 H), 1.73 (s, Cp\*, 15 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 37.5 (t,  $^2J_{PP}$  = 44.7 Hz, 1P), 50.6 (d,  $^2J_{PP}$  = 44.7 Hz, 2P).

#### 4.4.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (1)

Zu einer Lösung von 305 mg (1.0 mmol)  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in 30 mL THF tropft man bei -40 °C eine Lösung von 400 mg (1.0 mmol)  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in 30 mL THF. Dabei ist eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Zu dieser Lösung gibt man bei tiefen Temperaturen eine Suspension von 154 mg (1.0 mmol)  $\text{LiCp}^*$  in 20 mL THF. Es erfolgt ein Farbumschlag nach weinrot. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der weinrote Rückstand wird in Toluol aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung wird bis zur Bildung erster Kristalle von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  (1) eingeengt. Die Kristallisation wird bei -30 °C vervollständigt.

Ausbeute: 425 mg (0.78 mmol, 78 %)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ :

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 1.55 (s, $\text{Cp}^*$ , 15 H), 2.21 (s, Mes <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , 6 H), 2.79 (s, Mes <i>o</i> -CH <sub>3</sub> , 12 H), 6.93 (s, Mes <i>aryl</i> -H, 4 H).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	$\delta$ [ppm] = 73.15 (m, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ ).
<b>EI-MS</b>	$m/z$ = 545.9 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]^+$ ).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 65.5 %      H: 6.83 %
$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{P}_3\text{Fe}$	Gefunden: C: 65.4 %      H: 6.84 %
M = 546.1 g/mol	

#### 4.4.3 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (2)

Zu einer Lösung von 226 mg (0.74 mmol)  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in 30 mL THF tropft man bei -50 °C eine Lösung von 200 mg (0.74 mmol)  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2]$  in 30 mL THF. Dabei ist eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Zu dieser Lösung gibt man bei tiefen Temperaturen eine Suspension von 146 mg (0.74 mmol)  $\text{NaCp}^{\circ\circ}$  in 20 mL THF. Es erfolgt ein Farbumschlag nach rot-braun. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der weinrote Rückstand wird in Hexan aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung wird durch eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, Laufmittel Hexan) gereinigt. Man eluiert

zunächst eine grüne Bande, die das Nebenprodukt  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_2]$  enthält. Die darauffolgende rote Bande enthält das Produkt  $[\text{Cp}^\circ\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  (**2**). Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels erhält man **2** als rotes Öl.

Ausbeute: 251 mg (0.54 mmol, 73 %)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ :

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0.32 (s, <sup>t</sup>Bu, 18 H), 1.33 (s, <sup>t</sup>Bu, 9 H), 1.49 (s, <sup>t</sup>Bu, 9 H), 3.87 (s, Cp<sup>``</sup>, 3 H).

**$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 48.9 (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 409$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz, 1P, benachbartes P-Atom des Phospholylliganden), 44.1 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz, 1P, isoliertes P-Atom des Phospholylliganden), 36.0 (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 409$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 44$  Hz, 1P, benachbartes P-Atom des Phospholylliganden).

**EI-MS**  $m/z = 464.2 ([\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]^+)$ .

#### 4.4.4 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (3)

Zu einer Lösung von 226 mg (0.74 mmol)  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in 30 mL THF tropft man bei -50 °C eine Lösung von 292 mg (0.74 mmol)  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in 30 mL THF. Dabei ist ein intensiver Farbumschlag der Reaktionslösung nach hellrot zu beobachten. Zu dieser Lösung gibt man bei tiefen Temperaturen eine Suspension von 146 mg (0.74 mmol)  $\text{NaCp}^{\infty}$  in 20 mL THF. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der rot-braune Rückstand wird in Hexan aufgenommen, nochmals filtriert und durch eine säulenchromatographische Auf trennung an Kieselgel (Laufmittel: Hexan, später Toluol) gereingt. Zunächst eluiert man als gelbe Bande das Nebenprodukt  $[\text{Cp}^{\infty}_2\text{Fe}]$ , anschließend mit Toluol das Produkt  $[\text{Cp}^{\infty}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  (**3**) als rote Bande. Nach Einengen erhält man **3** als rotes Öl.

Ausbeute: 357 mg (0.61 mmol, 82 %)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^{\text{``}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ :

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 1.28 (s, $^t\text{Bu}$ , 18 H), 2.13 (s, Mes $p\text{-CH}_3$ , 6 H), 2.57 (s, Mes $o\text{-CH}_3$ , 12 H), 4.07 (t, $\text{Cp}^{\text{``}}$ , 1H, $J=1.65$ Hz), 4.31 (s, breit, $\text{Cp}^{\text{``}}$ , 2H), 7.1 (m, Mes, 4 H).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 95.13 (dd, $^2J_{\text{PP}}=36$ Hz, $^2J_{\text{PP}}=36$ Hz, 1P, isoliertes P-Atom), 69.1 (dd, $^1J_{\text{PP}}=405$ Hz, $^2J_{\text{PP}}=36$ Hz, 1P, benachbartes P-Atom), 61.0 (dd, $^1J_{\text{PP}}=405$ Hz, $^2J_{\text{PP}}=36$ Hz, 1P, benachbartes P-Atom).
<b>EL-MS</b>	$m/z = 588.4$ ( $[\text{Cp}^{\text{``}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]^+$ ).

#### 4.4.5 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ (4)

Zu einer Lösung von 155 mg (0.5 mmol)  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  in 30 mL THF tropft man bei -35 °C eine Lösung von 200 mg (0.5 mmol)  $\text{K[P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  in 30 mL THF. Dabei ist ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach rot-braun zu beobachten. Zu dieser Lösung tropft man bei tiefen Temperaturen eine Suspension von 129 mg (0.5 mmol)  $\text{NaCp}^{\text{'''}}$  in 20 mL THF. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der braune Rückstand wird in Toluol aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung wird durch säulenchromatographische Auf trennung an Kieselgel (Laufmittel: Hexan) gereinigt. Man eluiert 4 als rot-braune Bande. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man  $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  (4) als rot-braunes Öl.

Ausbeute: 277 mg (0.43 mmol, 87 %)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ :

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = sehr breit, Zuordnung nicht möglich.
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 52.3 (d, $^2J_{\text{PP}}=44$ Hz, 2P, benachbarte Phosphoratome), 46.7 (t, $^2J_{\text{PP}}=44$ Hz, 1P, isoliertes Phosphoratom).

## 4.5 Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{R}_2)]$ ( $\text{R} = {}^t\text{Bu, Mes}$ ) mit Cu(I)-Halogeniden

### 4.5.1 Darstellung von $\{\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3$



In einem Schlenkrohr werden 67 mg (0.158 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]$  in 6 ml Toluol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 16 mg (0.158 mmol) CuCl in 6 mL CH<sub>3</sub>CN vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt keine Farbänderung auf. Nach vollständiger Diffusion wird die Lösung filtriert und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich an der Schlenkwand rote Kristalle von  $\{\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2))\}\} \quad (5)$ .

Ausbeute: 33 mg (0.015 mmol, 64.2 % (bezogen auf CuCl))

Analytische Daten von  $\{\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2))\}\}$ :

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Toluol, nicht aussagekräftig

CH<sub>3</sub>CN)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ [ppm] = 35.3 (breit, ω<sub>1/2</sub> = 116 Hz), 33.3 (breit, ω<sub>1/2</sub> = 440 Hz).  
Toluol, CH<sub>3</sub>CN)

**MS** (ESI, Toluol, ESI-Kations: 1527.3 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]_3\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$ ), 1429.4  
CH<sub>3</sub>CN) ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]_3\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ ), 1007.1 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ ), 907.2 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]_2\text{Cu}]^+$ ), 526.1  
( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2{}^t\text{Bu}_2)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ); ESI-Anions: 134.9  
( $[\text{CuCl}_2]^-$ ).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 38.055 % H: 5.23 % N: 2.02

C<sub>66</sub>H<sub>108</sub>Cl<sub>7</sub>Cu<sub>7</sub>P<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Gefunden: C: 38.12 % H: 5.17 % N: 1.69

M = 2082.8 g/mol

#### 4.5.2 Darstellung von $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3]$



In einem Schlenkrohr werden 67 mg (0.16 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  in 10 ml Toluol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 46 mg (0.32 mmol) CuBr in 10 mL CH<sub>3</sub>CN vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt keine Farbänderung auf. Nach vollständiger Difusion wird die Lösung filtriert und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt. Bei +8°C bilden sich innerhalb von zwei Wochen rote Kristalle von  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}] \quad (6)$ .

Ausbeute: 63 mg (0.026 mmol, 57.5 % (auf CuBr bezogen))

Analytische Daten von  $[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}]$ :

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 1.41 (s, Cp\*, 15 H), 1.94 (s, tBu, 18 H), 1.98 (s, CH<sub>3</sub>CN, 9 H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)       $\delta$  [ppm] = 38.3 (t, sehr breit, 1P), 17.9 (s, sehr breit, 2P).

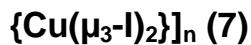
**MS** (ESI, Toluol, CH<sub>3</sub>CN)      ESI-Kations: 669.7 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]\text{Cu}_2\text{Br}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 526.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ); ESI-Anions: 654.2 ( $[\text{Cu}_4\text{Br}_5^-]$ ), 510.5 ( $[\text{Cu}_3\text{Br}_4^-]$ ), 366.6 ( $[\text{Cu}_2\text{Br}_3^-]$ ), 222.9 ( $[\text{CuBr}_2^-]$ ).

**Elementaranalyse**      Berechnet: C: 33.13 %      H: 4.55 %      N: 1.76

C<sub>66</sub>H<sub>108</sub>Br<sub>7</sub>Cu<sub>7</sub>P<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>N<sub>3</sub>      Gefunden: C: 33.31 %      H: 4.66 %      N: 1.48

M = 2267 g/mol

#### 4.5.3 Darstellung von $[\{\mu,\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2$



In einem Schlenkrohr werden 40 mg (0.095 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  in 10 ml Toluol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 72 mg (0.38 mmol) CuI in 10 mL CH<sub>3</sub>CN vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt keine Farbänderung auf. Nach vollständiger Difusion wird die Lösung filtriert und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt. Bei +8°C bilden sich innerhalb von einer Wochen rote Kristalle von  $[(\mu,\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\{\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\}\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})_2\}]_n \quad (7)$ .

Ausbeute: 43 mg (0.021 mmol, 44 % (auf  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]$  bezogen))

Analytische Daten von  $[(\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1\{-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})_2\}\}]_n$ :

<b><math>^1\text{H}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 1.71 (s, sehr breit, $\text{Cp}^*$ und <i>tert</i> -Butyl).
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 37.4 (q, $^1J_{\text{PCu}} = 1558$ Hz, 1P), 18.0 (q, $^1J_{\text{PCu}} = 1286$ Hz, 1P), 3.4 (q, $^1J_{\text{PCu}} = 1130$ Hz, 1P).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 15.7 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 91.4 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 37.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).
<b>MS</b> (ESI, Toluol, $\text{CH}_3\text{CN}$ )	ESI-Kations (Mutterlauge): 2663 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_3(\text{CuI})_7\text{Cu}]^+$ ), 2473 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_3(\text{CuI})_6\text{Cu}]^+$ ), 2283 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_3(\text{CuI})_5\text{Cu}]^+$ ), 2241 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_7\text{Cu}]^+$ ), 2051 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_6\text{Cu}]^+$ ), 1861 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_5\text{Cu}]^+$ ), 1668 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_4\text{Cu}]^+$ ), 1479 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_3\text{Cu}]^+$ ), 1289 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})_2\text{Cu}]^+$ ), 1097 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)]_2(\text{CuI})\text{Cu}]^+$ ), 716 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)](\text{CuI})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ); ESI-Anions: 1270 ( $[\text{Cu}_6\text{I}_7]^-$ ), 1078 ( $[\text{Cu}_5\text{I}_6]^-$ ), 888 ( $[\text{Cu}_4\text{I}_5]^-$ ), 698 ( $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ ), 506 ( $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ ), 316 ( $[\text{CuI}_2]^-$ ).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 25.3 % H: 3.67 % N: 1.34
$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{I}_6\text{N}_2\text{P}_6$	Gefunden: C: 25.51 % H: 3.37 % N: 1.26
M = 2069.26 g/mol	

#### 4.5.4 Darstellung von $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(P_3C_2Mes_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(P_3C_2Mes_2)]$



In einem Schlenkrohr werden 30 mg (0.06 mmol)  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]$  (**1**) in 6 ml Toluol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 11 mg (0.11 mmol) CuCl in 5 mL CH<sub>3</sub>CN vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt keine Farbänderung auf. Nach vollständiger Difusion wird die Lösung filtriert und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt. Bei Raumtemperatur bilden sich innerhalb von wenigen Wochen rote Kristalle von  $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(P_3C_2Mes_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(P_3C_2Mes_2)]\{Cu_7(\mu_4-Cl)(\mu_3-Cl)_2(\mu-Cl)\}\{Cu_2(\mu_2-Cl)_2Cl\}\{Cu(\mu_2-Cl)\}]_2$  (**8**).

Ausbeute: 12 mg (0.0058 mmol, 96 %)

Analytische Daten von  $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(P_3C_2Mes_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(P_3C_2Mes_2)]\{Cu_7(\mu_4-Cl)(\mu_3-Cl)_2(\mu-Cl)\}\{Cu_2(\mu_2-Cl)_2Cl\}\{Cu(\mu_2-Cl)\}]_2$ :

**MS (EI, 70 eV)** 546.3 ( $[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]^+$ ), 326.4 ( $[Cp^*FeCp^*]^+$ )

**MS (ESI, Toluol, CH<sub>3</sub>CN)** ESI-Kations: 1353.5 ( $[[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]_2Cu_3Cl_2]^+$ ), 1255.4 ( $[[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]_2Cu_2Cl]^+$ ), 1155.6 ( $[[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]_2Cu]^+$ ), 703.4 ( $[[Cp^*Fe(\eta^5-P_3C_2Mes_2)]Cu(CH_3CN)]^+$ ), 144.8 ( $[Cu(CH_3CN)_2]^+$ ); ESI-Anions: 332.6 ( $[Cu_3Cl_4]^-$ ), 232.6 ( $[Cu_2Cl_3]^-$ ), 134.7 ( $[CuCl_2]^-$ ).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 32.99 % H: 3.28 % N: 4.15

C<sub>102</sub>H<sub>121</sub>Cl<sub>16</sub>Cu<sub>20</sub>P<sub>12</sub>N<sub>11</sub> Gefunden: C: 32.02 % H: 3.37 % N: 4.55

M = 3712.9 g/mol

## 4.6 Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit Cu(I)-Halogeniden

### 4.6.1 Darstellung von $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})]\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})\}_3$

#### $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}_n$ (10)

In einem Schlenkrohr werden 60 mg (0.18 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 10 ml *ortho*-Dichlorbenzol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 69 mg (0.70 mmol) CuCl in einer Mischung aus 5 mL CH<sub>3</sub>CN und 5 mL *ortho*-Dichlorbenzol vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt sofort eine Braunfärbung auf. Innerhalb von zwei Tagen bilden sich hellgelbe Plättchen der sphärischen Verbindung  $\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5$  (**E<sub>r</sub>**) und innerhalb von zwei Wochen bilden sich an der Schlenkwand rote Kristalle von  $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})]\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}\}_n$  (**10**) sowie gelb-braune Kristalle der polymeren Verbindung  $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>o</sub>**). Insgesamt konnten 48 mg einer Mischung von **10** und **E<sub>o</sub>** isoliert werden.

Ausbeute: **10**: 29 mg (0.033 mmol, 18 %), **E<sub>o</sub>**: 19 mg (0.043 mmol, 24 %)

**<sup>31</sup>P-MAS-NMR**  $\delta$  [ppm] = 135 (**E<sub>o</sub>**), 108 (**E<sub>o</sub>**), 75 (**E<sub>o</sub>**), Signale von **10** werden überlagert.

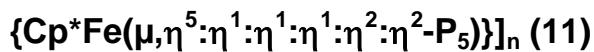
**MS** (ESI, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, ESI-Kations: 450.3 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})$ ]<sup>+</sup>), 145 CH<sub>3</sub>CN) (ESI-Anions: 630.5 ( $[\text{Cu}_6\text{Cl}_7]$ ]<sup>-</sup>), 530.5 ( $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6]$ ]<sup>-</sup>), 430.6 ( $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5]$ ]<sup>-</sup>), 332.6 ( $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]$ ]<sup>-</sup>), 232.7 ( $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ ]<sup>-</sup>), 134.9 ( $[\text{CuCl}_2]$ ]<sup>-</sup>).

**Elementaranalyse** Berechnet: C: 22.31 % H: 2.58 % N: 3.17 %

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>C<sub>14</sub>Cu<sub>4</sub>FeN<sub>2</sub>P<sub>5</sub> Gefunden: C: 22.31 % H: 2.98 % N: 0.53 %

M = 882.78 g/mol

#### 4.6.2 Darstellung von $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Br})]\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})\}_3$



In einem Schlenkrohr werden 52 mg (0.15 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 10 ml *ortho*-Dichlorbenzol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 64 mg (0.45 mmol) CuBr in einer Mischung aus 10 mL CH<sub>3</sub>CN und 10 mL *ortho*-Dichlorbenzol vorsichtig überschichtet. Nach vollständiger Diffusion bilden sich zunächst rot-braune Würfel von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$  (13) sowie nach zwei Wochen rote Nadeln von **11** und gelb-braune Platten der polymeren Verbindung  $[\text{CuBr}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>p</sub>**).

Ausbeute: ca. 10 Kristalle

Aufgrund der geringen Produktmengen konnte an **11** keine weitere Analytik durchgeführt werden.

#### 4.6.3 Darstellung von $\{[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$

**(12)**

In einem Schlenkrohr werden 52 mg (0.15 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 10 ml *ortho*-Dichlorbenzol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 57 mg (0.30 mmol) CuI in einer Mischung aus 10 mL CH<sub>3</sub>CN und 10 mL *ortho*-Dichlorbenzol vorsichtig überschichtet. An der Phasengrenze tritt sofort eine Orangefärbung sowie eine Trübung auf. Innerhalb von drei Tagen bilden sich an der Schlenkwand orangerote Kristalle von  $\{[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**12**).

Ausbeute: 83 mg (0.1 mmol, 53 %)

Analytische Daten von **12**:

<b><sup>31</sup>P-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 53 (q, sehr breit), 74 (s, breit), 104 (q, breit), 113 (q, breit), 133 (q, breit).
<b>MS</b> (ESI, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , ESI-Kations:	944.7 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_2\text{I}$ ) <sup>+</sup> ), 754.8 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}$ ) <sup>+</sup> ), ESI-Anions: 316.7 ([CuI <sub>2</sub> ]), 127 ([I] <sup>-</sup> ).
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet: C: 18.06 % H: 1.80 %
C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> I <sub>6</sub> P <sub>10</sub>	Gefunden: C: 18.56 % H: 2.05 %
M = 2128.46 g/mol	

#### 4.6.4 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ (13)

In einem Schlenkrohr werden 30 mg (0.087 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 10 ml Toluol vorgelegt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 25 mg (0.174 mmol) CuBr in 10 mL CH<sub>3</sub>CN vorsichtig überschichtet. Nach vollständiger Diffusion bilden sich innerhalb weniger Tage braune Blöcke von **13**. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die Kristalle mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23 mg (0.0024 mmol, 35.8 %)

Analytische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ :

<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 67 (s, breit), 149.9 ppm (s, eingeschlossenes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ).
<b><sup>31</sup>P-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 74 ppm (sehr breit, das Signal zeigt manchmal einen zweiten Peak bei $\delta$ = 116 ppm).

## 4.7 Templatkontrollierte Reaktionen

### 4.7.1 Darstellung von $C_{60}@\text{[Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (14)

In einem Schlenkrohr werden eine Mischung von 52 mg (0.15 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und 9 mg (12.5  $\mu\text{mol}$ )  $C_{60}$  in 10 mL *ortho*-Dichlorbenzol mit einer Lösung von 30 mg (0,30 mmol) CuCl in einer Mischung aus 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  and 10 mL *ortho*-Dichlorbenzol überschichtet bei Raumtemperatur. Nach der vollständigen Diffusion der Phasen (in etwa eine Woche), wird die Lösung filtriert und mit 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Nach wenigen Tagen bilden sich dunkelbraune Kristalle von  $C_{60}@\text{[Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{NCMe})_9]$  (**14**). Die Mutterlauge wird mit einer Teflonkannüle abdekantiert und die Kristalle von **14** werden mit kleinen Mengen Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (0.006 mmol, 45 %).

<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b>	$\delta$ [ppm] = 83 (m, sehr breit $\omega_{1/2} \approx 540$ Hz).
( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ )	
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	$\delta$ [ppm] = 140.6 (s, $C_{60}$ ), 100.4 (s, $\text{Cp}^*$ ) and 12.2 (s, $\text{Cp}^*$ )
( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ )	
<b><math>^{31}\text{P-MAS-NMR}</math></b>	$\delta$ [ppm] = 85 (m, sehr breit $\omega_{1/2} \approx 9000$ Hz).
<b><math>^{13}\text{C-MAS-NMR}</math></b>	$\delta$ [ppm] = 141 (s, $C_{60}$ , sehr breit), 94 (s, $\text{Cp}^*$ ) and 12 (s, $\text{Cp}^*$ )
<b>MS (ESI)</b>	ESI-Kationen: 754.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]]^+$ ), 449.9 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), ESI-Anionen: 728.3 ( $[(\text{CuCl})_7\text{Cl}]^-$ ), 628.4 ( $[(\text{CuCl})_6\text{Cl}]^-$ ), 530.5 ( $[(\text{CuCl})_5\text{Cl}]^-$ ), 430.7 ( $[(\text{CuCl})_4\text{Cl}]^-$ ).
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	719.9 ( $[\text{C}_{60}^+]$ ), 360.0 ( $[\text{C}_{60}^{2+}]$ ), 346 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 284 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ), 123.9 ( $\text{P}_4^+$ )
<b>Raman</b> (488 nm Anregung) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	270, 494, 709, 770, 1098, 1424, 1460, 1568

#### 4.7.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}$

##### •0.68C<sub>70</sub> (15)

In einem Schlenkrohr werden 30 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.09 mmol) und 10 mg C<sub>70</sub> (0.012 mmol) in einer Mischung aus 5 mL Toluol und 5 mL *ortho*-Dichlorbenzol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 37 mg CuBr (0.26 mmol) in 10 mL CH<sub>3</sub>CN. Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von einer Woche bilden sich dunkelbraune Kristalle von **15** und  $[\text{CuBr}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>p</sub>**) an der Schlenkwand. Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit ja 7 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28 mg (**15**) (0.0025 mmol, 41.7 %)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR**       $\delta$  [ppm] = 78.8 (breit, **E<sub>p</sub>**), 116.7 (breit, **E<sub>p</sub>**), 135.2 (breit, **E<sub>p</sub>**), 151.3 (s, **15**, eingeschlossenes  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ),

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR**       $\delta$  [ppm] = 13.8 (s, **15**, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 95.9 (s, **15**, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), 152 (s, C<sub>70</sub>), 148 (s, C<sub>70</sub>), 145 (s, C<sub>70</sub>), 131 (s, C<sub>70</sub>).

#### 4.7.3 Darstellung von $\{[\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_8\}_n$ (16)

In einem Schlenkrohr werden 30 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.09 mmol) und 10 mg C<sub>70</sub> (0.012 mmol) in 15 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 50 mg CuI (0.26 mmol) in 15 mL CH<sub>3</sub>CN. Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Nach vollständiger Durchmischung wird die Reaktionslösung filtriert und mit ca. 30 mL Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb von fünf Tagen bilden sich rotbraune Oktaeder von **16** sowie wenige dunkelbraune, verwachsene Nadeln der polymeren Verbindung  $[\text{CuI}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>q</sub>**). Nach dem Abdekantieren der Mutterlauge werden die Kristalle 3 mal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Von der Mischung aus **16** und **E<sub>q</sub>** konnten 43 mg isoliert werden.

Ausbeute: **16**: 25 mg (0.017 mmol, 52 %), **E<sub>q</sub>**: 18 mg (0.036 mmol, 40 %)

Analytische Daten von **16 + Eq:**

**$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR**       $\delta$  [ppm] = -76.1 (breit, **Eq**), 106.8 (breit, **Eq**), 134.9 (breit, **Eq**),  
Signal von **16** wird vollständig überlagert.

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR**       $\delta$  [ppm] = 12.7 (s, br., Cp\*), 93.4 (s, br., Cp\*).

## Alternative Syntheseroute:

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.15 mmol) und 15 mg  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (0.104 mmol) in 8 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 55 mg CuI (0.29 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von drei Tagen bildet sich feiner orangefarbener Niederschlag, welcher abfiltriert wird. Nach weiteren 3 Tagen bilden sich rot-schwarze quaderförmige Kristalle von **16** sowie gelb-braune Platten von  $[\text{CuI}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>q</sub>**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden jeweils 3 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Hexan gewaschen. Die Kristalle von **16** und **E<sub>q</sub>** wurden im Vakuum getrocknet. Insgesamt wurden 37 mg der Mischung aus **16** und **E<sub>q</sub>** isoliert.

Ausbeute: **16**: 10 mg (0.006 mmol, 16 %), **E<sub>q</sub>**: 27 mg (0.055 mmol, 36 %)

**4.7.4 Darstellung von  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}$  (17)**

In einem Schlenkrohr werden 57 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.17 mmol) und 2 mg  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (0.014 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 27 mg CuCl (0.28 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von drei Tagen bilden sich dunkelbraune Würfel von **17** und hellbraune Nadeln der sphärischen Verbindung  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$  (**E<sub>r</sub>**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen. 35 mg von **17** und **E<sub>r</sub>** wurden isoliert. **17** kann größtenteils von **E<sub>r</sub>** durch Waschen mit einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung befreit werden. Die übrigen Kristalle von **17** wurden 3 mal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **17**: 23 mg (0.0037 mmol, 26.4 %),  $E_r$ : 12 mg (0.0017 mmol, 12.1 %)

Analytische Daten von **17**:

<b><math>^{11}\text{B}\{\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = -7.4 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , B9, B12), -14.3 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , B8, B10), -18.8 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , B4, B5, B7, B11), -19.7 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , B3, B6).
<b><math>^{13}\text{C}\{\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 12.7 (s, breit, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 93.4 (s, breit, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).
<b><math>^1\text{H}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 7 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ), 1.5 (s, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ).
<b><math>^{31}\text{P}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 113.75.
<b>IR (KBr)</b>	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 517 (w), 1024 (s), 1074 (m), 1378 (s), 1423 (m), 1476 (s), 1624 (w), 2592 (m), 2903 (m), 2957 (m, B-H), 3042 (w, C-H).

#### 4.7.5 Darstellung von (*o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ )<sub>0.5</sub>@[ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{18.8}$ ] (**18**)

In einem Schlenkrohr werden 26 mg [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ] (0.08 mmol) und 10 mg *o*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (0.07 mmol) in 8 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtetet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 18 mg CuBr (0.125 mmol) in 8 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich dunkelbraune Würfel von **18** und [ $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$ ]@[ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}$ ] (**13**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen. **18** kann von **13** durch Waschen mit einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung befreit werden.

Ausbeute: **18 + 13**: 17 mg (0.0018 mmol, 30 %), **18**: unwägbar

Aufgrund der äußerst geringen Ausbeuten von **18** konnte keine weitere Analytik angefertigt werden.

#### 4.7.6 Darstellung von $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]@\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}\}$ (19)

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.15 mmol) und 15 mg  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  (0.025 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 29 mg CuCl (0.29 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. An der Phasengrenze tritt eine Braunfärbung auf. Innerhalb von zwei bis vier Tagen bilden sich große, dunkelbraune würfelförmige Kristalle von **19** sowie wenige hellbraune Nadeln von  $\{[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-P}_5)]_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5\}$  ( $\mathbf{E_r}$ ). Bei erhöhtem Anteil von  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  kann man auch die Kristallisation des Tripeldeckerkomplexes beobachten. Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen. 38 mg von **19** und  $\mathbf{E_r}$  wurden isoliert. **19** kann größtenteils von  $\mathbf{E_r}$  durch Waschen mit einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung befreit werden. Die übrigen Kristalle von **19** wurden 3 mal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **19**: 34 mg (0.0051 mmol, 43 %),  $\mathbf{E_r}$ : 4 mg (0.0006 mmol, 4 %)

Analytische Daten von **19**:

<b><math>^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 157 (s, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ eingeschlossen in $\mathbf{E_r}$ ), 120.1 (s, <b>19</b> ), 77.4 (s, $\mathbf{E_r}$ ).
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 13.7 (s, breit, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 95.4 (s, br., $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).
<b><math>^1\text{H}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 19 (s, $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ eingeschlossen in <b>19</b> ).
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	Mutterlauge: $m/z$ : 346 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 284 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ).
<b>MS (ESI, Toluol, <math>\text{CH}_3\text{CN}</math>)</b>	Mutterlauge: $m/z$ : ESI-Kationen: 854.5 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ ), 754.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]]^+$ ), ESI-Anionen: 332.5 ( $[(\text{CuCl})_3\text{Cl}]^-$ ), 232.7 ( $[(\text{CuCl})_2\text{Cl}]^-$ ), 134.8 ( $[\text{CuCl}_2]^-$ ).

#### 4.7.7 Darstellung von $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}]_{12}$

##### $\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}]$ (**20**)

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.15 mmol) und 15 mg  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  (0.025 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 41 mg CuBr (0.29 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von vier bis sechs Tagen bilden sich im Schlenk zwei Sorten von Kristallen. Dunkle würfelförmige Kristalle von **20** sowie wenige grün-braune Platten des bekannten Polymers  $[\text{CuBr}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  ( $\mathbf{E_p}$ ). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen. 57 mg von **20** und  $\mathbf{E_p}$  wurden isoliert. Da **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischungen löslich ist, besteht die Möglichkeit, die Verbindung auf diesem Wege von  $\mathbf{E_p}$  zu trennen.

Ausbeute: **20**: 47 mg (0.005 mmol, 40%),  $\mathbf{E_p}$ : 10 mg (0.020 mmol, 13%)

Analytische Daten von **20 + E<sub>p</sub>**:

<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 134.8 (breit, $\mathbf{E_p}$ ), 112.3 (breit, $\mathbf{E_p}$ ), 79.1 (breit, $\mathbf{E_p}$ ), die Signale von <b>20</b> werden überlagert.
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 13.7 (s, breit, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 95.4 (s, breit, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).
<b><math>^1\text{H}</math>-MAS-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 20.5 (s, $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$ eingeschlossen in <b>20</b> ).
<b>MS (EI, 70 eV)</b>	Mutterlauge: $m/z$ : 346 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 284 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ).
<b>MS (ESI, Toluol, <math>\text{CH}_3\text{CN}</math>)</b>	Mutterlauge: $m/z$ : ESI-Kationen: 326.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+]$ ), 144.9 ( $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), ESI-Anionen: 798.2 ( $[(\text{CuBr})_5\text{Br}]^-$ ), 654.3 ( $[(\text{CuBr})_4\text{Br}]^-$ ), 510.4 ( $[(\text{CuBr})_3\text{Br}]^-$ ), 366.5 ( $[(\text{CuBr})_2\text{Br}]^-$ ), 222.7 ( $[\text{CuBr}_2]^-$ ).

#### 4.7.8 Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{Fe}]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}]$ (**21**)

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.145 mmol) und 55 mg  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  (0.29 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 30 mg CuCl (0.30 mmol) in 10mL CH<sub>3</sub>CN. Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb einer Woche bilden sich im Schlenk drei Sorten von Kristallen. Dunkle würfelförmige Kristalle von **21** sowie wenige gelbbraune Nadeln von  $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5$  (**E<sub>r</sub>**) und wenige gelbe Plättchen der polymeren Verbindung  $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n$  (**E<sub>o</sub>**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab. Durch Waschen der Kristalle mit 1:1 Mischungen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN kann **E<sub>r</sub>** entfernt werden. Die Kristalle von **21** und **E<sub>o</sub>** werden 3 mal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **21**: 15 mg (0.0024 mmol, 20%), **E<sub>o</sub>**: 24 mg (0.0540 mmol, 37 %).

Analytische Daten von **21 + E<sub>o</sub>**:

<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-MAS-NMR	$\delta$ [ppm] = 112.3 (s, breit, <b>21</b> ), 135 (breit, <b>E<sub>o</sub></b> ), 107.2 (breit, <b>E<sub>o</sub></b> ), 79.5 (breit, <b>E<sub>o</sub></b> ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-MAS-NMR	$\delta$ [ppm] = 13.2 (s, breit, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ), 94.7 (s, breit, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ).
MS (EI, 70 eV)	Mutterlauge: <i>m/z</i> : 185.9 ( $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ), 120.9 ( $[[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{-Cp}]^+$ ).
MS (ESI, Toluol, CH <sub>3</sub> CN)	Mutterlauge: <i>m/z</i> : ESI-Kationen: 1893.3 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_9\text{Cl}_8]^+$ ), 1793.7 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_8\text{Cl}_7]^+$ ), 1696.4 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_7\text{Cl}_6]^+$ ), 1595.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_6\text{Cl}_5]^+$ ), 1496.5 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_5\text{Cl}_4]^+$ ), 1396.6 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_4\text{Cl}_3]^+$ ), 1298.6 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$ ), 1152.2 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_5\text{Cl}_4]^+$ ), 1052.6 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_4\text{Cl}_3]^+$ ), 952.6 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$ ), 854.7 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ ), 754.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2\text{Cu}]^+$ ), 449.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ); ESI-Anionen: 134.8 ( $[\text{CuCl}_2]^-$ ), 232.7 ( $[(\text{CuCl})_2\text{Cl}]^-$ ), 332.5 ( $[(\text{CuCl})_3\text{Cl}]^-$ ).

#### 4.7.9 Darstellung von $\{\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_n$ (22 + 23)

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.15 mmol) und 15 mg  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  (0.08 mmol) in 10 mL *ortho*-Dichlorbenzol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 55 mg CuI (0.29 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von 2 Tagen bildet sich amorpher Niederschlag und nach vollständiger Diffusion bilden sich im Schlenk braune Nadeln von **22** sowie vereinzelte rote Platten von **23**. Man dekantiert die Mutterlauge ab und die Kristalle sowie der Niederschlag werden 3 mal mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **22**: 19 mg (0.016 mmol, 10.7 %), **23**: ca. 10 Kristalle

Analytische Daten von **22 + 23**:

**MS** (EI, 70 eV) Mutterlauge:  $m/z$ : 345.9 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 284.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ), 189.0 ( $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ ).

**MS** (ESI, Toluol,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) Mutterlauge:  $m/z$ : ESI-Kationen: 326.1 ( $[[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ), 188.9 ( $[[\text{Cp}_2\text{Co}]^+]$ ); ESI-Anionen: 506.6 ( $[(\text{CuI})_2\text{I}]^-$ ), 316.7 ( $[(\text{CuI})\text{I}]^-$ ), 126.9 ( $[\text{I}]^-$ ).

#### 4.7.10 Darstellung von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}]_n \bullet n\text{P}_4$ (24)

In einem Schlenkrohr werden 30 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  (0.09 mmol) und 10 mg  $\text{P}_4$  (0.08 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 17 mg CuCl (0.08 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von zwei bis vier Tagen bilden sich im Schlenk gelbgrüne Nadeln von **24**. Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19 mg (0.034 mmol, 39 %)

Analytische Daten von **24**:

**MS** (EI, 70 eV) Mutterlauge:  $m/z$ : 346.0 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 284.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ), 123.9 ( $[\text{P}_4]^+$ ).

**MS** (ESI, Toluol, CH<sub>3</sub>CN) Mutterlauge:  $m/z$ : ESI-Kationen: 1893.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_9\text{Cl}_8]^+$ ), 1796.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_8\text{Cl}_7]^+$ ), 1694.4 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_7\text{Cl}_6]^+$ ), 1596.3 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_3\text{Cu}_6\text{Cl}_5]^+$ ), 449.8 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ); ESI-Anionen: 628.3 ( $[(\text{CuCl})_6\text{Cl}]^-$ ), 430.5 ( $[(\text{CuCl})_4\text{Cl}]^-$ ), 332.5 ( $[(\text{CuCl})_3\text{Cl}]^-$ ), 232.7 ( $[(\text{CuCl})_2\text{Cl}]^-$ ), 135.1 ( $[\text{CuCl}_2]^-$ ).

#### 4.7.11 Darstellung von P<sub>4</sub>@[(Cp<sup>\*</sup>Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>10</sub>(CuI)<sub>30.1</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>] (25)

In einem Schlenkrohr werden 52 mg [Cp<sup>\*</sup>Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] (0.15 mmol) und 30 mg P<sub>4</sub> (0.24 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Auf diese Lösung schichtetet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch eine Lösung von 60 mg CuI (0.32 mmol) in 10 mL CH<sub>3</sub>CN. Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb von einer Woche bilden sich im Schlenk rote, längliche Prismen von **25** neben großen Mengen orangefarbenem Niederschlag sowie [CuI{Cp<sup>\*</sup>Fe(η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub> (**E<sub>q</sub>**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **25**: 19 mg (0.0019 mmol, 18 %)

Analytische Daten von **25**:

**MS** (EI, 70 eV) Mutterlauge:  $m/z$ : 345.9 ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]^+$ ), 326.2 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ ), 284.0 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\text{-P}_2]^+$ ), 123.9 ( $[\text{P}_4]^+$ ).

**MS** (ESI, Toluol, CH<sub>3</sub>CN) Mutterlauge:  $m/z$ : ESI-Kationen: 326.1 ( $[[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ ); ESI-Anionen: 1269.9 ( $[(\text{CuI})_6\text{I}]^-$ ), 1078.0 ( $[(\text{CuI})_5\text{I}]^-$ ), 888.2 ( $[(\text{CuI})_4\text{I}]^-$ ), 698.4 ( $[(\text{CuI})_3\text{I}]^-$ ), 506.6 ( $[(\text{CuI})_2\text{I}]^-$ ), 316.7 ( $[(\text{CuI})\text{I}]^-$ ).

#### 4.7.12 Darstellung von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_n \bullet 3/8\text{nAs}_4$ (26)

In einem Schlenkrohr werden 50 mg  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$  (0.15 mmol) in 10 mL einer gesättigten, heißen  $\text{As}_4$ -haltigen Toluollösung gelöst. Auf diese Lösung schichtet man vorsichtig mit einem Teflonschlauch unter Ausschluss von Licht eine Lösung von 28 mg CuCl (0.29 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Schlenkrohr lässt man eine Woche in einer ruhigen Umgebung stehen, um eine langsame Diffusion der Reaktionspartner zu gewährleisten. Innerhalb dieser Woche bilden sich im Schlenk zwei verschiedene Sorten von Kristallen: gelb-grüne, längliche Blöcke von **26** sowie braune Platten von  $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_n$  (**E<sub>o</sub>**). Nach vollständiger Diffusion dekantiert man die Mutterlauge ab und die Kristalle werden 3 mal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: **26**: ca. 20 Kristalle

Aufgrund der geringen Produktmengen von **26** konnte neben der Kristallstrukturanalyse keine weitere Analytik angefertigt werden.

#### 4.7.13 Darstellung von $\{[\text{Fe}(\mu,\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]\text{Cu}_2(\text{NPN})\}[\text{PF}_6]_2$ (27)

In einem Rundkolben werden 28 mg (0.05 mmol)  $[\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]$  in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 18 mg (0.05 mmol) Phosphol und 20 mg (0.05 mmol)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Dabei ist keine Farbänderung zu beobachten. Die Lösung wird auf 10 mL verdünnt, filtriert und unter einer Pentanatmosphäre zur Kristallisation gebracht. Dabei bilden sich grüne, leicht durchscheinende Prismen von  $\{[\text{Fe}(\mu,\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]\text{Cu}_2(\text{NPN})\}[\text{PF}_6]_2$  (**27**). Die Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 38 mg (0.034 mmol, 68 %)

Analytische Daten von **27**:

<b><math>^{31}\text{P}\{\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 3.6 (s, breit, <b>27</b> , P-Phosphol), 30.8 (s, breit, <b>27</b> , benachbarte P-Atome im Hexaphosphaferrocen), 65.1 (s, breit, <b>27</b> , isolierte P-Atome im Hexaphosphaferrocen), -143.3 (sep., $^1J_{\text{P},\text{F}} = 712.7$ Hz, $\text{PF}_6^-$ ).
<b>MS (ESI, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>	ESI-Kationen: 1099.1 ( $[[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]_2\text{Cu}]^+$ ), 949.2 ( $[[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2](\text{NPNC}_{24}\text{H}_{22})\text{Cu}]^+$ ), 799.2 ( $[\text{Cu}(\text{NPNC}_{24}\text{H}_{22})_2]^+$ ), 621.9 ( $[[\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2]\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 472.0 ( $[\text{Cu}(\text{NPNC}_{24}\text{H}_{22})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ).

#### 4.7.14 Darstellung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{BF}_4]_2$ (**28**)

In einem Schlenkrohr werden 8 mg (0.023 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Diese Lösung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches vorsichtig mit einer Lösung von 15 mg (0.023 mmol) **G<sub>b</sub>** in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  überschichtet. Dabei ist eine sofortige Bildung von orangefarbenem Pulver zu beobachten. Nach vollständiger Diffusion wird das ausgefallene Pulver abdekantiert und die Lösung wird stark eingeengt. Bei +8°C bilden sich innerhalb einer Woche kleine orangefarbene Kristalle von  $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{PF}_6]_2$  (**28**).

Ausbeute: ca. 10 Kriställchen

Analytische Daten von **28**:

<b><math>^{31}\text{P}\{\text{H}\}</math>-NMR</b>	$\delta$ [ppm] = 7.3 (s, <b>28</b> , P-Phosphol), 110.9 (s, breit, <b>28</b> , P-Atome des Pentaphosphaferrocens), 148.4 (s, breit, Pentaphosphaferrocen).
---	--

**4.7.15 Darstellung von  $\{[\{\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}](\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2)\}[\text{BF}_4]\}_n$  (29)**

In einem Schlenkrohr werden 15 mg (0.043 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  in 4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren mit einer Lösung von 27 mg (0.086 mmol)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  und 21 mg (0.042 mmol)  $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2)$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag kann durch Zugabe von 4 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wieder aufgelöst werden. Nach Zugabe von 5.1 mg (0.021 mmol)  $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  tritt eine Braunfärbung auf. Nach Filtration und Kristallisation unter Pentanatmosphäre bilden sich innerhalb von 3 Wochen grüne Kristalle von  $\{[\{\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}](\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2)\}[\text{BF}_4]\}_n$  (29).

Ausbeute: 4 mg (0.002 mmol, 36 %)

Aufgrund der geringen Ausbeute war bisher eine genauere analytische Untersuchung von 29 nicht möglich.

## 5 Kristallstrukturuntersuchungen

### 5.1 Allgemeines

Alle angefertigten Röntgenstrukturanalysen wurden entweder von Herrn Dr. Alexander V. Virovets zusammen mit Frau Dr. Eugenia Peresypkina von der Universität Novosibirsk oder der Kristallographischen Abteilung der Universität Regensburg (Dr. Manfred Zabel) durchgeführt.

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem STOE IPDS- oder einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente jeweils eine Röntgenröhre mit Mo- bzw. Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ :  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Cu-K $\alpha$ :  $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$ ).

Die Kristallstrukturuntersuchungen gliedern sich in folgende Punkte:

1. Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von bis zu 600 Reflexen aus mehreren Aufnahmen mit dem Flächendetektor STOE IPDS oder OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Setzen einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Strukturbestimmung mit den Programmsystemen SIR-97<sup>[105]</sup> SHELXS-97<sup>[106]</sup>, SHELXL-97<sup>[107]</sup> an einem SGI System. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von *Cromer* und *Mann* übernommen.<sup>[108]</sup>
  - a) Datenreduktion:  
Skalierung der aus den Rohdaten berechneten  $F$ -Werte anhand der Referenzreflexe. Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet. In einigen Fällen erfolgte eine zusätzliche numerische Absorptionskorrektur. Über symmetrieequivalente Reflexe wurde gemittelt.

- b) Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von Patterson- oder direkten Methoden und anschließenden Fouriersynthesen.
- c) Optimierung der Atomparameter gegen  $F_o^2$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter. Dabei wird folgende Gewichtungsfunktion verwendet.

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte für die Parameter  $a$  und  $b$  werden bei Anwendung des Programms SHELXL-99 automatisch ermittelt und angepasst.

Für die ermittelten Gütwerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o| - |F_c\|}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

Nach der von *Debye*<sup>[109]</sup> und *Waller*<sup>[110]</sup> abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor  $f_o$ , der sich auf ruhende Atome bezieht, mit einem temperaturabhängigen Faktor korrigiert:

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Der Temperaturfaktor  $U$  lässt sich durch folgende Beziehung mit der Auslenkung  $u$  des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung setzen:

$$U = \langle u^2 \rangle$$

Realistischer ist es, für die Atome im Kristall anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten ( $U_{ij}$ ) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben.

Der Koeffizient  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right\} \right)$$

$a_i, a_j$  : Gitterkonstanten

In den folgenden Tabellen sind nur die wichtigsten Daten zu den Kristallstrukturuntersuchungen angegeben. Die  $U_{iso}$ -,  $U_{ij}$ - und  $U_{eq}$ -Werte können den vollständigen Datensätzen auf der beiliegenden CD entnommen werden.

## 5.2 Kristallographische Daten

### 5.2.1 [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)] (1)

Verbindung **1** kristallisiert in Form roter Quader aus Toluol bei -30 °C. Die Kristalle waren verzwilligt mit einem Verhältnis von 71(1):29(1). Die Struktur ist fehlgeordnet, wobei die Lagen der Fe- und P-Atome beider Komponenten anisotrop verfeinert wurden. Die C-Atome der Hauptkomponente wurden auch anisotrop verfeinert, die C-Atome der Nebenkomponente isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> FeP <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	541.97
Kristalldimensionen [mm]	0.1334 × 0.0970 × 0.0203
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	$a = 9.0115(1)$ Å $b = 17.0449(3)$ Å $c = 17.5260(4)$ Å $V = 2692.00(8)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.337
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.288
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.62 - 58.90
Gemessene Reflexe	6840
Unabhängige Reflexe	3604 [R(int) = 0.0327]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3133
Flack-Parameter	0.708(5)
Parameter	409
GOF in $F^2$	0.976
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0340/0.0760
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0419/0.0792
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.287/0.469
Code-Nummer	AS162

---

**5.2.2  $\left[\{\text{Cu}(\mu\text{-Cl})\}_6(\mu_6\text{-Cl})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\right]_2$**   
 **$\{\mu,\eta^3\text{-(Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\} \cdot 2 \text{ C}_7\text{H}_8 (5 \cdot 2 \text{ C}_7\text{H}_8)$**

Verbindung **5** kristallisiert in Form roter Quader aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, N- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurde eine für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücke in der Struktur gefunden. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

---

Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>108</sub> Cl <sub>7</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>3</sub> P <sub>9</sub> • 2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2267.04
Kristalldimensionen [mm]	0.38 × 0.12 × 0.05
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /m
Zelldimensionen	$a = 16.0573(3) \text{ \AA}$ $b = 19.2171(3) \text{ \AA}$ $c = 16.4713(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.180(2)^\circ$ $V = 4986.17(16) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.510
$\mu(\text{Cu-K}_{\alpha}) [\text{mm}^{-1}]$	8.370
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.29 - 62.02
Gemessene Reflexe	20676
Unabhängige Reflexe	7881 [R(int) = 0.0420]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6323
Parameter	490
GOF in $F^2$	1.032
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0648/ 0.1655
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0786/ 0.1776
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.329/ 1.771
Code-Nummer	AS075

---

**5.2.3  $\left[\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_6(\mu_6\text{-Br})\text{Cu}(\text{MeCN})_3\{\mu,\eta^2\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}_2\{\mu,\eta^3\text{-}(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2))\}\right] (6)$**

Verbindung **6** kristallisiert in Form roter Quader aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, N- und Br-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>108</sub> Br <sub>7</sub> Cu <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>3</sub> P <sub>9</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2393.99
Kristalldimensionen [mm]	0.240 × 0.080 × 0.060
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m
Zelldimensionen	$a = 16.1571(5) \text{ \AA}$ $b = 19.6483(3) \text{ \AA}$ $c = 16.4173(4) \text{ \AA}$ $\beta = 102.333(3)^\circ$ $V = 5091.6(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.561
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.676
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.76 - 66.50
Gemessene Reflexe	14625
Unabhängige Reflexe	7317 [R(int) = 0.0311]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5159
Parameter	481
GOF in $F^2$	1.093
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0476/0.1278
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0669/0.1417
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.024/0.578
Code-Nummer	AS175

---

**5.2.4  $[\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}\{Cp^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\}\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})_2\}]_n$  (7)**

Verbindung 7 kristallisiert in Form roter Platten aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu- und I-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> Cu <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2069.26
Kristalldimensionen [mm]	0.160 × 0.120 × 0.050
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	$a = 20.446(3)$ Å $b = 18.1755(14)$ Å $c = 19.138(3)$ Å $\beta = 116.890(13)^\circ$ $V = 6343.0(16)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.167
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.517
Messbereich $\varTheta$ [°]	2.13 - 25.96
Gemessene Reflexe	76757
Unabhängige Reflexe	12290 [R(int) = 0.1168]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5588
Parameter	619
GOF in $F^2$	0.771
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0513/ 0.1184
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.1143/ 0.1384
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.618/ 1.309
Code-Nummer	AS248

---

**5.2.5  $[[\mu,\eta^1:\eta^2:\eta^2-(P_3C_2Mes_2)][\mu,\eta^1:\eta^3:\eta^3-(P_3C_2Mes_2)]\{Cu_7(\mu_4-Cl)(\mu_3-Cl)_2(\mu-Cl)\}\{Cu_2(\mu_2-Cl)_2Cl\}\{Cu(\mu_2-Cl)\}]_2 \cdot 6 CH_3CN (8 \cdot 6 CH_3CN)$**

Verbindung **8** kristallisiert in Form orange-roter Plättchen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN mit 6 Molekülen CH<sub>3</sub>CN pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, N- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>112</sub> H <sub>136</sub> Cl <sub>16</sub> Cu <sub>20</sub> N <sub>16</sub> P <sub>12</sub> • 6 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
Molekulargewicht [g/mol]	2081.17
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.10 x 0.04
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 14.723(1) \text{ \AA}$ $b = 16.4433(8) \text{ \AA}$ $c = 17.7704(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.990(4)^\circ$ $\beta = 83.485(5)^\circ$ $\gamma = 71.708(5)^\circ$ $V = 4055.5(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.704
$\mu(\text{Cu}-K_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.679
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.50 - 62.05
Gemessene Reflexe	24323
Unabhängige Reflexe	12422 [R(int) = 0.0301]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9915
Parameter	897
GOF in $F^2$	1.049
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0437/0.1197
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0570/0.1265
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.651/0.107
Code-Nummer	AS353

**5.2.6 [{Cu(CH<sub>3</sub>CN)(μ-Cl)}{Cu(μ<sub>2</sub>-Cl)}<sub>3</sub>{Cp\*Fe(μ,η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub> • 0.4n C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (10 • 0.4n C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)**

Verbindung **10** kristallisiert in Form roter Nadeln aus C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN mit 0.4 Molekülen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, Cl- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der C- und Cl-Atome des Lösungsmittels wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> P <sub>5</sub> • 0.4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	882.78
Kristalldimensionen [mm]	0.28 x 0.04 x 0.02
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 11.4874(10)$ Å $b = 11.7177(7)$ Å $c = 12.3200(9)$ Å $\alpha = 116.751(7)^\circ$ $\beta = 90.766(7)^\circ$ $\gamma = 95.423(7)^\circ$ $V = 1471.31(19)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.993
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	13.738
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.87 - 51.45
Gemessene Reflexe	8184
Unabhängige Reflexe	3199 [R(int) = 0.0493]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1768
Parameter	297
GOF in $F^2$	0.944
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0490/0.1134
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0933/0.1254

---

min./max. Restelektronendichte [ $e^- \text{ \AA}^{-3}$ ]	-0.685/1.150
---	--------------

---

Code-Nummer	AS090
-------------	-------

---

**5.2.7  $\left[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Br})\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-P}_5)\}\right]_n \bullet 0.5\text{nC}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (11•0.5nC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)**

Verbindung **11** kristallisiert in Form orangefarbener flacher Stäbchen aus C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN mit 0.5 Molekülen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, Br- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub> P <sub>5</sub> • 0.5 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1075.32
Kristalldimensionen [mm]	0.21 x 0.03 x 0.01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 11.7422(6)$ Å $b = 11.9598(6)$ Å $c = 12.6192(9)$ Å $\alpha = 117.329(6)$ ° $\beta = 92.801(5)$ ° $\gamma = 94.842(4)$ ° $V = 1561.05(18)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.288
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	15.964
Messbereich $\vartheta$ [°]	3.80 -51.90
Gemessene Reflexe	8428
Unabhängige Reflexe	3431 [R(int) = 0.0553]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2355
Parameter	347
GOF in $F^2$	0.995
$R_1$ / $wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0474 / 0.1003
$R_1$ / $wR_2$ (alle Reflexe)	0.0778 / 0.1136
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.654 / 1.137
Code-Nummer	AS107

**5.2.8  $\left[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-P}_5)\}\right]_n \cdot n\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$**   
**(12•nC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)**

Verbindung **12** kristallisiert in Form orangefarbener Platten aus *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN mit einem Molekül C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cl-, Cu- und I-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Position berechnet.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> I <sub>6</sub> P <sub>10</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2128.46
Kristalldimensionen [mm]	0.13 x 0.10 x 0.01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	$a = 14.4792(3) \text{ \AA}$ $b = 12.4370(2) \text{ \AA}$ $c = 16.0120(4) \text{ \AA}$ $\beta = 104.873(2)^\circ$ $V = 2786.81(10) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.537
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	37.296
Messbereich $\varTheta$ [°]	2.85 – 51.58
Gemessene Reflexe	8581
Unabhängige Reflexe	3026 [R(int) = 0.0800]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1884
Parameter	276
GOF in $F^2$	0.959
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0647/0.1578
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0938/0.1667
min. / max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-2.254/3.093
Code-Nummer	AS092

**5.2.9  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}] \cdot 10.4\text{C}_7\text{H}_8 \bullet 0.8\text{CH}_3\text{CN}$  (13•10.4C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•0.8CH<sub>3</sub>CN)**

Verbindung **13** kristallisiert in Form dunkelbrauner Oktaeder aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN mit 10.4 Molekülen Toluol und 0.8 Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, Br-, und N-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Lagen der C-Atome des eingeschlossenen Pentaphosphaferrocens wurden isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>224.43</sub> H <sub>310.84</sub> Br <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>13</sub> N <sub>10.80</sub> P <sub>65</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	9485.42
Kristalldimensionen [mm]	0.532 x 0.268 x 0.189 mm
Messtemperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Cmc <sub>2</sub> <sub>1</sub>
Zelldimensionen	$a = 30.0594(5) \text{ \AA}$ $b = 32.8132(7) \text{ \AA}$ $c = 39.4748(11) \text{ \AA}$ $V = 38935.8(15) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.618
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	10.995
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.29 - 62.19
Gemessene Reflexe	41469
Unabhängige Reflexe	22182 [R(int) = 0.1063]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	18858
Parameter	1499
GOF in $F^2$	1.038
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0986/0.2545
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.1123/0.2688
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.449/1.694
Code-Nummer	AS244

### 5.2.10 $\text{C}_{60}@\text{[Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ (14)

Verbindung **14** kristallisiert in Form dunkelbrauner Oktaeder aus  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ . Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cl-, Cu-, N- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der C-Atome des eingeschlossenen Fullerens wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	$\text{C}_{246}\text{H}_{253}\text{Cl}_{38}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{13}\text{N}_{10}\text{O}_{2}\text{P}_{65}$
Molekulargewicht [g/mol]	9119.82
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.10 x 0.03 mm
Messtemperatur [K]	100(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffaktometer	Bruker SMART APEX diffractometer
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$
Raumgruppe	$Pnma$
Zelldimensionen	$a = 49.557(2) \text{ \AA}$ $b = 28.5810(11) \text{ \AA}$ $c = 27.0630(11)$ $V = 38332(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.580
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.460
Messbereich $\varTheta$ [°]	1.32 - 25.00
Gemessene Reflexe	153103
Unabhängige Reflexe	34493 [R(int) = 0.2314]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11855
Parameter	1400
GOF in $F^2$	0.997
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.1115/ 0.3187
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.2575/ 0.3917
min./max. Restelektronendichte [ $e^- \text{ \AA}^{-3}$ ]	-1.591/ 4.601
Code-Nummer	JACS

---

### 5.2.11 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]@\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{25}(\text{MeCN})_{10}\bullet0.68\text{C}_{70}$ (15)

Verbindung **15** kristallisiert in Form schwarzer Prismen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, Br- und C-Atome des sphärischen Moleküls wurden anisotrop verfeinert und die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Restelektronendichte konnte zwei unabhängigen C<sub>70</sub>-Molekülen zugeordnet werden. Die Koordinaten der Fullerene wurden aus der CSD-Datenbank genommen (Refcode: JEVBES).<sup>[112]</sup> Die Verfeinerung erfolgte unter Annahme von C<sub>70</sub> als starres Modell (AFIX3). Die noch vorhandene Restelektronendichte konnte mit Hilfe von SQUEEZE<sup>[111]</sup> herausgerechnet werden.

Summenformel	C <sub>150</sub> H <sub>225</sub> Br <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>13</sub> N <sub>10</sub> P <sub>65</sub> (C <sub>70</sub> ) <sub>0.68</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	9065.43
Kristalldimensionen [mm]	0.34 x 0.22 x 0.16
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Pnma
Zelldimensionen	$a = 71.6205 \text{ \AA}$ $b = 27.0075 \text{ \AA}$ $c = 26.8858 \text{ \AA}$ $V = 52004.95(176) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.158
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.211
Messbereich $2\Theta$ [°]	2.32 - 60.87
Gemessene Reflexe	38648
Unabhängige Reflexe	38648 [R(int) vor SQUEEZE = 0.1219] <sup>viii</sup>
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	24150

<sup>viii</sup> Wird Restelektronendichte mit Hilfe von SQUEEZE aus dem Datensatz herausgerechnet, dann wird unter Verwendung der neuesten Version von PLATON der interne R-Wert zu Null. Deshalb wird für **15** der R(int) vor der Durchführung von SQUEEZE angegeben. Bei Verwendung älterer Versionen von PLATON wird auch nach dem Befehl SQUEEZE ein R(int) ausgegeben.

Parameter	1348
GOF in $F^2$	1.196
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.1133/0.3255
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.1425/0.3422
min./max. Restelektronendichte [ $e^- \text{ \AA}^{-3}$ ]	-1.274/1.597
Code-Nummer	AS281

---

### 5.2.12 $[\{\mu,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}[Cp^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_8]_n$ (16)

Verbindung **16** konnte aus unterschiedlichen Umsetzungen isoliert werden. Dabei unterscheiden sich die erhaltenen Elementarzellen geringfügig. Zum einen kristallisiert Verbindung **16** in Form dunkelroter Prismen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN in Anwesenheit von C<sub>70</sub>. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, I- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurde eine für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücke in der Struktur gefunden. Mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> wurde diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet.

---

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> I <sub>4</sub> P <sub>10</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1453.64
Kristalldimensionen [mm]	0.1073 x 0.0850 x 0.0694
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffрактометр	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Fdd2
Zelldimensionen	$a = 23.495(2)$ Å $b = 27.7447(9)$ Å $c = 30.0624(10)$ Å $V = 19596.5(19)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	16
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.971
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	29.499
Messbereich $\vartheta$ [°]	2.87 - 66.61
Gemessene Reflexe	14773
Unabhängige Reflexe	6984 [R(int) = 0.0571]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4500
Parameter	362
GOF in $F^2$	0.921
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0747/0.1898
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0245/0.2007
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.782/3.064
Code-Nummer	AS287

---

Die zweite Elementarzelle von **16** ist im Folgenden wiedergegeben. Auch hier wurden die Lagen der Fe-, P-, Cu-, I- und C-Atome anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurde eine für Lösungsmittel geeignete Lücke in der Struktur gefunden. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

---

Summenformel	<chem>C20H30Cu4Fe2I4P10</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	1453.64
Kristalldimensionen [mm]	0.1265 x 0.1102 x 0.0579
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K $\alpha$
Raumgruppe	$F\ddot{d}d2$
Zelldimensionen	$a = 24.1440(18) \text{ \AA}$ $b = 28.0297(15) \text{ \AA}$ $c = 30.0516(18) \text{ \AA}$ $V = 20337(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	16
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.899
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	28.425
Messbereich $\varTheta$ [°]	2.83 - 66.74
Gemessene Reflexe	20846
Unabhängige Reflexe	7119 [R(int) = 0.1329]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4921
Parameter	362
GOF in $F^2$	0.937
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0687/ 0.1634
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0871/ 0.1737
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.099/ 1.148
Code-Nummer	AS401

---

### 5.2.13 $\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{20}$ (17)

Verbindung **17** kristallisiert in Form dunkelbrauner Würfel aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, und Cl-Atome, sowie die C-Atome der Cp\*-Liganden wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Aufgrund der hohen Symmetrie sind die B- und C-Positionen des eingeschlossenen *ortho*-Carborans fehlgeordnet und konnten nicht voneinander unterschieden werden. Die Kristallstruktur weist für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücken auf. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

---

Summenformel	C <sub>121</sub> H <sub>185</sub> B <sub>5</sub> Cl <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>60</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	6201.94
Kristalldimensionen [mm]	0.119 x 0.098 x 0.026
Messtemperatur [K]	103(2)
Kristallsystem	kubisch
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ c
Zelldimensionen	$a = 41.4625(9)$ Å $b = 41.4625(9)$ Å $c = 41.4625(9)$ Å $V = 71280(3)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.156
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.138
Messbereich $\varTheta$ [°]	2.13 - 51.44
Gemessene Reflexe	17105
Unabhängige Reflexe	1728 [R(int) = 0.1522]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1080
Parameter	103
GOF in $F^2$	1.002
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0740/0.2059
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.1006/0.2138
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.796/1.008
Code-Nummer	AS243

---

**5.2.14 ( $\text{O-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ )<sub>0.5</sub>@[ $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuBr}\}_{18.8}$ ]•3.86C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•  
2.07CH<sub>3</sub>CN (18•3.86C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•2.07CH<sub>3</sub>CN)**

Verbindung **18** kristallisiert in Form brauner Oktaeder aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN mit 3.86 Molekülen Toluol und 2.07 Molekülen CH<sub>3</sub>CN pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, Cu- und Br-Atome, sowie die C-Atome der Cp\*-Liganden wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der B-Atome wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Kristalle waren meroedrisch verzwillt.

Summenformel	C <sub>152.70</sub> H <sub>223.81</sub> B <sub>5</sub> Br <sub>18.80</sub> Cu <sub>18.80</sub> Fe <sub>12</sub> N <sub>2.23</sub> P <sub>60</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	7370.13
Kristalldimensionen [mm]	0.05 x 0.072 x 0.122
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	triklin
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 29.5512(3)$ Å $b = 29.6010(4)$ Å $c = 29.9551(4)$ Å $\alpha = 90.6530(10)^\circ$ $\beta = 90.4740(10)^\circ$ $\gamma = 90.3180(10)^\circ$ $V = 26200.1(6)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.401
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	10.396
Messbereich $\varTheta$ [°]	2.09 - 51.57
Gemessene Reflexe	118062
Unabhängige Reflexe	53324 [R(int) = 0.0337]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	41146
Parameter	3719
GOF on $F^2$	1.051
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0483/0.1612
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0636/0.1679
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.186/1.273
Code-Nummer	AS339

### 5.2.15 [CpCr( $\eta^5$ -As<sub>5</sub>)]@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuCl}<sub>20</sub>] (19)

Verbindung **19** kristallisiert in Form schwarzer Prismen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, As-, Cr-, C-, Cu- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurde eine für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücke in der Struktur gefunden. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

---

Summenformel	C <sub>125</sub> H <sub>185</sub> As <sub>5</sub> C <sub>120</sub> CrCu <sub>20</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>60</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	6622.53
Kristalldimensionen [mm]	0.29 x 0.28 x 0.12
Messtemperatur [K]	95(2)
Kristallsystem	kubisch
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ c
Zelldimensionen	$a = 41.5081(5)$ Å $b = 41.5081(5)$ Å $c = 41.5081(5)$ Å $V = 71515.2(15)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.230
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.868
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.01 - 66.31
Gemessene Reflexe	14135
Unabhängige Reflexe	2744 [R(int) = 0.0541]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1382
Parameter	111
GOF on $F^2$	0.896
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0890/0.2497
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.1286/0.2792
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.632/2.160
Code-Nummer	AS453

---

**5.2.16 [CpCr( $\mu,\eta^5$ -As<sub>5</sub>)CrCp]@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuBr}<sub>25</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]•  
10C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•3CH<sub>3</sub>CN (20•10C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>•3CH<sub>3</sub>CN)**

Verbindung **20** kristallisiert in Form dunkelbrauner Blöcke aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN mit 10 Molekülen Toluol und 3 Molekülen CH<sub>3</sub>CN pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, Br- und Cr-Atome sowie die C-Atome des sphärischen Moleküls wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der As- und C-Atome des eingeschlossenen Moleküls wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>226</sub> H <sub>299</sub> As <sub>5</sub> Br <sub>25</sub> Cr <sub>2</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> N <sub>13</sub> P <sub>60</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	9791.03
Kristalldimensionen [mm]	0.163 x 0.088 x 0.053
Messtemperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Cmc2(1)
Zelldimensionen	$a = 30.1000(4)$ Å $b = 32.8769(13)$ Å $c = 39.4202(6)$ Å $V = 39010.0(17)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.667
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.406
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.14 - 64.93
Gemessene Reflexe	48748
Unabhängige Reflexe	23463 [R(int) = 0.0453]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	19518
Parameter	1628
GOF on $F^2$	1.001
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0485/0.1220
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0591/0.1258
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.036/1.417
Code-Nummer	AS472

---

### 5.2.17 $(Cp_2Fe)@[\{Cp^*Fe(\eta^5-P_5)\}_{12}\{CuCl\}_{20}]$ (21)

Verbindung **21** kristallisiert in Form dunkelbrauner Würfel aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, Cl- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Es wurde eine für Lösungsmittelmoleküle geeignete Lücke in der Struktur gefunden. Allerdings war eine sinnvolle Verfeinerung dieser Moleküle nicht möglich, sodass mit dem Programm SQUEEZE<sup>[111]</sup> diese Elektronendichte bestimmt und herausgerechnet wurde.

---

Summenformel	C <sub>130</sub> H <sub>190</sub> Cl <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>13</sub> P <sub>60</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	6316.87
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.12 x 0.06
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	kubisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ c
Zelldimensionen	$a = 41.7276(3)$ Å $b = 41.7276(3)$ Å $c = 41.7276(3)$ Å $V = 72655.8(9)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.155
$\mu(Cu-K_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.280
Messbereich $\Theta$ [°]	2.12 - 62.16
Gemessene Reflexe	32117
Unabhängige Reflexe	2516 [R(int) = 0.0956]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1413
Parameter	107
GOF on $F^2$	0.869
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0504/0.1342
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0921/0.1450
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.609/0.532
Code-Nummer	AS407

---

**5.2.18  $[\{\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}]_n \cdot n\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (22•nC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)**

Verbindung **22** kristallisiert in Form brauner Nadeln aus *o*-Dichlorbenzol/CH<sub>3</sub>CN mit einem Molekül *o*-Dichlorbenzol pro Fomeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, I-, C- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> I <sub>2</sub> P <sub>10</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1219.71
Kristalldimensionen [mm]	0.27 x 0.02 x 0.01
Messtemperatur [K]	94(2)
Kristallsystem	tetragonal
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Zelldimensionen	$a = 16.4846(2)$ Å $b = 16.4846(2)$ Å $c = 29.1575(7)$ Å $V = 7923.3(2)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.045
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	24.432
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.08 - 66.73
Gemessene Reflexe	14622
Unabhängige Reflexe	6841 [R(int) = 0.0455]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4798
Flack-Parameter	0.482(8)
Parameter	410
GOF on $F^2$	0.907
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0441/0.0898
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0708/0.0966
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.031/1.446
Code-Nummer	AS452

---

### 5.2.19 [CuCl{Cp\*Fe(μ,η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub>•nP<sub>4</sub> (24)

Verbindung **24** kristallisiert in Form braungrüner Blöcke aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, Cl- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ClCuFeP <sub>5</sub> P <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1013.70
Kristalldimensionen [mm]	0.16 x 0.13 x 0.08
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>Ibam</i>
Zelldimensionen	$a = 16.686(2)$ Å $b = 13.841(3)$ Å $c = 15.514(2)$ Å $V = 3582.8(11)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.879
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	15.134
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.88 - 66.33
Gemessene Reflexe	3646
Unabhängige Reflexe	1592 [R(int) = 0.0298]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1290
Parameter	101
GOF on $F^2$	0.947
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0318/0.0814
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0401/0.0837
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.534/0.482
Code-Nummer	AS383

---

**5.2.20  $\text{P}_4@[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)_{10}(\text{CuI})_{30.1}(\text{CH}_3\text{CN})_6] \bullet 2\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (25•2CH<sub>3</sub>CN)**

Verbindung **25** kristallisiert in Form roter Prismen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN mit 2 Molekülen CH<sub>3</sub>CN pro Formeleinheit. Die Lagen der Fe-, P-, Cu-, I-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der P-Atome des eingeschlossenen P<sub>4</sub>-Moleküls wurden isotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	P <sub>4</sub> C <sub>116</sub> H <sub>174</sub> Cu <sub>30.10</sub> Fe <sub>10</sub> I <sub>30.10</sub> N <sub>8</sub> P <sub>50</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	9643.76
Kristalldimensionen [mm]	0.24 x 0.06 x 0.03
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen	$a = 19.8457(2)$ Å $b = 26.7661(4)$ Å $c = 28.7934(4)$ Å $\beta = 105.3950(10)$ ° $V = 14746.0(3)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.172
$\mu(\text{Cu-K}_{\alpha})$ [mm <sup>-1</sup> ]	33.815
Messbereich $\vartheta$ [°]	3.13 - 65.31
Gemessene Reflexe	24743
Unabhängige Reflexe	17805 [R(int) = 0.0521]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15676
Parameter	1167
GOF on $F^2$	0.989
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0580/0.1791
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0966/0.0597
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-1.423/3.024
Code-Nummer	AS456

---

### 5.2.21 [CuCl{Cp\*Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1:\eta^1-P_5$ )}]<sub>n</sub>•3/8nAs<sub>4</sub> (26)

Verbindung **26** kristallisiert in Form grüner Plättchen aus Toluol/CH<sub>3</sub>CN. Die Lagen der Fe-, P-, As-, Cu- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> As <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>10</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1114.58
Kristalldimensionen [mm]	0.26 x 0.03 x 0.02
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>Ibam</i>
Zelldimensionen	$a = 13.8596(5) \text{ \AA}$ $b = 17.0348(6) \text{ \AA}$ $c = 15.4679(5) \text{ \AA}$ $V = 3651.9(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2.027
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	16.201
Messbereich $\varTheta$ [°]	3.85 - 66.41
Gemessene Reflexe	4169
Unabhängige Reflexe	1633 [R(int) = 0.0228]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1455
Parameter	101
GOF on $F^2$	1.087
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0369/0.1025
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0416/0.1050
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.627/1.580
Code-Nummer	AS509

---

### 5.2.22 $[\{\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)_2\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{PF}_6]_2$ (27)

Verbindung 27 kristallisiert in Form grüner Platten aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan. Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, F- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

---

Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> CuF <sub>6</sub> FeN <sub>2</sub> P <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1107.09
Messtemperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	triklin
Diffraktometer	Bruker APEX II diffractometer
Strahlungsart	Mo-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 14.403(5) \text{ \AA}$ $b = 15.210(5) \text{ \AA}$ $c = 15.363(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.173(5)^\circ$ $\beta = 80.681(5)^\circ$ $\gamma = 88.516(5)^\circ$ $V = 3262.0(19) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.127
$\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) [\text{mm}^{-1}]$	0.774
Messbereich $\varTheta$ [°]	1.36 - 26.51
Gemessene Reflexe	31410
Unabhängige Reflexe	13279 [R(int) = 0.0414]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11034
Parameter	741
GOF in $F^2$	1.068
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0335/0.0901
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0462/0.1120
min./max. Restelektronendichte [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	-0.898/1.856
Code-Nummer	AS131

---

### 5.2.23 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\}\text{Cu}_2(\text{NPN})][\text{BF}_4]_2$ (28)

Verbindung **28** kristallisiert in Form dunkelroter Quader aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Aufgrund schlechter Kristallqualität konnte keine zufriedenstellende Verfeinerung des Datensetzes erzielt werden. An dieser Stelle werden daher nur ausgewählte Parameter von **28** angegeben.

---

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> F <sub>8</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1096.7
Kristallsystem	monoklin
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Strahlungsart	Cu-K <sub>α</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	$a = 10.3548(6) \text{ \AA}$ $b = 31.942(2) \text{ \AA}$ $c = 15.816(2) \text{ \AA}$ $\beta = 97.210(7)^\circ$ $V = 5159.8(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.453
$\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) [\text{mm}^{-1}]$	5.698
Code-Nummer	AS190

---

**5.2.24  $[[\{\mu,\eta^1:\eta^1-\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}\{\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2\}][\text{BF}_4]]_n$  (29)**

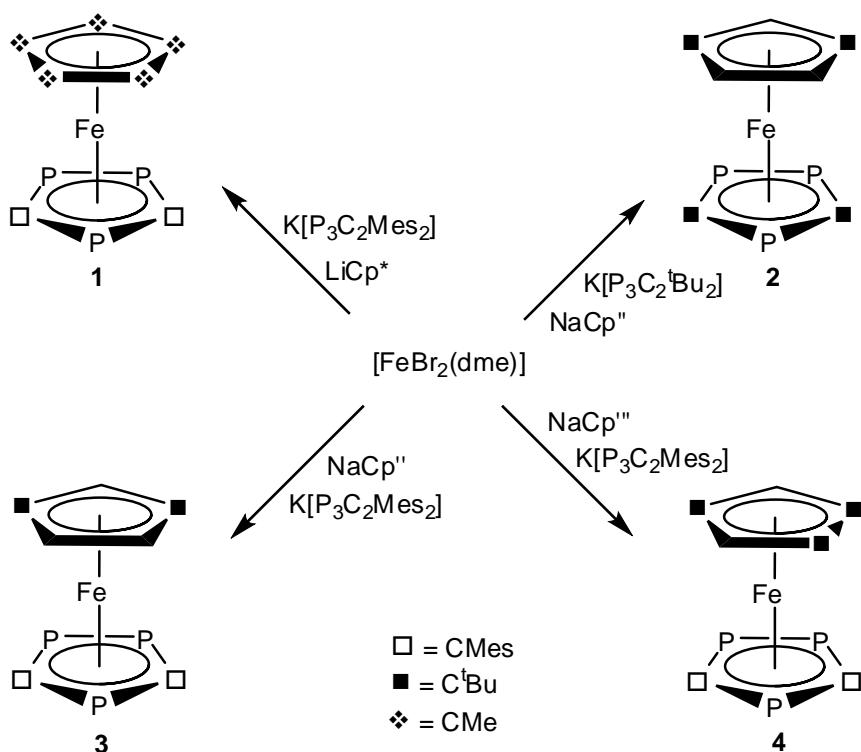
Verbindung **29** kristallisiert in Form dunkelgrüner Plättchen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Lagen der Fe-, P-, C-, Cu-, Cl-, B- und F-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten aller Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{73}\text{BCl}_2\text{Cu}_3\text{F}_4\text{FeP}_{11}$
Molekulargewicht [g/mol]	1707.17
Kristalldimensionen [mm]	0.40 x 0.15 x 0.10
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Diffraktometer	Bruker APEX II diffractometer
Strahlungsart	Mo-K $\alpha$
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 12.502(1) \text{ \AA}$ $b = 25.298(2) \text{ \AA}$ $c = 27.867(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.787(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 8732.4(12) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.299
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.191
Messbereich $\vartheta$ [°]	1.09 - 27.56
Gemessene Reflexe	63757
Unabhängige Reflexe	20029 [R(int) = 0.0403]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15851
Parameter	865
GOF in $F^2$	1.106
$R_1/wR_2$ (beobachtete Reflexe)	0.0506/0.1541
$R_1/wR_2$ (alle Reflexe)	0.0615/0.1625
min./max. Restelektronendichte [ $e^- \text{ \AA}^{-3}$ ]	-0.833/1.920
Code-Nummer	AS299

## 6 Zusammenfassung

### 6.1 Phosphaferrocene

Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war es, neue Phosphaferrocene darzustellen. Diese sind interessante Bausteine im Hinblick auf supramolekulare Chemie und besitzen zudem Anwendungspotential in der homogenen Katalyse. Verschiedene Triphosphaferrocene waren durch Salzeliminierungsreaktionen zugänglich. Durch Umsetzungen von  $[FeBr_2(dme)]$  mit unterschiedlich substituierten Natrium- bzw. Lithiumcyclopentadieniden ( $LiCp^*$ ,  $NaCp'$ ,  $NaCp''$ ,  $NaCp'''$ ) und den Kaliumphospholiden  $K[P_3C_2^{t}Bu_2]$  bzw.  $K[P_3C_2Mes_2]$  in einer Eintopfsynthese konnten die gemischten Triphosphaferrocene **1–4** dargestellt werden (Schema 19).



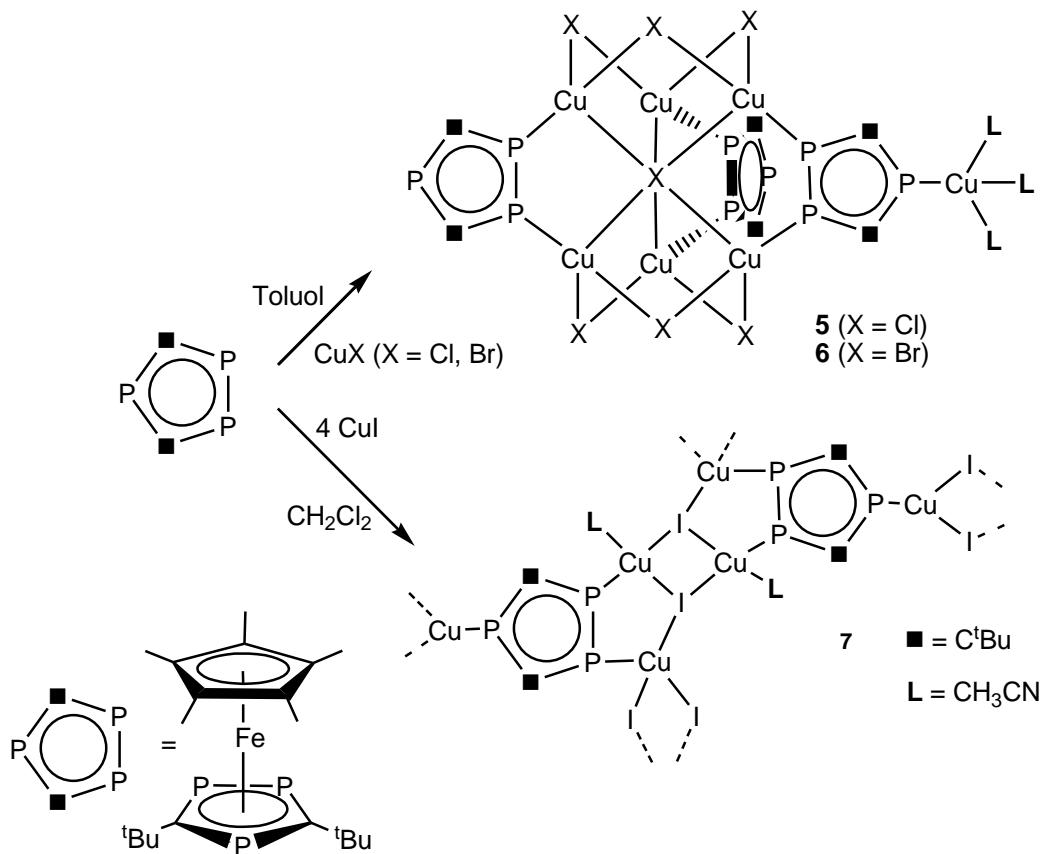
**Schema 19:** Die Darstellung verschiedener Triphosphaferrocene ausgehend von  $[FeBr_2(dme)]$ .

Aufgrund unterschiedlicher Substituenten sowohl am Phospholyl- als auch am Cyclopentadienylliganden werden bei den Umsetzungen von **1–4** mit Cu(I)-Halogeniden völlig neuartige Koordinationsmotive realisierbar.

## 6.2 Umsetzungen ausgewählter Phosphaferrocene mit Cu(I)-Halogeniden

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten ausgewählte Phosphaferrocene ( $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  und  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ) mit Cu(I)-Halogeniden unter der Bedingung der Selbstaggregation umgesetzt werden. Die dabei entstehenden oligomeren (**5**, **6**, **8**) 1D-polymeren (**7**, **10**, **11**), 2D-polymeren (**12**) und sphärischen (**13**) Aggregate konnten röntgenographisch charakterisiert werden.

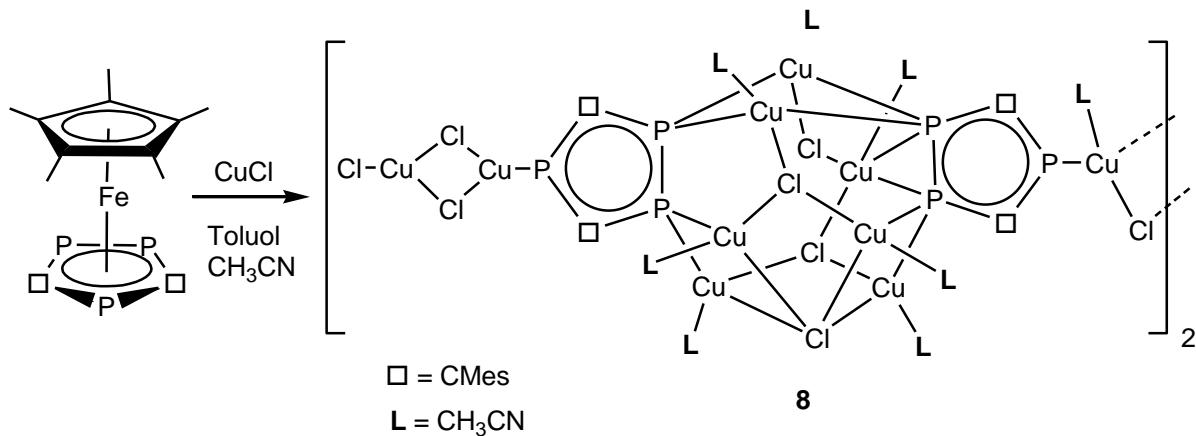
Die oligomeren und polymeren Verbindungen **5**, **6** und **7** sind in Schema 20 gezeigt.



**Schema 20:** Reaktionen des Triphosphaferrrocens  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$  mit Cu(I)-Halogeniden zu den oligomeren und polymeren Koordinationsverbindungen **5**, **6** und **7**.

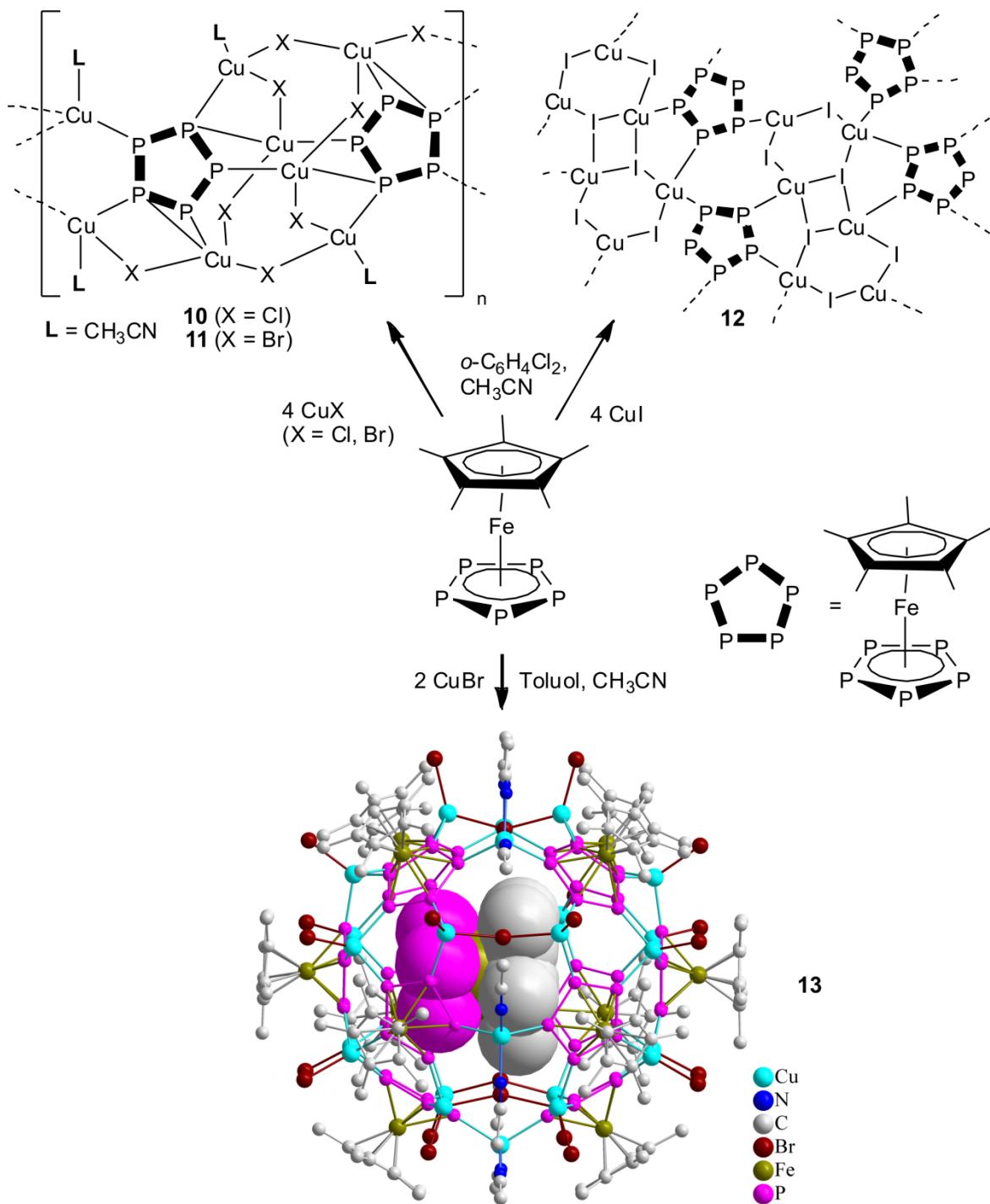
In **5**, **6** und **7** konnte erstmalig die Koordination des isolierten P-Atoms des Triphospholiganden realisiert werden. Dadurch besteht nun die Möglichkeit aus den verschiedenen Bausteinen – unterschiedliche Triphosphaferrrocene und Cu(I)-Halogenide – neuartige Struktureinheiten der Aggregate aufzubauen.

Das dimere Reaktionsprodukt **8** der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  mit CuCl ist in Schema 21 gezeigt. Bei der Bildung von **8** beobachtet man die ungewöhnliche, durch CuCl induzierte Abspaltung des Cp<sup>\*</sup>Fe-Fragments aus dem Edukt  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$ .



**Schema 21:** Reaktion des Triphosphaferrocens  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2)]$  mit CuCl zu der dimeren Verbindung **8** unter Fragmentierung des Triphosphaferrocens.

Die aus den Umsetzungen des Pentaphosphaferrocens mit den Cu(I)-Halogeniden isolierten 1D-Polymeren **10** und **11**, das 2D-Polymer **12** sowie die sphärische Verbindung **13** sind in Schema 22 gezeigt. Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Wahl des Lösungsmittels und Einhalten einer bestimmten Stöchiometrie erstmals die Produktverteilung gesteuert werden kann. Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel können die bekannten polymeren Verbindungen **E<sub>0-q</sub>** isoliert werden. Nur unter Verwendung von *ortho*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel ist die Bildung der Polymeren **10**, **11** und **12** zu realisieren. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und in starker Verdünnung können erstmals gezielt sphärische Koordinationsaggregate dargestellt werden. Neben dem früher bereits dargestellten bekannten CuCl-haltigen sphärischen Molekül konnte in dieser Arbeit die Synthese der isostrukturellen CuBr-haltigen Verbindung **13** realisiert werden.



**Schema 22:** Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen des Pentaphosphaferrrocens mit Cu(I)-Halogeniden.

Bei **12** wird erstmals ein 1,2,3,4-Koordinationsmodus des Pentaphosphaferrrocens beobachtet. Das Wirtsmolekül der löslichen, sphärischen Verbindung **13** besteht aus 90 anorganischen Gerüstatomen und im Inneren von **13** befindet sich ein eingeschlossenes Pentaphosphaferrrocenmolekül.

### 6.3 Templatkontrollierte Reaktionen

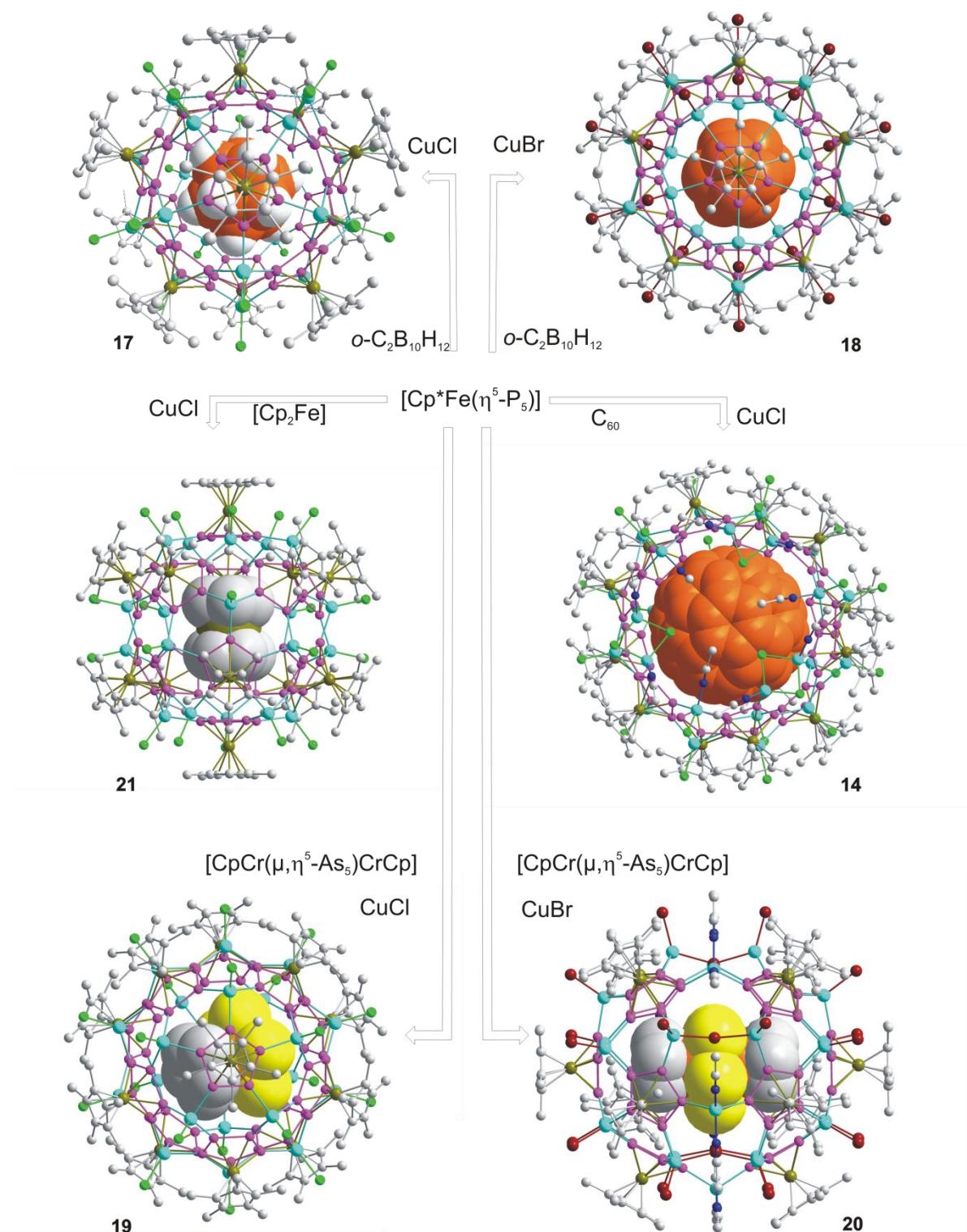
Der dritte Teil dieser Arbeit konzentrierte sich auf die Darstellung neuer sphärischer, nanoskaliger Moleküle. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde erstmals deutlich, dass für die Bildung sphärischer Moleküle nicht nur das richtige Lösungsmittel, die exakte Stöchiometrie und stark verdünnte Reaktionslösungen notwendig sind, sondern dass darüber hinaus ein geeignetes Templat in der Reaktionsmischung vorhanden sein muss. Ohne Templat kommt es entweder zur Bildung der oben beschriebenen 1D- und 2D-Koordinationspolymere oder das Pentaphosphaferrrocen selbst fungiert als Templat in entsprechend verdünnter Reaktionslösung unter Bildung der sphärischen Verbindungen **E<sub>r</sub>** bzw. **13**. Die Darstellung neuer sphärischer Strukturmotive ist nur unter Verwendung geeigneter Template möglich. Im Laufe der Reaktion wird die „Schablone“ vollständig von dem sich bildenden sphärischen Molekül umhüllt. Die Auswahlkriterien für die Template sind sowohl Molekülgröße als auch Symmetrie. In dieser Arbeit haben sich C<sub>60</sub>, *ortho*-Carboran, Ferrrocen und der Tripeldeckerkomplex [CpCr(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)CrCp] als geeignete Template erwiesen, welche vollständig von sphärischen Molekülen bestehend aus den Bausteinen Pentaphosphaferrrocen und CuX (X = Cl, Br) umhüllt werden konnten. C<sub>60</sub> bietet sich aufgrund seines Moleküldurchmessers und durch seinen Aufbau aus 5- und 6-Ringen als Templat an. Für die Wahl des *ortho*-Carborans war dessen Ikosaedersymmetrie, für die Wahl des Ferrrocens und des [CpCr(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)CrCp] die Anwesenheit einer fünfzähligen Drehachse im Molekül ausschlaggebend. Eben diese Symmetrieelemente findet man erstmalig in den sphärischen Molekülen wieder.

Ein weiterer wichtiger neuer Aspekt für die Wirt-Gast-Chemie konnte durch Vergleich der gebildeten spärischen Moleküle festgestellt werden. Die Größe des gebildeten sphärischen Moleküls korreliert mit der Größe des verwendeten Templat – je kleiner das Templat, desto kleiner das sphärische Molekül. Das verhältnismäßig große Templat C<sub>60</sub> führt zur Bildung eines aus 99 nicht-Kohlenstoff-Gerüstatomen bestehenden sphärischen Moleküls (**14**), die kleineren Template (*ortho*-Carboran und Ferrrocen) unterstützen die Bildung von sphärischen Aggregaten mit 80 nicht-Kohlenstoff-Gerüstatomen (**17**, **18**, **21**). Dabei muss hervorgehoben werden, dass es sich bei den letztgenannten sphärischen Aggregaten um die ersten, durch templatgesteuerte Synthese aufgebauten, anorganischen Analoga des ikosaedrischen C<sub>80</sub> handelt.

Deren Bildungstendenz ist so hoch, dass es im Falle von [CpCr(μ,η<sup>5</sup>-As<sub>5</sub>)CrCp] als Templat unter Einwirkung von CuCl zu einer bisher nicht beobachteten Fragmentierung des

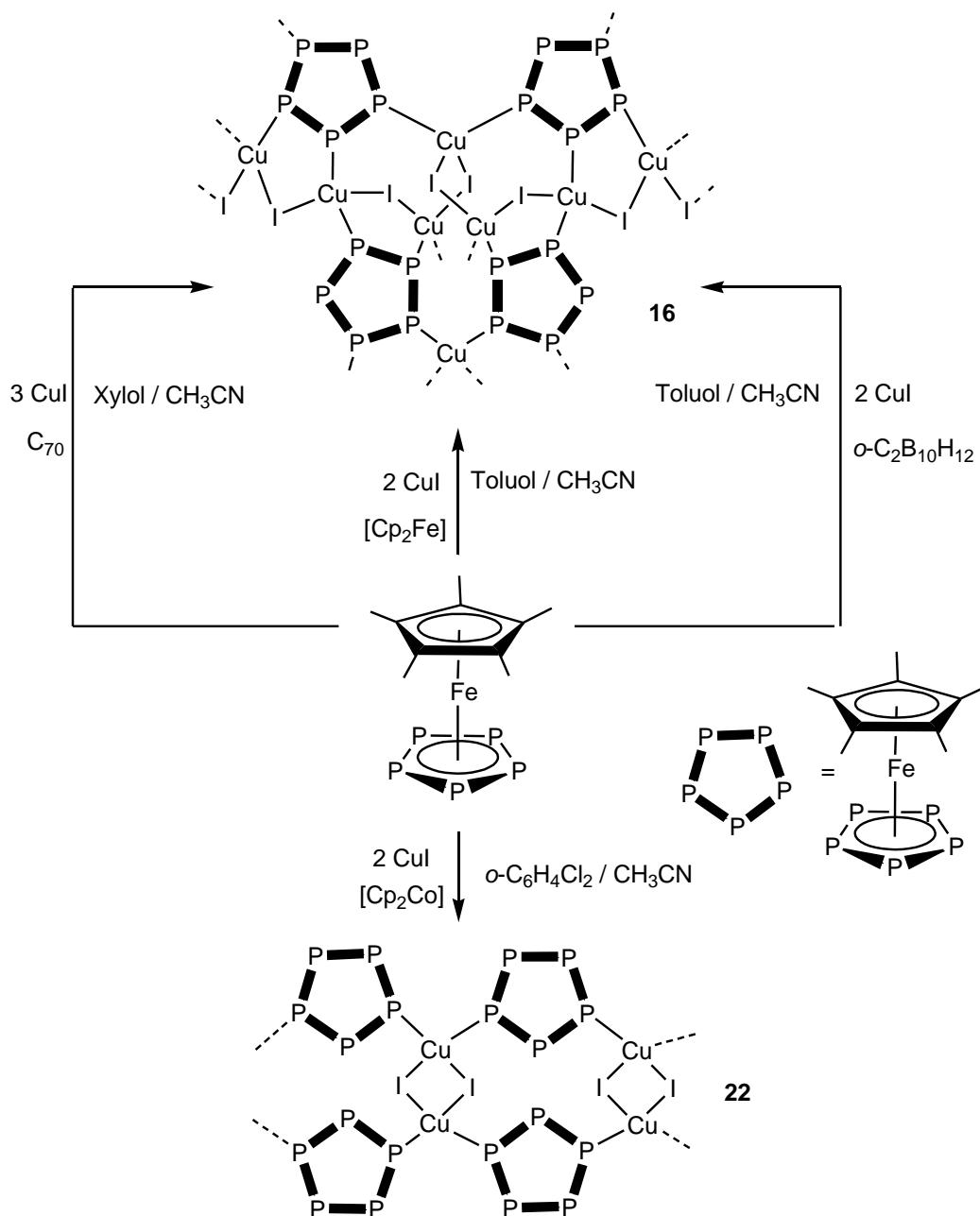
Tripeldeckers unter Bildung des 16 Valenzelektronen-Sandwichkomplexes  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$  kommt, der sich dann im Inneren des sphärischen Moleküls befindet.  $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$  ist bisher nicht beobachtet worden. Daher ergibt sich eine mögliche Anwendung des Systems  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]/\text{CuCl}$  als molekularer Container für instabile Verbindungen.

Im Falle von CuBr kann unter Verwendung von *ortho*-Carboran als Templat die Bildung des aus 80 Gerüstatomen bestehenden CuBr-haltigen sphärischen Moleküls (**18**) beobachtet werden. Verwendet man den Tripeldeckerkomplex  $[\text{CpCr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{CrCp}]$  als Templat, so beobachtet man die Umhüllung des intakten Tripeldeckers unter Bildung eines aus 90 Gerüstatomen bestehenden sphärischen Moleküls (**20**). Hierbei handelt es sich um das zu **13** analoge Wirtsmolekül. In Schema 23 sind die Ergebnisse zusammengefasst.



**Schema 23:** verschiedene sphärische Moleküle aus  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  und  $CuX$  ( $X = Cl, Br$ ). **17:**  $X = Cl$ , eingeschlossenes  $o-C_2B_{10}H_{12}$ ; **18:**  $X = Br$ , eingeschlossenes  $o-C_2B_{10}H_{12}$ ; **21:**  $X = Cl$ , eingeschlossenes Ferrocen; **14:**  $X = Cl$ , eingeschlossenes  $C_60$ ; **19:**  $X = Cl$ , eingeschlossenes  $[CpCr(\eta^5-As_5)]$ ; **20:**  $X = Br$ , eingeschlossenes  $[CpCr(\mu,\eta^5-As_5)CrCp]$ .

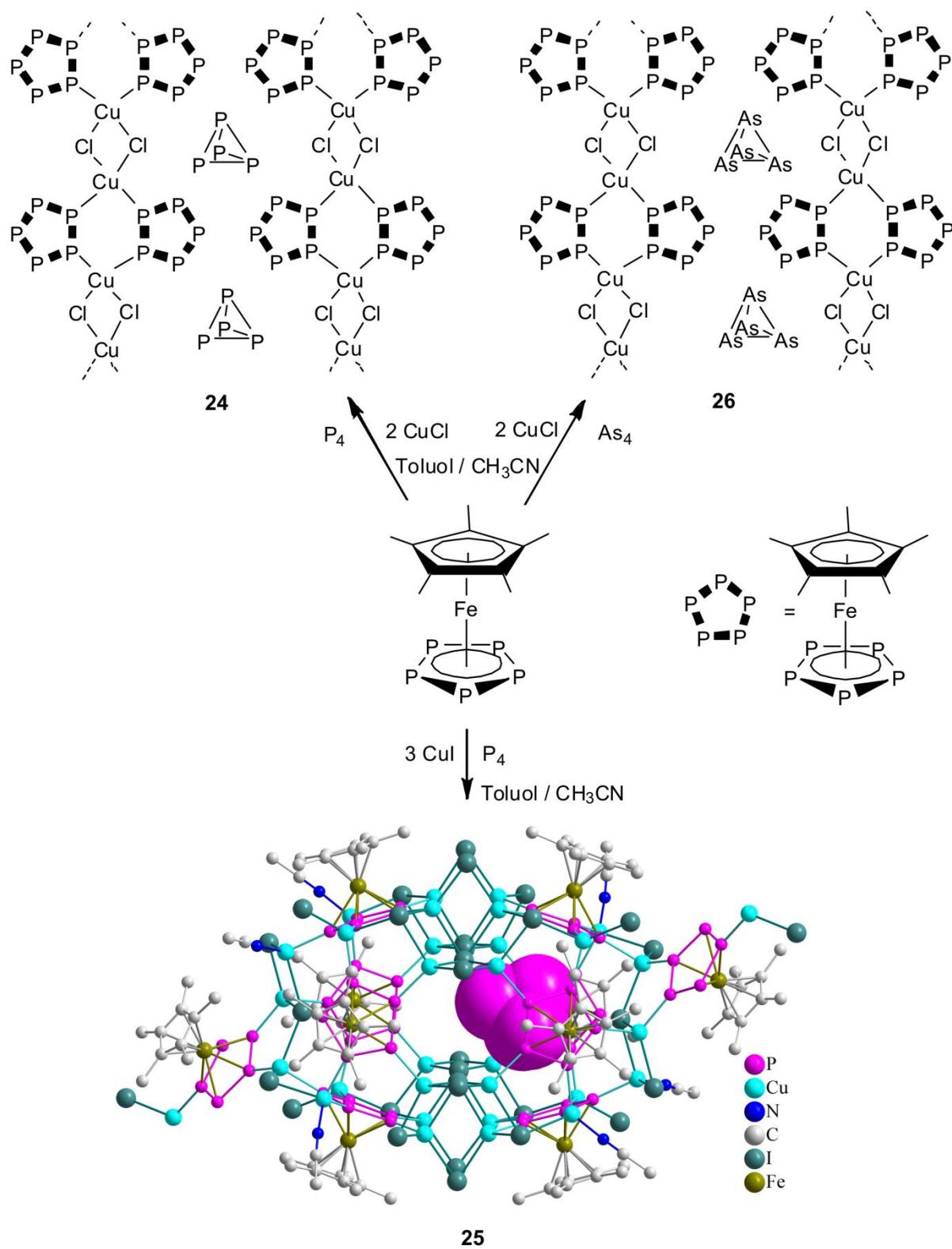
Die Bildung vergleichbarer sphärischer Moleküle unter Verwendung von CuI konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde im Verlauf der Arbeit deutlich, dass die zugesetzten Template in diesem Fall die Bildung bislang unbekannter polymerer Verbindungen bewirken. Das „Templat“ wird dabei nicht in die Struktur des Produktes eingebaut, allerdings scheiterten alle Versuche, Verbindungen **16** und **22** in Abwesenheit der Template Cobaltocen, Ferrocen, C<sub>70</sub> oder *ortho*-Carboran darzustellen (Schema 24). Daher beeinflusst das zugesetzte Molekül den Reaktionsverlauf derart, dass neue 1D- und 2D-Polymeren mit bisher unbekannten Verknüpfungsmustern erhalten werden, die aus Umsetzungen des Systems [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)]/CuI nicht erhältlich sind.



**Schema 24:** Strukturbildender Einfluss verschiedener Template bei Umsetzungen von [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] mit CuI.

Auch  $P_4$  oder  $As_4$  wurden auf deren Eignung als Template zur Bildung sphärischer Moleküle untersucht. Bei deren Anwesenheit in Umsetzungen mit  $CuCl$  kommt es zur Bildung 1D-polymerer Stränge aus  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  und  $CuCl$ , zwischen welchen sich die  $P_4$ - bzw.  $As_4$ -Tetraeder einlagern (**24**, **26**). Bei **24** handelt es sich um das erste Beispiel einer Kristallstruktur, in der geordnete, eingebettete  $P_4$ -Tetraeder vorliegen. **26** ist darüber hinaus das erste Beispiel einer erfolgreichen Kristallstrukturanalyse von gelbem Arsen. Damit ist das System  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)] / CuCl$  sogar in der Lage, äußerst instabile Moleküle wie  $As_4$  zu stabilisieren. Somit ist eine Anwendung als Speicher- und Transportmedium durchaus denkbar.

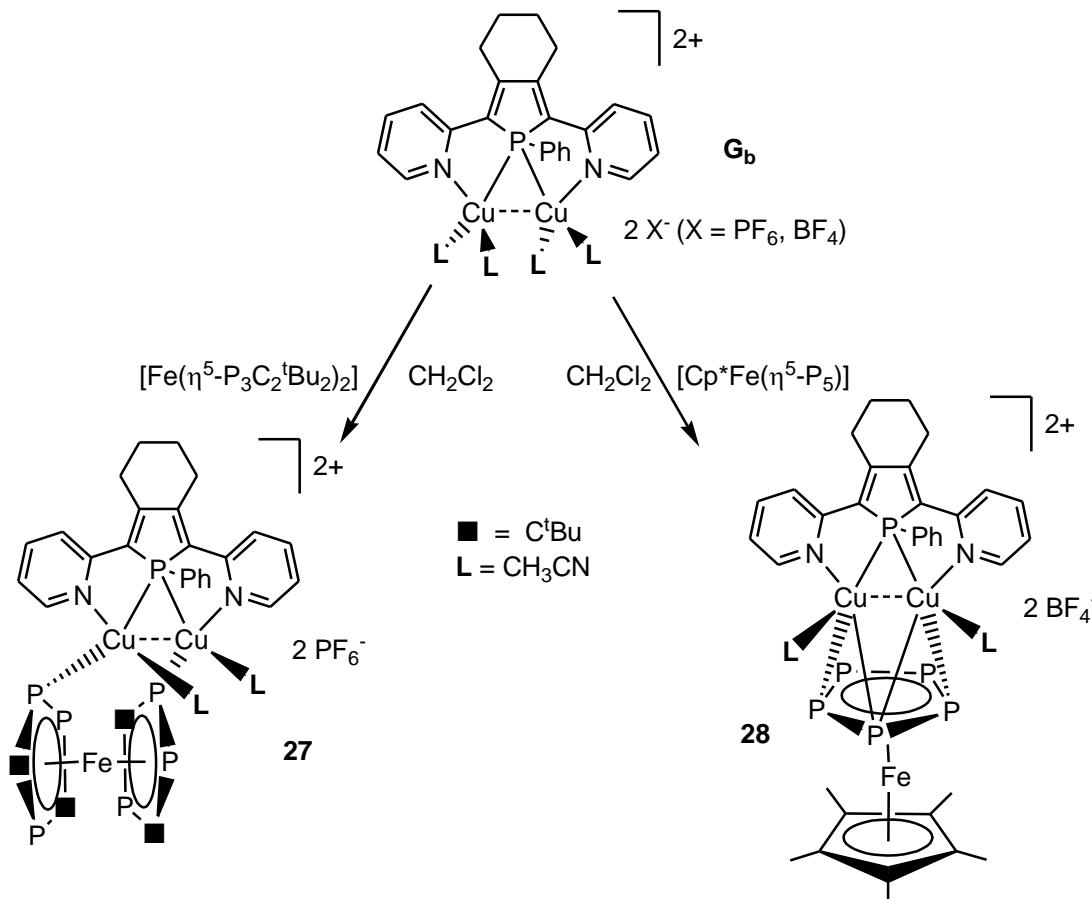
Eine vollständige Umhüllung eines  $P_4$ -Tetraeders gelingt erstmalig unter Verwendung von  $CuI$ . Dabei bildet sich ein quaderförmiges Wirtsmolekül, bestehend aus 10 Pentaphosphaferrocen- und 30  $CuI$ -Einheiten, in dessen Innerem sich ein  $P_4$ -Tetraeder befindet (**25**). Im Schema 25 sind die Ergebnisse zusammengefasst.



**Schema 25:** Reaktionsprodukte der Umsetzungen des Pentaphosphapherrocens mit  $CuX$  ( $X = Cl, I$ ) in Anwesenheit von  $P_4$  bzw.  $As_4$ .

## 6.4 Umsetzungen von Phosphaferrocenen mit Cu(I)-Phospholen

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität verschiedener Phosphaferrocene gegenüber Cu(I)-Phosphol-Komplexen untersucht. Da das eingesetzte Phosphol als verbrückender Liganden vorliegt, wird im Komplex **G<sub>b</sub>** ein definierter Cu–Cu-Abstand vorgegeben. In Umsetzungen des Hexa- und des Pentaphosphaferrocens mit **G<sub>b</sub>** konnte eine Koordination der Phosphaferrocene an die Cu-Atome von **G<sub>b</sub>** erreicht werden (Schema 26).

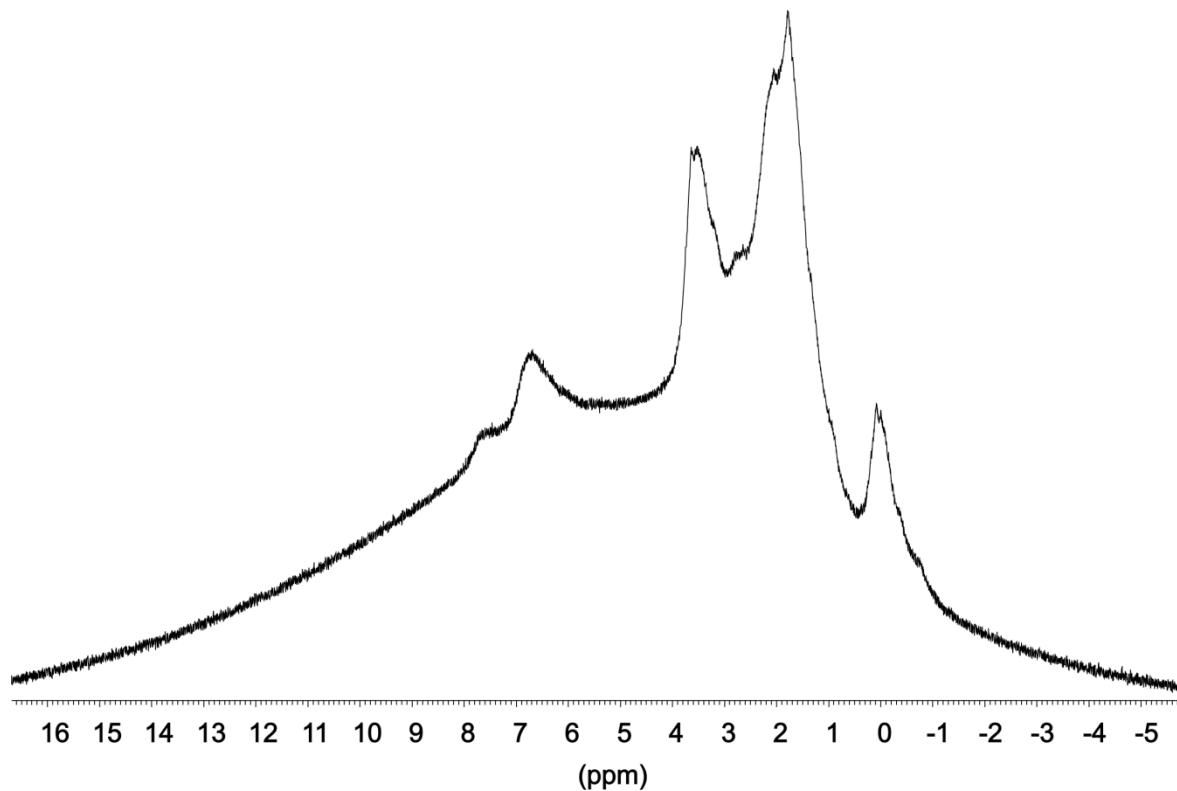


**Schema 26:** Reaktionsprodukte der Umsetzungen des Hexa- und des Pentaphosphaferrocens mit **G<sub>b</sub>**.

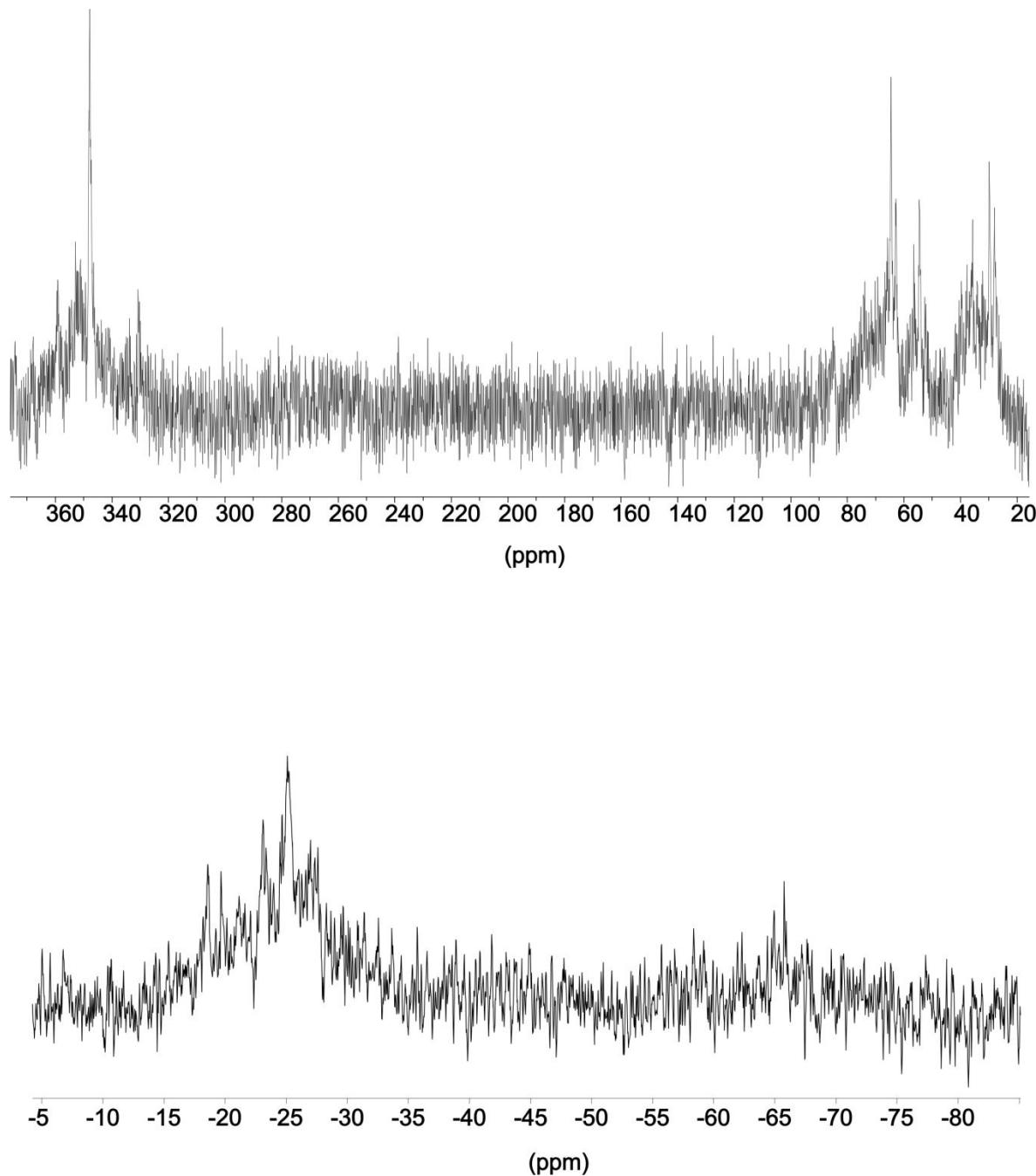
Während in **27** der bereits in meiner Diplomarbeit beschriebene, favorisierte Koordinationsmodus des Hexaphosphaferrocens auftritt, wird in **28** eine sehr ungewöhnliche Koordinationsform des Pentaphosphaferrocens beobachtet, welche in Umsetzungen mit Cu(I)-Halogeniden bisher lediglich für das Pentaarsaferrocen bekannt ist. Aus einer Umsetzung des Pentaphosphaferrocens mit einem Cobaltdimer als metallorganischer Lewis-Säure, konnte eine Verbindung isoliert werden, die den gleichen Koordinationsmodus unter Aufweitung der P–P-Bindungslänge des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Liganden zeigt.

## 7 Anhang

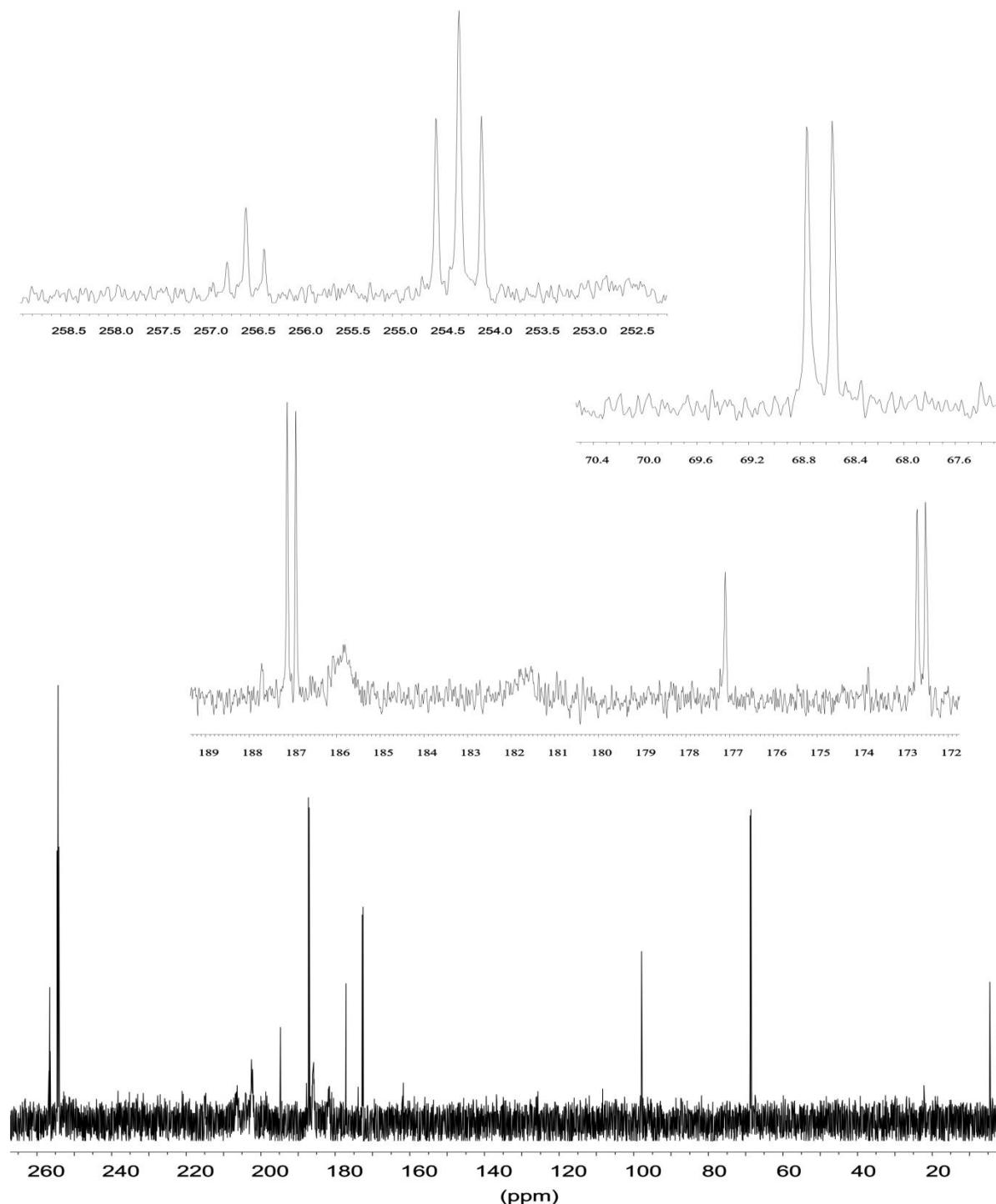
### 7.1 NMR-Spektren ausgewählter Umsetzungen



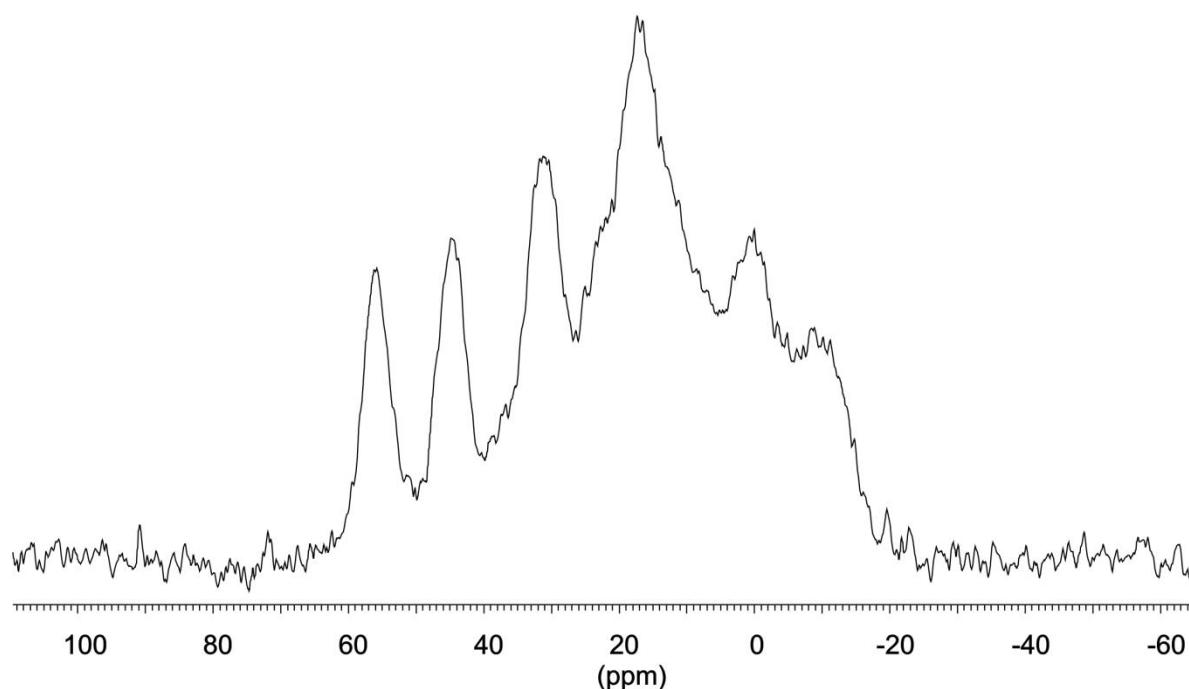
**Abbildung A 1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Umsetzung von K[P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>] mit [FeBr<sub>2</sub>(dme)] (THF-d<sub>8</sub>, 300 K).



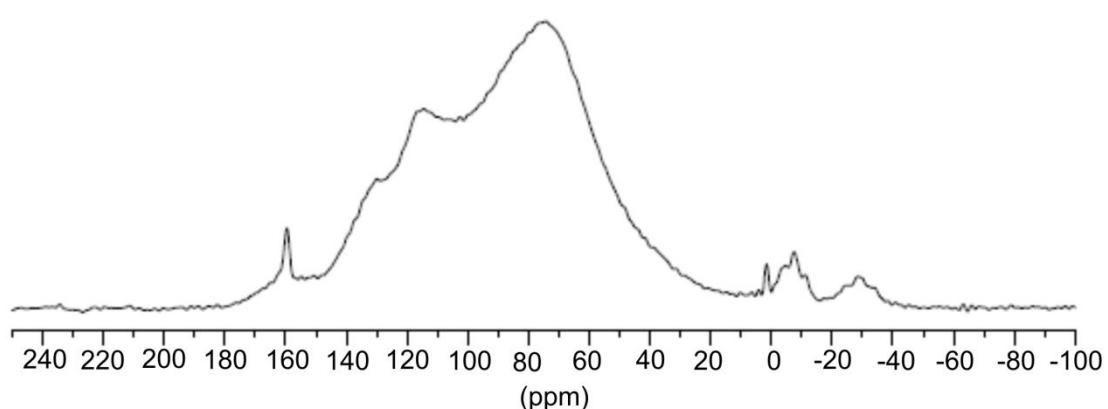
**Abbildung A 2:** verschiedene Bereiche des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Umsetzung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  (THF-d<sub>8</sub>, 300 K).



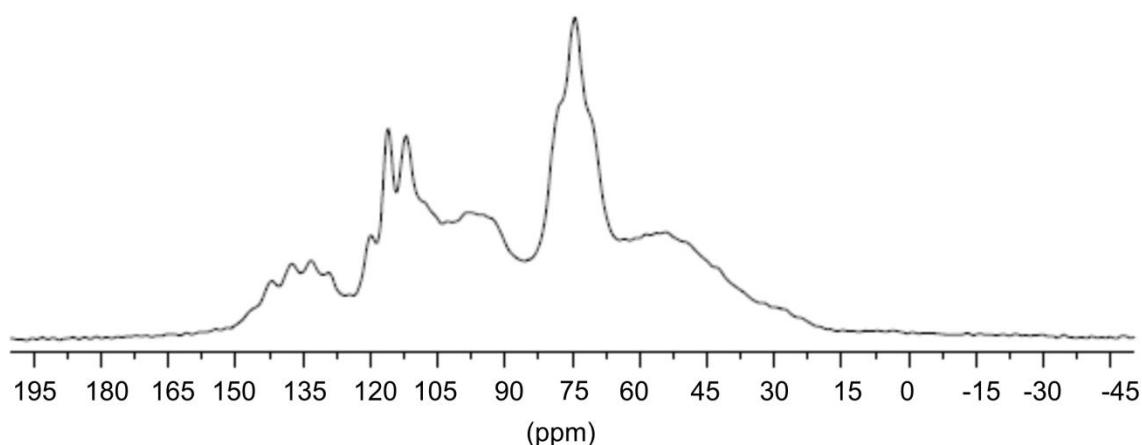
**Abbildung A 3:**  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{K}[\text{P}_3\text{C}_2\text{Mes}_2]$  mit  $[\text{FeBr}_2(\text{dme})]$  und CO ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K).



**Abbildung A 4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **7**.



**Abbildung A 5:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **10**.



**Abbildung A 6:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **12**.

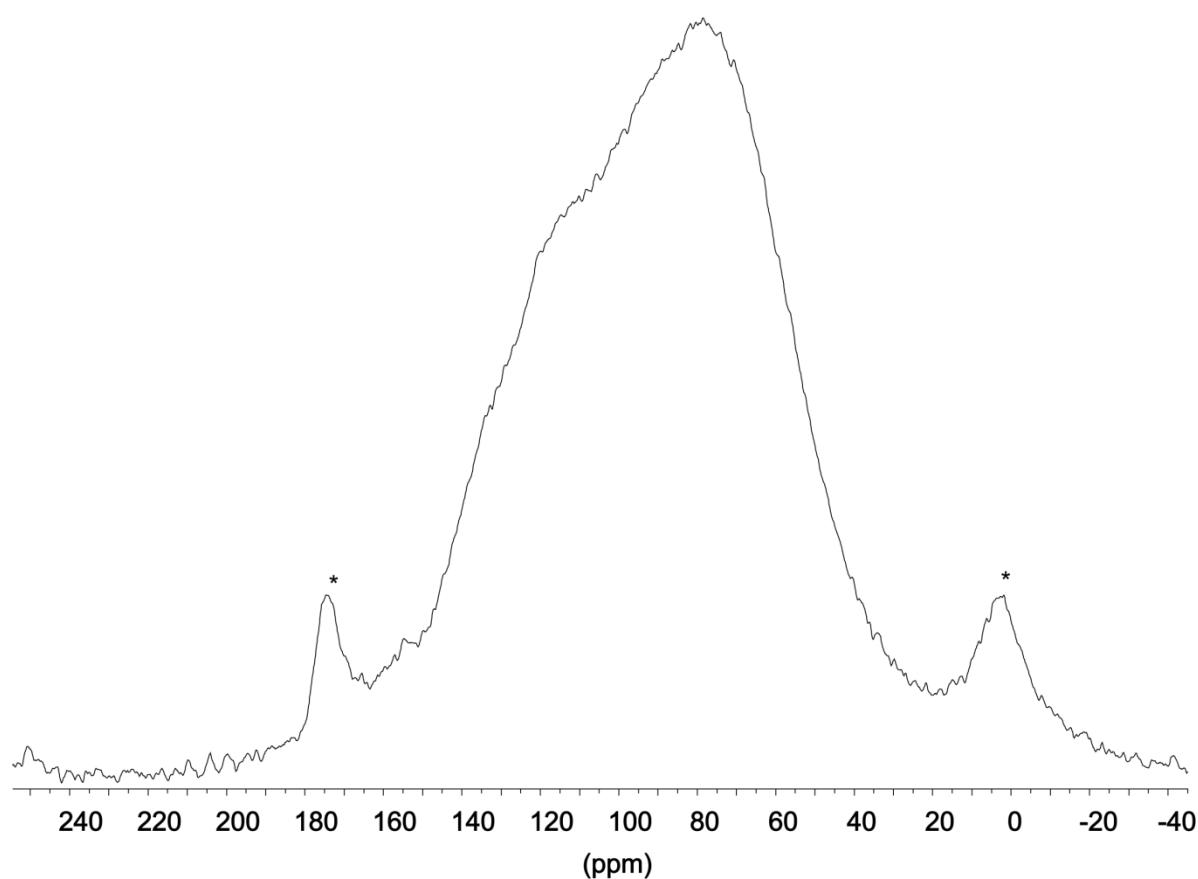
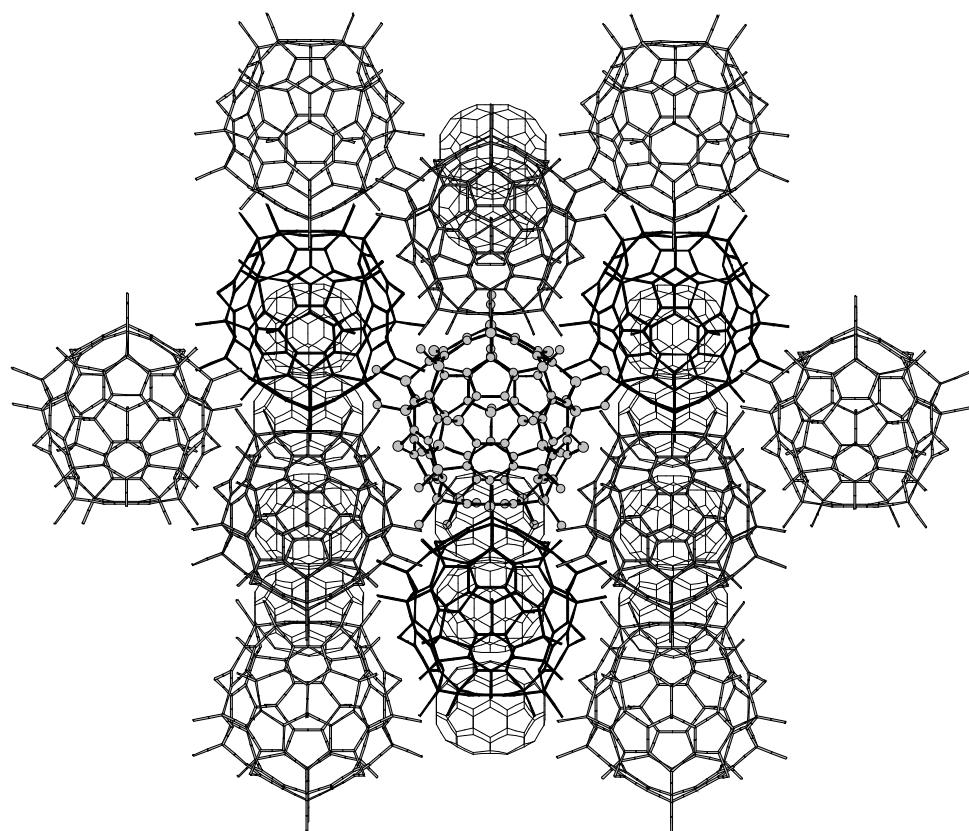
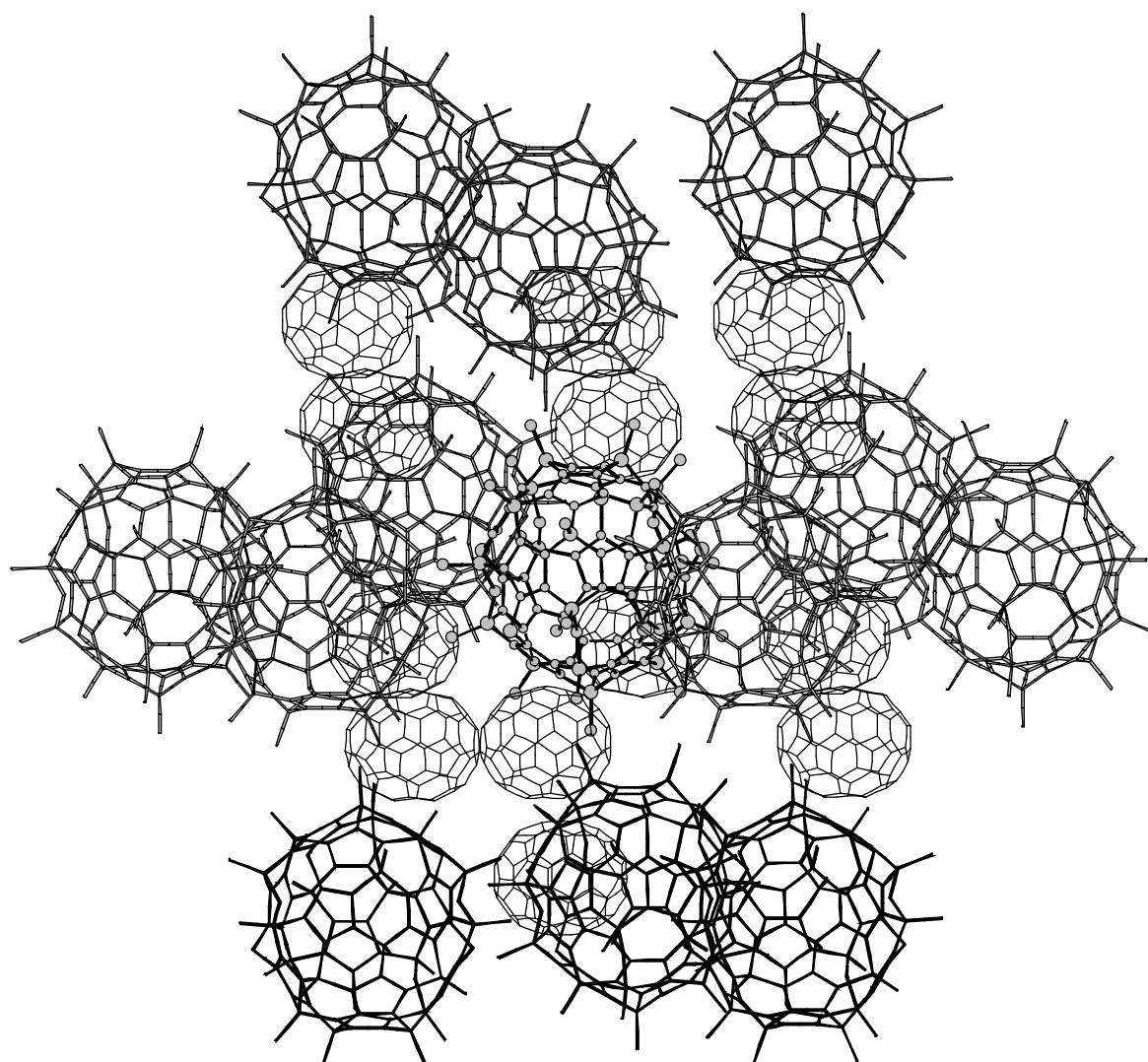


Abbildung A 7:  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **13**. (\* Verunreinigung)



**Abbildung A 8:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die sphärischen Moleküle bilden eine kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung, die C<sub>70</sub>-Moleküle besetzen alle Oktaederlücken.



**Abbildung A 9:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die sphärischen Moleküle bilden eine kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung, die  $C_{70}$ -Moleküle besetzen alle Oktaederlücken.

## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben die im Text verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

Å	Angström [ $1 \cdot 10^{-10}$ m]	
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cp	Cyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
Cp``	1,3-Di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
Cp```	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl	-C <sub>5</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
Et	Ethyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
h	Stunde	
Hz	Hertz	
I	Stromstärke [A]	
IR	Infrarot	
m	milli [ $10^{-3}$ ]	
μ	mikro [ $10^{-6}$ ]	
M	Metall	
Me	Methyl	-CH <sub>3</sub>
Mes	Mesityl	2,4,6-trimethylphenyl
Mes*	Supermesityl	2,4,6-tri- <i>tert</i> -Butylphenyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
ppm	parts per million	
R	Organischer Rest	
rt	Raumtemperatur	
s	Sekunde	
Sdp	Siedepunkt	
THF, thf	Tetrahydrofuran	
U	Spannung [V]	

### 7.3 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit
sept	Septett

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dt“ Dublett von Tripletts.

## 7.4 Indizierung von IR-Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

## 7.5 Verzeichnis der Verbindungen

- 1** [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)]
- 2** [Cp<sup>..</sup>Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>)]
- 3** [Cp<sup>..</sup>Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)]
- 4** [Cp<sup>...</sup>Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)]
- 5** [{Cu( $\mu$ -Cl)}<sub>6</sub>( $\mu_6$ -Cl)Cu(MeCN)<sub>3</sub>{ $\mu$ , $\eta^2$ -(Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>))}<sub>2</sub>{ $\mu$ , $\eta^3$ -(Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>))}]
- 6** [{Cu( $\mu$ -Br)}<sub>6</sub>( $\mu_6$ -Br)Cu(MeCN)<sub>3</sub>{ $\mu$ , $\eta^2$ -(Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>))}<sub>2</sub>{ $\mu$ , $\eta^3$ -(Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>))}]
- 7** [{ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -(Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>))}{Cu( $\mu$ -I)}<sub>2</sub>{Cu( $\mu_3$ -I)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub>
- 8** [[ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -(P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)][ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^3$ : $\eta^3$ -(P<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)]{Cu<sub>7</sub>( $\mu_4$ -Cl)( $\mu_3$ -Cl)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)}{Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Cl)<sub>2</sub>Cl}{Cu( $\mu_2$ -Cl)}]<sub>2</sub>
- 10** [{Cu(CH<sub>3</sub>CN)( $\mu$ -Cl)}{Cu( $\mu_2$ -Cl)}<sub>3</sub>{Cp\*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub>
- 11** [{Cu(CH<sub>3</sub>CN)( $\mu$ -Br)}{Cu( $\mu_2$ -Br)}<sub>3</sub>{Cp\*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub>
- 12** [{Cu( $\mu_3$ -I)}{Cu( $\mu_2$ -I)}<sub>2</sub>{Cp\*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P<sub>5</sub>)}]<sub>n</sub>
- 13** [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuBr}<sub>25</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]
- 14** C<sub>60</sub>@[Cu<sub>26</sub>Cl<sub>26</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>13</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>9</sub>]
- 15** [Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuBr}<sub>25</sub>(MeCN)<sub>10</sub>] • 0.86C<sub>70</sub>
- 16** [{ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -[Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)]}{Cu( $\mu$ -I)}<sub>8</sub>]<sub>n</sub>
- 17** [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuCl}<sub>20</sub>]
- 18** [C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0.5</sub>@[{Cp\*Fe( $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)}<sub>12</sub>{CuBr}<sub>18.8</sub>]

---

<b>19</b>	[CpCr( $\eta^5$ -As <sub>5</sub> )]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>20</sub> ]
<b>20</b>	[CpCr( $\mu$ , $\eta^5$ -As <sub>5</sub> )CrCp]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuBr} <sub>25</sub> (MeCN) <sub>10</sub> ]
<b>21</b>	[Cp <sub>2</sub> Fe]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>20</sub> ]
<b>22</b>	[{ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]}{Cu( $\mu$ -I)}] <sub>n</sub>
<b>24</b>	[CuCl{Cp*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> •nP <sub>4</sub>
<b>25</b>	(P <sub>4</sub> )@[(Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> (CuI) <sub>30.1</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ]
<b>26</b>	[CuCl{Cp*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub> •3/8nAs <sub>4</sub>
<b>27</b>	[{Fe( $\mu$ , $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> tBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }Cu <sub>2</sub> (NPNC <sub>24</sub> H <sub>22</sub> )][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>
<b>28</b>	[{Cp*Fe( $\mu$ , $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )}Cu <sub>2</sub> (NPNC <sub>24</sub> H <sub>22</sub> )][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>
<b>29</b>	[[{ $\mu$ , $\eta^1$ : $\eta^1$ -[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]}{Cu <sub>3</sub> ( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> [Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> )PPh(CH <sub>2</sub> )PPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> }][BF <sub>4</sub> ]] <sub>n</sub>
<b>E</b>	[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]
<b>F</b>	[Fe( $\eta^5$ -P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> tBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
<b>E<sub>r</sub></b>	[Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )]@[{Cp*Fe( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> )} <sub>12</sub> {CuCl} <sub>25</sub> (MeCN) <sub>10</sub> ]
<b>E<sub>o</sub></b>	[CuCl{Cp*Fe( $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub>
<b>E<sub>p</sub></b>	[CuBr{Cp*Fe( $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub>
<b>E<sub>q</sub></b>	[CuI{Cp*Fe( $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -P <sub>5</sub> )}] <sub>n</sub>

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Mathey, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Oxford, **2001**, S. 767 – 769; *Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, New York, **1998**
- [3] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616 – 1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578 – 1604.
- [4] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537 – 3538.
- [5] G. de Lauzon, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, C33 – C36.
- [6] a) E. Niecke, D. Schmidt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *131*, 1659 – 1660; b) L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *131*, 1293 – 1295; c) N. Maigrot, N. Avarvari, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 623 – 625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 590 – 592.
- [7] a) C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 141 – 148; b) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, C37 – C39.
- [8] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1484 – 1485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425 - 1427.
- [9] M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3821 – 3825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3755 – 3758.
- [10] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [11] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1146 – 1148.
- [12] M. Hargittai, P. Schwerdtfeger, B. Réffy, R. Brown, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 327 – 333.
- [13] E. J. Malar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *13*, 2723 - 2732.
- [14] J. Frunzke, M. Lein, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, *21*, 3351 – 3359.
- [15] E. Urnezius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832 – 834.
- [16] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, C37 – C39.

- [17] C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* 1996, 512, 141
- [18] C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, *Polyhedron* **1993**, 12, 1383 – 1390.
- [19] C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C16 – C18.
- [20] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372 – 4386.
- [21] C. S. J. Callaghan, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 1999, 584, 87 -
- [22] C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, *Polyhedron* **1993**, 12, 1383 – 1390.
- [23] S. Deng, C. Schwarzmaier, M. Zabel, J. F. Nixon, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Organometallics* **2009**, 28, 1075 – 1081.
- [24] R. Bartsch, A. Gelessus, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C10 – C14.
- [25] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 71 – 73.
- [26] O. J. Scherer, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, 34, 374 – 381.
- [27] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751 – 762.
- [28] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2049 – 2054.
- [29] M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. wolmershäuser, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1454 – 1456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1321 – 1323.
- [30] M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1142 – 1144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1110 – 1112.
- [31] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1910 – 1916.
- [32] O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 379 – 385.
- [33] a) G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1478 – 1486; b) O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1910 – 1916.
- [34] C. Hofmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 219 – 222.
- [35] S. Deng, C. Schwarzmaier, U. Vogel, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4870 – 4874.
- [36] S. Deng, C. Schwarzmaier, C. Eichhorn, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, M. Zabel, M. Scheer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2008**, 4064 – 4068.

- [37] A. Schindler, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1429 – 1437.
- [38] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808 – 1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737 – 1740.
- [39] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781 – 783.
- [40] M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023 – 4026.
- [41] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490 – 502.
- [42] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818 – 5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689 – 5693.
- [43] C. Callaghan, G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Organometallics* **1999**, *18*, 793 – 795.
- [44] a) M. Baudler, T. Etzbach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 590 – 592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 580 – 582; b) M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288 – 289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 280 – 281.
- [45] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3143 – 3153.
- [46] a) R. Réau, P. Dyer, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, Oxford, **2008**; b) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681 – 4727.
- [47] a) M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228 - 231; b) F. Leca, M. Sauthier, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3785 – 3795.
- [48] B. Nohra, E. Rodriguez-Sanz, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3391 – 3403.
- [49] S. Welsch, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8592 – 8594.
- [50] S. Welsch, C. Lescop, R. Réau, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2009**, 2683 – 2686.
- [51] J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865 – 6876.
- [52] S. Welsch, B. Nohra, E. V. Peresypkina, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4685 – 4703.
- [53] S. Deng, Dissertation, **2007**, Universität Regensburg.
- [54] A. Schindler, Diplomarbeit, **2006**, Universität Regensburg.

- [55] a) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, A. A. Marchione, L. A. Howe, F. Davidson, C. N. McEwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2386 – 2390; b) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, A. A. Marchione, L. A. Howe, F. Davidson, C. N. McEwen, *Organometallics* **2008**, 27, 5118 – 5121.
- [56] a) R. Streubel, *Angew. Chem.. Int. Ed.* 1988, 34, 436; b) L. Weber, *Adv. Organomet. Chem.* 1997, 41, 1; c) A. Mack, M. Regitz, in *Carbocyclic and Heterocyclic Cage Compounds and Their Building Blocks*, ed. K. K. Laali, J. A. I. Press, Stanford, CT, 1999, 199; d) J. F. Nixon in *Carbocyclic and Heterocyclic Cage Compounds and Their Building Blocks*, ed. K. K. Laali, J. A. I. Press, Stanford, CT, 1999, 257.
- [57] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, C37-C39.
- [58] "dmfit program" : D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J-O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra.", *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40, 70-76.
- [59] M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2092 – 2107.
- [60] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 458 – 462.
- [61] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4>
- [62] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885 – 3896.
- [63] a) A. N. M. M. Rahman, R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 175 – 182; b) S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4508 – 4509.
- [64] W. A. Scrivens, J. M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1207 – 1209.
- [65] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass, A. M. Muisce, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 518 – 520.
- [66] D. V. S. Muthu, M. N. Shashikala, A. K. Sood, R. Seshadri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 146 – 151.
- [67] a) D. R. Lawson, D. L. Feldheim, C. A. Foss, P. K. Dorhout, M. Elliot, C. R. Martin, B. Parkinson, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, L68 –L71; b) F. Song, L. Echegoyen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5844 – 5850.
- [68] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, **2005**.
- [69] R. Tycko, G. Dabbagh, G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, R. M. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 7554 – 7564.

- [70] a) C. Viñas, G. Barbera, J. M. Oliva, F. Teixidor, A. J. Welch, G. M. Rosair, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6555 – 6562; b) R. K. Harris, J. Bowles, I. R. Stephenson, E. H. Wong, *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, *44*, 273 - 276.
- [71] O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C11 – C14.
- [72] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [73] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [74] a) P.A.M. Dirac, *Proc. Royal Soc.* **1929**, *123*, 714; b) J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; e) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; f) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [75] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [76] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [77] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136.
- [78] *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
- [79] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697 – 1699.
- [80] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phos. Sulf.* **1987**, *30*, 507 – 510.
- [81] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman. Spec.* **1981**, *11*, 346 – 348.
- [82] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235 – 1240.
- [83] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 259 – 264.
- [84] M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703 – 3711.
- [85] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, S. J. Heyes, M. J. Rosseinsky, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1367 – 1368.
- [86] a) I. de los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3910 – 3912; b) T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916 – 5919.

- [87] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phos. Sulf.* **1987**, *30*, 507 – 510.
- [88] N. J. Brasington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman. Spec.* **1981**, *11*, 346 – 348.
- [89] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235 – 1240.
- [90] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, **1995**.
- [91] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699 – 709.
- [92] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64 – 71.
- [93] H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233 – 16243.
- [94] A. J. Bradley, *Phil. Mag.* **1924**, *47*, 657; S. V. Olshausen, *Zeits. f. Krist.* **1935**, *61*, 463.
- [95] a) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069 – 4072; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398 – 2401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2301 – 2303; c) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Commun.* **2003**, 1136 – 1137; d) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 728 – 736; e) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Dalton Trans.* **2004**, 959 – 966.
- [96] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 4. Auflage*, **2003**.
- [97] a) A.J. Blake, D.E. Hibbs, P. Hubberstey, C.E. Russel, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3583; b) Q. Wang, A.C. Marr, A.J. Blake, C. Wilson, M. Schroder, *Chem. Commun.* **2003**, 2776; c) C.W. Liu, B-J. Liaw, L.S. Liou; J-C. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, 1983; d) B-J. Liaw, T.S. Lobana, Y-W. Lin, J-C. Wang, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9921; e) C.E. Anson, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2402; f) J. Doyle, H. Tran, M. Baldoni-Olivencia, M. Karabulut, P.E. Hoggard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7029.
- [98] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, 3. Auflage, Vol. 3*, **1981**.
- [99] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>.
- [100] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hart, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179-187.
- [101] a) C. Oliver, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993; b) G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, *462*, 113; c) H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, in H. H. Karsch, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, *3*, 59.

- [102] M. Scheer, J. Wachter, *Präparative Metallorganische Chemie Für Fortgeschrittene*, **2008**.
- [103] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *8*, 3773.
- [104] G. Fritz, W. Hölderich, *ZAAC* **1976**, *422*, 104.
- [105] A. Altomare, G. Cascarano, C. giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343 – 350.
- [106] G. Sheldrick, „*SHELXS-97 – A Program for the Solution of Crystal Structures*“ **1986**.
- [107] G. Sheldrick, „*SHELXL-97 – A Program for the Refinement of Crystal Structures*“, Göttingen **1997**.
- [108] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *24A*, 321.
- [109] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *43*, 49.
- [110] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *81*, 154.
- [111] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
- [112] D. Pham, J. Ceron-Bertran, M. M. Olmstead, M. Mascal, A. L. Balch, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 75.

## Danken möchte ich an dieser Stelle

- Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer für die sehr interessante Aufgabenstellung und die jederzeit gute Unterstützung dieser Arbeit
- Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft in allen Bereichen
- Christian Kuntz und Gábor Balázs für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit
- Claudia Heindl für ihr engagiertes Mitwirken an den präparativen Arbeiten
- Herrn Dr. Burgemeister, Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Dr. Zabel und Sabine Stempfhuber aus der kristallographischen Abteilung der Uni Regensburg, Dr. Sasha Virovets und Dr. Zhenia Peresypkina von der Universität Novosibirsk sowie Michael Bodensteiner und Stefan Welsch aus unserer Arbeitsgruppe für die Röntgenstrukturanalysen
- Dr. Christian Gröger für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren
- Dr. Marek Sierka und Dr. Gábor Balázs für die quantenchemischen Rechnungen
- Prof. Dr. Rainer Winter sowie Michael Linseis für die elektrochemischen Messungen
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Besonderer Dank gilt den Glasbläsern für die stets schnelle Reparatur meiner Stock-Apparatur in Notfällen und meines Glasbruchs
- Den Mitarbeitern Karin Kilgert, Thomas Schottenhamer, Barbara Treitinger, Petra Lugauer, Walter Meier, Manfred Muschiol, Naziha Muschiol und Elisabeth Ederer
- Herrn Dr. Joachim Wachter und seiner Arbeitsgruppe Patrick Schwarz, Michael Pronold und Andreas Biegerl
- Meinen Labormitbewohnerinnen Thomsi, Sabine und Claudia für die gute Arbeitsatmosphäre und die Rücksichtnahme bei musikalischen Differenzen
- Den Computer Administratoren Hannes, Bodi und Wurzel
- Der „Karlsruhern“ sowie den Ehemaligen des AK Scheer: Christian, Kalle, Gábor, Laurence, Ulf, Ari, Kathrin, Conny, Hut, Roger, Brian, Shining für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis und den außeruniversitären Unternehmungen
- Der derzeitigen Besetzung des AK Scheer: Thomsi, Sabine, Claudia, Michael, Patrick, Oime, Michael, Stubi, Wurzel, Bianca, Bodi, Mikael, Welschi, Elena, Miriam, Mia, Susanne, Christian, Christoph, Fabi, Hannes, Biegi (nach Laborräumen geordnet) für die schöne Zeit an der Uni
- Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit
- Christian für die Unterstützung, Geduld und Liebe.