

Pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone

Synthese und Koordinationschemie

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Imke Scheppelmann
aus
Hameln

Bielefeld 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling

2. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 6.12.2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1999 bis Oktober 2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Zunächst möchte ich meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. U. Siemeling, herzlich für das interessante Thema, die zahlreichen Anregungen und die vorbehaltlose Unterstützung in ideeller und finanzieller Hinsicht danken. Die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Themas gelassen hat, war ein großer Ansporn.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Siemeling in Kassel und Prof. Jutzi in Bielefeld danke ich für die gute Zusammenarbeit und das sehr angenehme Arbeitsklima. Besonders herzlich bedanke ich mich bei denjenigen, die direkt mit zu dieser Arbeit beigetragen haben: Peter Mester für die Messung der NMR-Spektren, Beate Neumann, Anja Stammler und Dr. Hans-Georg Stammler für die Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen. Helga Niermann und Cornelia Weigelt sei besonders für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Probleme gedankt. An dieser Stelle besonders erwähnen möchte ich auch meine Laborkollegen Jens Vor der Brüggen und Timo Hagemeister.

Für die Unterstützung bei der Auswertung von UV-Spektren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Knoche und Herrn J. Kleimann. Ich danke ferner Frau Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. M. Letzel für die Aufnahme von Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. J. Heinze und Frau O. Thorwarth von der Universität Freiburg bin ich für die Zusammenarbeit bei den cyclovoltammetrischen Messungen zu großem Dank verpflichtet. Dr. D. Kuck danke ich für seine Diskussionsbereitschaft bei der Aufklärung organischer Reaktionsmechanismen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und Alexander, die mit ihrer Unterstützung und viel Geduld sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
-------------------	----------

Kapitel 1	4
<i>Synthese pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone</i>	
Einleitung	4
Bisheriger Kenntnisstand	5
<i>Zur Reaktivität von Cyclopentadienonen</i>	5
<i>Synthese von Cyclopentadienonen</i>	8
<i>Heterocyclisch funktionalisierte Cyclopentadienone</i>	13
Ergebnisse und Diskussion	14
<i>Zur Synthese von Pyridilen</i>	15
<i>Synthese der Cyclopentadienone</i>	18
<i>Fazit</i>	28
Experimenteller Teil	29
Literatur	35

Kapitel 2	37
<i>Koordinationschemie pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone I: Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe</i>	
Einleitung	37
Bisheriger Kenntnisstand	37
<i>Synthese von Sandwichverbindungen mit Cyclopentadienonen</i>	37
<i>Reaktivität von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen</i>	43
Ergebnisse und Diskussion	46
<i>Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe</i>	46
<i>Synthese von Cobaltoceniumverbindungen</i>	60
<i>Fazit</i>	64
Experimenteller Teil	64
Literatur und Bemerkungen	71

Kapitel 3 **73*****Koordinationschemie pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone II:
Koordinationschemie der Pyridylfunktionen***

Einleitung	73
Bisheriger Kenntnisstand	74
Ergebnisse und Diskussion	78
<i>Koordinationschemie von 1</i>	78
<i>Koordinationschemie von 11</i>	86
<i>Koordinationschemie von Cobaltoceniumsalzen</i>	90
<i>Koordinationschemie von 2</i>	96
<i>Fazit</i>	101
Experimenteller Teil	102
Literatur	109

Kapitel 4 **110*****Pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone als Redoxsensoren***

Einleitung	110
Bisheriger Kenntnisstand	111
<i>Das Prinzip eines Redoxschalters/Redoxsensors</i>	111
<i>Beispiele für Redoxsensoren</i>	114
Ergebnisse und Diskussion	117
<i>Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Cyclopentadienonen und ihren Koordinationsverbindungen</i>	117
<i>Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Cyclopentadienon-Cobalt- Komplexen und ihren Koordinationsverbindungen</i>	121
<i>Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels</i>	
<i>UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie</i>	126
<i>Fazit</i>	135
Experimenteller Teil	136
Literatur und Bemerkungen	137

Zusammenfassung und Ausblick	139
-------------------------------------	------------

Anhang	149
---------------	------------

<i>Herleitung der Formel zur Anpassung einer UV-Vis-Titration und zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten</i>	149
<i>Kristallstrukturdaten</i>	151

Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung	HOMO	Highest occupied
ber.	berechnet		molecular orbital
br.	breit	IR	Infrarot
bzw.	beziehungsweise	LUMO	Lowest occupied
c	Konzentration		molecular orbital
Cp	Cyclopentadienyl	M	Metall/Molar
Cp*	1,2,3,4,5-Penta-	Me	Methyl
	methylcyclopentadienyl	MeCN	Acetonitril
CV	Cyclovoltammetrie	MS	Massenspektrometrie
DHB	1,3-Dihydroxybenzoe-	N _A	Avogadrosche Konstante
	säure	NMR	Kernmagnetische
DMSO	Dimethylsulfoxid		Resonanzspektroskopie
e	Elementarladung	nA/μA	Nanoampere/Mikro-
ε ₀	Dielektrizitätskonstante		ampere
	des Vakuums	Ph	Phenyl
ε	Dielektrizitätszahl	Py	Pyridyl
E _{1/2}	Halbstufenpotential	R	Gaskonstante
E ⁰	Standardpotential	RE	Referenzelektrode
et al.	et altera	RT	Raumtemperatur
Et ₂ O	Diethylether	SWV	Square-Wave-
EtOH	Ethanol		Voltammetrie
F	Faradaykonstante	T	Temperatur
Fc	Ferrocen(yl)	TBAPF	Tetra-n-butylammonium-
Fc ⁺	Ferrocenium		hexafluorophosphat
gef.	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
h	Stunde(n)	V/mV	Volt/Millivolt
		vs.	versus

Einleitung

Die Faszination der Metallorganischen Chemie beruht insbesondere auf ihrer immensen Vielfalt. Eine große Zahl von Metallen ist mit einer noch größeren Zahl von Liganden innerhalb weiter Grenzen kombinierbar.

Trotz dieser Vielfalt zeigt sich, daß sich von den vielen Liganden, die dem Metallorganiker zur Verfügung stehen, einige im Laufe der Zeit nahezu unentbehrlich gemacht haben. Hierzu gehören insbesondere die Cyclopentadienyl-Liganden, die sich durch ihre Flexibilität und Anpassungsfähigkeit auszeichnen.

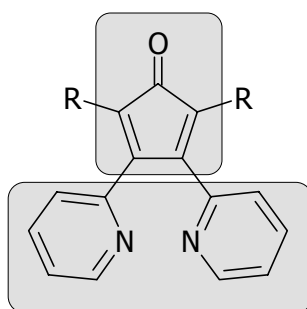
So sind Cyclopentadienyl-Liganden in der Lage, mit nahezu jedem Element des Periodensystems Verbindungen einzugehen, da sie ihren Bindungsmodus je nach elektronischem Bedarf des Bindungspartners zwischen η^1 und η^5 anpassen können. Zusätzlich lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Liganden leicht durch die Wahl der organischen Substituenten am Fünfring steuern. So verwundert es nicht, daß nach einer Schätzung von 1991 mehr als 80% der metallorganischen Verbindungen das Cyclopentadienyl-Fragment enthielten.^[1]

Eine erfolgreiche Weiterentwicklung in der Chemie der Cyclopentadienyl-Verbindungen ist die Funktionalisierung dieser Verbindungsklasse durch Anbindung von Donorgruppen an den Fünfring: Ein Ligand wird mit einem anderen funktionalisiert. Die heute bekannten donorfunktionalisierten Cyclopentadienyl-Verbindungen umfassen praktisch alle denkbaren Systeme, angefangen von Alkenyl- oder Aminogruppen bis zu Phosphanyl- und (Thio-)etherfunktionen.^[2] Das Zusammenspiel zweier verschiedener Liganden in diesen Verbindungen eröffnet ganz neue Perspektiven in der Metallorganischen Chemie. Durch eine Koordination der Donorgruppe an ein am Cyclopentadienyl-Liganden gebundenes Metallatom können interessante Effekte beobachtet werden, die vielfältig nutzbar sind (beispielsweise in der Katalyse oder für MOCVD-Anwendungen).

Strukturell den donorfunktionalisierten Cyclopentadienen verwandt sind die Cyclopentadienone, die ebenfalls über ein Fünfring-Kohlenstoffgerüst verfügen und deren Carbonylsauerstoff durchaus als Donorfunktion agieren kann.^[3] Diese Donorfunktion ist durch ihre direkte Anbindung an den Fünfring naturgemäß auf intermolekulare Wechselwirkungen beschränkt. Cyclopentadienone lassen sich leicht mit weiteren Donorfunktionen ausstatten. Hier ist als markanter Unterschied zu den Cyclopenta-

dienyl-Liganden (bzw. den diesen zugrunde liegenden Cyclopentadienen) die leichte Realisierbarkeit einer 1,2-Disubstitution hervorzuheben.

Trotz ihrer vergleichsweise guten präparativen Zugänglichkeit haben donorfunktionalisierte Cyclopentadienone bislang wenig Beachtung gefunden. Dies gilt insbesondere für ihre Koordinationschemie. Literaturbekannt sind z. B. etliche pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone, die in idealer Weise die Nähe zweier unterschiedlicher, wohlbekannter Ligandensysteme verkörpern, deren Komplexchemie jedoch völlig unerforscht ist.



*Kombination von zwei Ligandsystemen
in pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen*

Insgesamt kann man feststellen, dass im Unterschied zu Cyclopentadienyl-Liganden über die Koordinationschemie der Cyclopentadienone nicht viel bekannt ist außer ihrer Fähigkeit, als 4π -Dien-Ligand zu fungieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Koordinationschemie von pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen zu erschließen. Neben präparativen und strukturchemischen Aspekten soll dabei auch die Elektrochemie berücksichtigt werden. Cyclopentadienone sind nämlich redoxaktive Verbindungen.

Literatur

- [1] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
- [2] z.B.: a) U. Siemeling, *Chem.Rev.* **2000**, *100*, 1495.
b) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527.
c) M.I. Bruce, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 949.
d) D.W. Macomber, W.P. Hart, M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*,1.
- [3] z.B.: R.L. Beddoes, E.S. Cook, M.J. Morris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1810.

Kapitel 1

Synthese pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone

Einleitung

Die Cyclopentadienone sind eine seit gut 80 Jahren bekannte Klasse der ungesättigten cyclischen Ketone, deren ungewöhnliche Chemie sowohl Organikern als auch Metallorganikern und Theoretikern immer wieder Anlaß zu Untersuchungen gab.

Aus Sicht der Organischen Chemie sind Cyclopentadienone wichtige Synthesebausteine, die in der Naturstoffsynthese oder auch bei der Darstellung gespannter Verbindungen, wie z. B. Tetrahedranen, genutzt werden.^[1]

Die hierbei beobachteten Eigenschaften der Cyclopentadienone, wie die leichte Dimerisierung der gering substituierten Vertreter und ihre auffallende Farbigkeit, waren immer wieder ein Grund, sich auch aus molekültheoretischer Sicht dieser Verbindungsklasse zu widmen. Dabei stand ein tieferes Verständnis für die Reaktivität dieser Verbindungen im Vordergrund.

In jüngerer Zeit hat die Metallorganische Chemie die Cyclopentadienone für sich entdeckt. Neben einer neuartigen Chemie dieser Verbindungsklasse als 4π -Dien-Liganden sind so auch neue synthetische Zugänge zu ihnen eröffnet worden.

Im Folgenden sollen zunächst die allgemeine Reaktivität und die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse beleuchtet werden. Danach wird ein Überblick über die wichtigsten Synthesestrategien gegeben, bei denen das Hauptaugenmerk auf Cyclopentadienonen liegt, die in ihren Substituenten Heteroatome tragen. Abschließend werden die wenigen Beispiele für heterocyclisch funktionalisierte Cyclopentadienone vorgestellt.

Bisheriger Kenntnisstand

Zur Reaktivität von Cyclopentadienonen

Das erste und wohl auch am besten bekannte Beispiel eines monomeren Cyclopentadienons, das Tetracyclon (2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon), wurde 1925 von Löwenbein und Ulich veröffentlicht.^[2] An dieser Verbindung ist neben ihrer Stabilität besonders die tiefrote Farbe bemerkenswert.

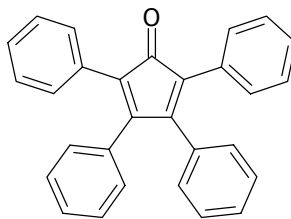


Abb. 1.1: Tetracyclon, das erste Beispiel für ein monomeres Cyclopentadienon.

Neben der Synthese weiterer sperrig substituierter Cyclopentadienone begann die Suche nach der Stammverbindung, dem unfunktionalisierten Cyclopentadienon C_5H_4O . Hierbei musste festgestellt werden, dass die geringer substituierten Cyclopentadienone keineswegs über eine vergleichbare Stabilität wie das Tetracyclon verfügen, sondern ganz im Gegenteil nur sehr schwer als Monomere isolierbar sind. Trotz einer Vielzahl von potentiellen Vorstufen wie Benzochinonen oder substituierten Cyclopentenonen gelang es zunächst nur, Cyclopentadienon als Diels-Alder-Addukt mit sich selbst oder mit Cyclopentadien zu isolieren.^[3]

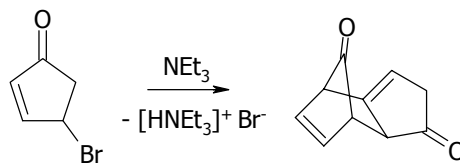


Abb. 1.2: Darstellung des Cyclopentadienon-Dimers.

Erst Anfang der Sechziger Jahre gelang es verschiedenen Arbeitsgruppen, Cyclopentadienon photochemisch oder thermisch darzustellen und in einer Matrix zu isolieren.^[4]

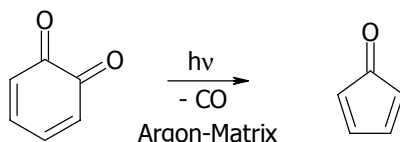


Abb. 1.3: Darstellung von Cyclopentadienon in der Argon-Matrix.

Nähere Untersuchungen dieser Verbindungsklasse führten zu unerwarteten und zunächst schwer erklärbaren Befunden. So ist die schon beim Tetracyclon angesprochene Farbigkeit eine allgemeine Eigenschaft der Cyclopentadienone, denn selbst die unfunktionalisierte Stammverbindung ist gelb.

Neben der hohen Reaktivität in Diels-Alder-Reaktionen handelt es sich bei Cyclopentadienonen zudem um unerwartet leicht elektrochemisch reduzierbare Verbindungen.^[5] Diese leichte Reduzierbarkeit zeigt sich nicht nur in elektrochemischen Experimenten, sondern auch in der Bildung von Ketylradikalen bei Umsetzung mit Alkalimetallen.^[6] Auf der anderen Seite ist jedoch die Carbonylreaktivität von Cyclopentadienonen deutlich geringer als bei verwandten Verbindungen. So lassen sich Cyclopentadienone in der Regel nicht zu Cyclopentadienen oder Hydroxycyclopentadienen durch Reduktion der Carbonylgruppe umsetzen, sondern liefern Cyclopentenone.^{[5],[7]}

All diese Befunde gaben Anlass, sich mit dieser Verbindungsklasse genauer auseinanderzusetzen und Gründe für die ungewöhnlichen Eigenschaften zu finden. Ein viel diskutierter Erklärungsansatz geht von den in Abb. 1.4 gezeigten kanonischen Formen des Cyclopentadienons aus.^[8]

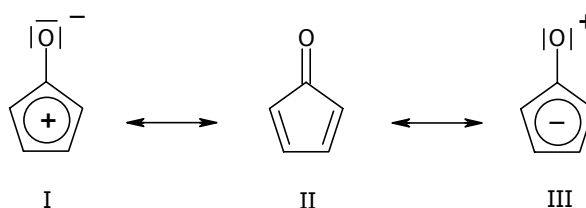


Abb. 1.4: Grenzstrukturen für Cyclopentadienon.

Hierbei führt Grenzstruktur I zu einer antiaromatischen Destabilisierung des Ringes, da es sich um ein 4π -System handelt. Im Gegensatz dazu bildet sich in Grenzstruktur III unter Umpolung der Carbonylfunktion ein aromatisches 6π -System aus. Beide Grenzstrukturen sollten durch die Delokalisierung zu einer leichteren Reduzierbarkeit des Cyclopentadienons führen als bei einem System mit lokalisierten Bindungen. Zudem würde die Beteiligung von umgepolten Grenzstrukturen wie III auch die geringere Reaktivität der Carbonylfunktion erklären. Im Einklang damit steht ein Vergleich der

Elektronendichteverteilung im Cyclopentadienon mit seinem gesättigten Analogon, dem Cyclopentanon (s. Abb. 1.5).^[9] Hier fällt eine Abnahme der Elektronendichte am Carbonylsauerstoff wie auch der positiven Teilladung am Carbonylkohlenstoff ins Auge. Diese Befunde scheinen also eine Beteiligung der oben beschriebenen Grenzstruktur III zu unterstützen.

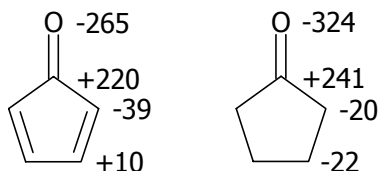


Abb. 1.5: Elektronendichteverteilung
in Cyclopentadienon und Cyclopentanon (in $10^{-3} e$).

Bei genauer Betrachtung der gezeigten Grenzstrukturen sollten diese jedoch aufgrund der Bildung eines aromatischen Systems eine Aufhebung der Bindungsalternanz im Fünfring zur Folge haben. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Bei Vergleich der bislang bekannten Festkörperstrukturen stellt man lokalisierte Doppelbindungen mit zu erwartenden Bindungslängen fest. Offensichtlich spielen diese mesomeren Grenzstrukturen in der Realität -wenn überhaupt- nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Einen anderen, weniger intuitiven Erklärungsansatz liefert die Betrachtung des MO-Schemas von Cyclopentadienon.^[10] Entscheidend ist hierbei, dass sich Cyclopentadienon durch einen sehr geringen HOMO-LUMO-Abstand mit einem niedrig liegenden LUMO auszeichnet.

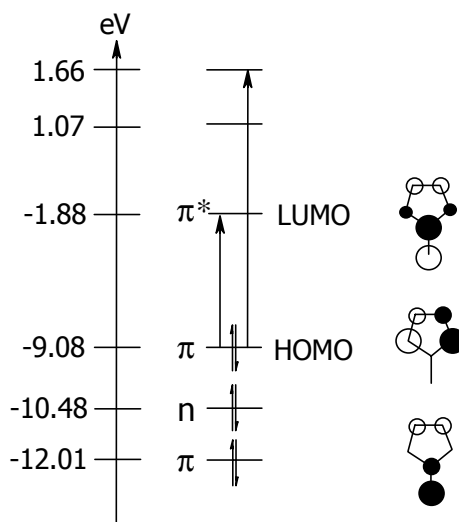


Abb. 1.6: MO-Schema von Cyclopentadienon.

Mit Hilfe des MO-Schemas in Abb. 1.6 lassen sich die Eigenschaften der Cyclopentadienone gut beschreiben. So ist die schon angesprochene intensive Farbigkeit dieser Verbindungsklasse auf die π - π^* -Übergänge zurückzuführen. Den Absorptionsspektren dieser Verbindungsklasse sind dementsprechend zwei Banden im UV-Vis-Bereich von $\lambda = 340$ - 450 nm und 190 - 220 nm gemeinsam.^[4]

Die niedrige Energie des LUMOs kommt durch die starke Delokalisation des Orbitals zustande und liefert die Erklärung für die hohe Reaktivität der Cyclopentadienone in elektrocyclischen Reaktionen einerseits und die leichte Reduzierbarkeit andererseits. Das HOMO wird stark vom induktiven Effekt der Carbonylgruppe beeinflusst. Erkennen lässt sich dieser auch an der schematischen Darstellung der Wellenfunktionen, bei der die Carbonylgruppe genau in der Knotenebene des HOMOs liegt.

Es lässt sich also sagen, dass die Chemie des Cyclopentadienons und seiner Derivate von ihrem geringen HOMO-LUMO-Abstand und dem energetisch sehr niedrig liegenden und stark delokalisierten LUMO bestimmt wird. Weder einer antiaromatischen Grenzstruktur noch einer umgepolten Carbonylfunktion kommt im Grundzustand Bedeutung zu.

Synthese von Cyclopentadienonen

Synthetisch sind Cyclopentadienone mittlerweile auf den verschiedensten Wegen zugänglich. In der organischen Synthese macht man sich besonders bei den gering substituierten Vertretern gern labile Synthone zunutze, die photochemisch oder thermisch Cyclopentadienone freisetzen.^[4] Ein Beispiel hierfür ist das in Abb. 1.7 gezeigte Maleinsäureanhydrid-Derivat.^[11]

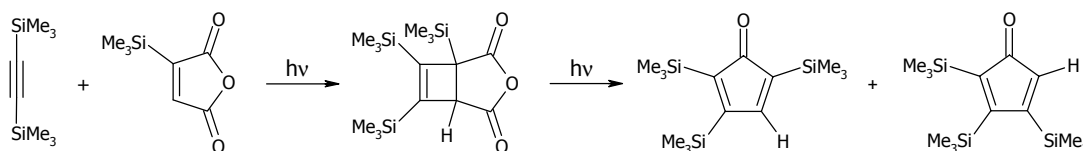


Abb. 1.7: Ein Maleinsäureanhydrid-Derivat als Synthone für Cyclopentadienone.

Als stabile Vorstufe auch für unsubstituiertes Cyclopentadienon wird häufig auf 3-Bromcyclopentenon zurückgegriffen, das mit Basen unter Bromwasserstoffabspaltung zum Cyclopentadienon reagiert (s. Abb. 1.8).^[12]

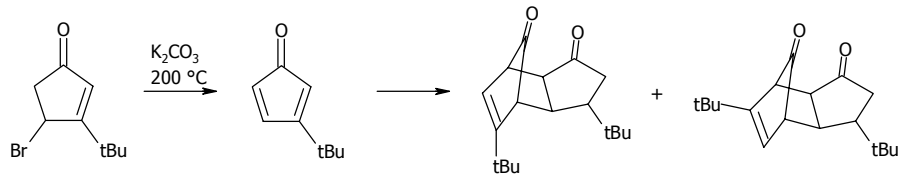


Abb. 1.8: Ein 3-Bromcyclopentenon als Synthone für ein Cyclopentadienon.

Zur Darstellung von aminofunktionalisierten Cyclopentadienonen setzen Eicher und Urban Cyclopropanone mit Inaminen um und erhalten so in einer [2+2]-Cycloaddition die entsprechenden Aminocyclopentadienone.^[13]

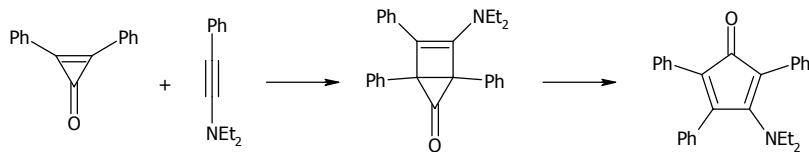


Abb. 1.9: Synthese von Aminocyclopentadienonen mit Cyclopropanonen.

Einen neuartigen Weg stellt die Umsetzung von 1,4-Dilithio-1,3-dienen mit Kohlendioxid dar. Auf diese Weise läßt sich eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Cyclopentadienone darstellen und das Substitutionsmuster sehr elegant steuern.^[14]

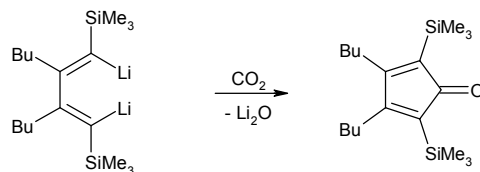


Abb. 1.10: 1,4-Dilithio-1,3-diene als Synthone für Cyclopentadienone.

Die jedoch wohl mit Abstand etablierteste und auch älteste bekannte organische Synthesemethode, die insbesondere Anwendung bei den phenyl- und heteroaromatisch substituierten Cyclopentadienonen findet, ist die Kondensation eines 1,2-Diketons mit einem 1,3-funktionalisierten Propanon.^[15] Das dabei zunächst entstehende Kondensationsprodukt muss anschließend dehydratisiert werden.

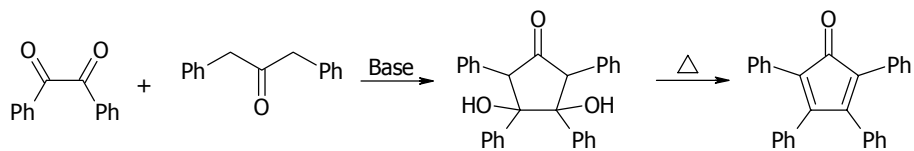


Abb. 1.11: Kondensation und Dehydratisierung zur Darstellung von Cyclopentadienonen.

Die Kondensation wird basisch katalysiert und je nach Reaktionsführung erhält man als Produkt das in Abb. 1.11 gezeigte Cyclopentadiolon oder schon teilweise dehydratisierte Cyclopentenolone. Diese Zwischenstufen werden im allgemeinen thermisch oder in der Gegenwart von Kieselgel zum Cyclopentadienon dehydratisiert.^[16] Eine andere elegante Methode zur Dehydratisierung von Cyclopentadiolonen konnte im Rahmen einer früheren Diplomarbeit^[7] mittels Übertragung einer entsprechenden Reaktion von Cyclopentadiolen^[17] entwickelt werden. Hierbei wird die Wasserabspaltung durch Umsetzung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erzielt. Durch die geringere thermische Belastung der Verbindungen handelt es sich dabei um eine milde Alternative.

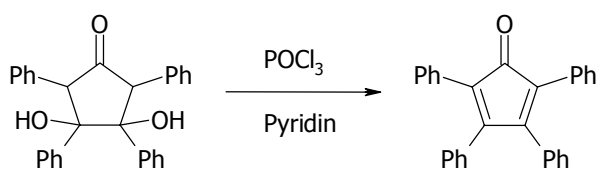


Abb. 1.12: Dehydratisierung von Cyclopentadiolonen mit Phosphoroxychlorid.

Neben diesen rein organischen Methoden hat sich mittlerweile auch die [2+2+1]-Cycloaddition an Metallcarbonylen, insbesondere an Eisen- oder Cobaltcarbonylen, zu einer synthetischen Alternative entwickelt. Dieser Reaktion, die ähnlich der Pauson-Khand-Reaktion zur Darstellung von Cyclopentenonen^[18] verläuft, muss jedoch stets noch ein Entmetallierungsschritt folgen. Der Mechanismus dieser Cyclisierung an Cyclopentadienyl-Cobaltdicarbonyl wird wie folgt postuliert:^[19]

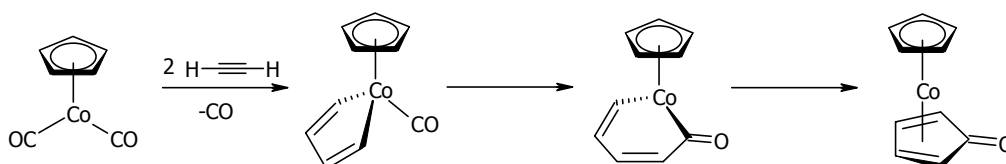


Abb. 1.13: Mechanismus der Cyclotrimerisierung an $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

Nach Anlagerung des Acetylens erfolgt die Bildung eines Metallazyklus, welcher schließlich unter Einbindung eines Moleküls Kohlenmonoxid zum Cyclopentadienon isomerisiert.

Aus diesem Mechanismus lässt sich ableiten, dass Cyclopentadienone nicht die einzigen Produkte dieser Reaktion sind. Wird in den Metallazyklus kein Kohlenmonoxid eingebaut und bildet sich eine π -Bindungssituation aus, so erhält man die analogen Cyclobutadien-Komplexe. Entsprechend kann sich in diesem Zwischenprodukt auch ein

drittes Molekül Acetylen an den Komplex anlagern, so dass als Konsequenz ein Benzol-derivat entsteht.

Ein erstes Beispiel für diese Reaktionssequenz wurde von Vollhardt et al. zur Synthese bicyclischer Systeme veröffentlicht.^[20] Hierbei wird zur oxidativen Dekomplexierung Ammoniumcennitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ verwendet.

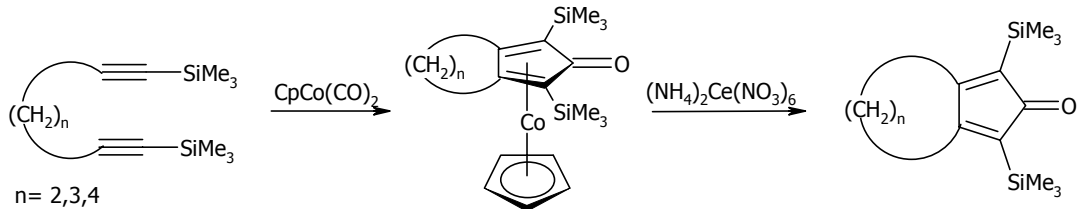


Abb. 1.14: Synthese von bicyclischen Cyclopentadienonen nach Vollhardt et al.

Analog kann man auch zu bicyclischen aminofunktionalisierten Cyclopentadienonen gelangen. Ähnlich wie schon bei der oben erwähnten Synthese zur Darstellung von Aminocyclopentadienonen (s. Abb. 1.9) werden auch hier Inamine verwendet, diese beispielsweise mit Eisenpentacarbonyl cyclisiert und der Ligand mit Trimethylamin-*N*-oxid freigesetzt.^[21]

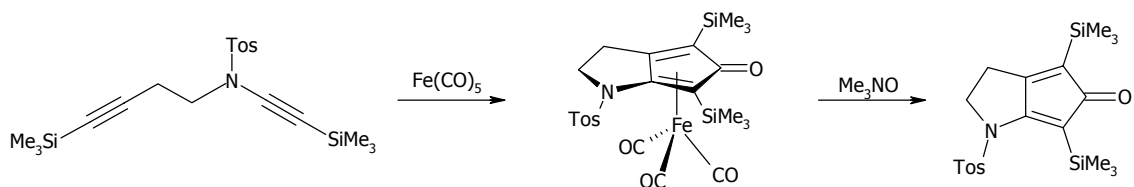


Abb. 1.15: Synthese bicyclischer Aminocyclopentadienone.

Knölker et al. konnten 1999 zeigen, dass die Entmetallierung auch durch einfaches Rühren an Luft herbeigeführt werden kann und dabei hochselektiv verläuft. Dazu werden Tricarbonyl(cyclopentadienon)eisen-Komplexe analog der Hieber-Reaktion mit NaOH umgesetzt. Die Reaktion mit Phosphorsäure und anschließend mit Iodpentan liefert Cyclopentadienyl-Komplexe, aus denen durch Luft die entsprechenden Cyclopentadienone freigesetzt werden können.^[22] (s. Abb. 1.16)

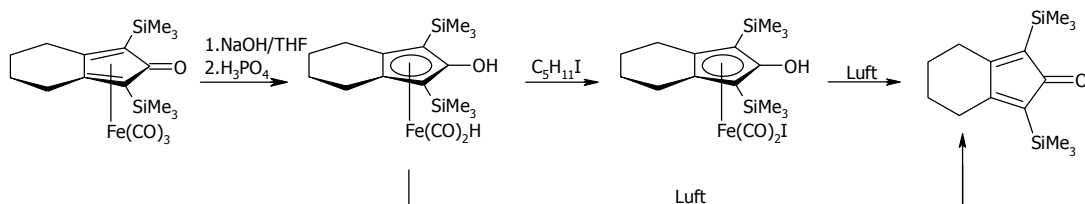


Abb. 1.16: Demetallierung von Eisen(cyclopentadienyl)komplexen.

Ein interessantes Beispiel für [2+2+1]-Cyclotrimerisierungen nutzt die Vororientierung der zu cyclisierenden Acetylene in einem cis-Platin-Komplex aus. Hierbei handelt es sich um eines der seltenen Beispiele für ein Cyclopentadienon mit Phosphor-Substitution.^[23]

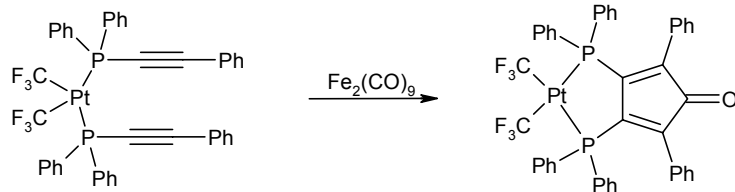


Abb. 1.17: Synthese eines phosphorsubstituierten Cyclopentadienons.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass es eine Vielzahl von Alternativen gibt, Cyclopentadienone mit unterschiedlichsten Substituenten zu synthetisieren. Insbesondere die Cyclotrimerisierung von Acetylenen in der Koordinationssphäre von Metallcarbonylen hat sich inzwischen zu einer vielseitigen Methode entwickelt. Mit Ausnahme des Synthesewegs über 1,4-Lithiodiene ist allen Methoden gemeinsam, dass sie zu Regioisomerengemischen führen. Diese Schwierigkeit lässt sich nur durch Verwendung von homosubstituierten Edukten vermeiden. Dadurch schränkt sich die Bandbreite der gezielt durch Cyclisierung darstellbaren Cyclopentadienone auf 2,3,4,5-homosubstituierte Verbindungen ein. Unter diesem Aspekt gewinnt die Kondensation von 1,3-funktionalisierten Propanonen mit 1,2-Diketonen neue Bedeutung, denn bei dieser Reaktion lässt sich das Substitutionsmuster durch Wahl geeigneter Edukte besser steuern. Bei Verwendung von Edukten mit zwei verschiedenen Substituenten kann man neben der 2,5- oder 3,4-Difunktionalisierung auch eine 2- oder 3-Monofunktionalisierung gezielt und isomerenrein erreichen.

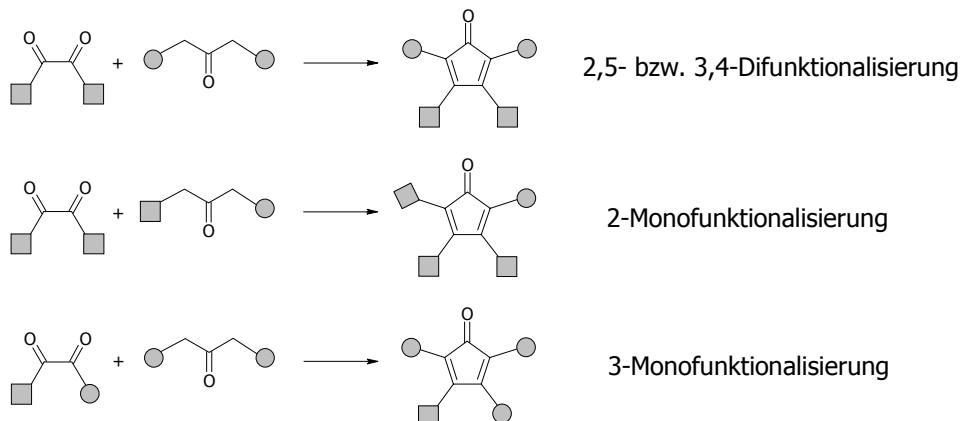


Abb. 1.18: Steuerung des Substitutionsmusters von Cyclopentadienonen bei der Kondensation von Propanonen mit 1,2-Diketonen.

Heterocyclisch funktionalisierte Cyclopentadienone

Die Synthese heterocyclisch funktionalisierter Cyclopentadienone erfolgt nahezu ausschließlich über die im vorangegangenen Unterkapitel besprochene Kondensation von 1,2-Diketonen mit 1,3-funktionalisierten Propanonen. Die Anzahl derartig funktionalisierter Verbindungen ist im Vergleich zur Gesamtzahl der bekannten Cyclopentadienone eher gering und beschränkt sich auf pyridyl-, thiophenyl- und furylfunktionalisierte Systeme.

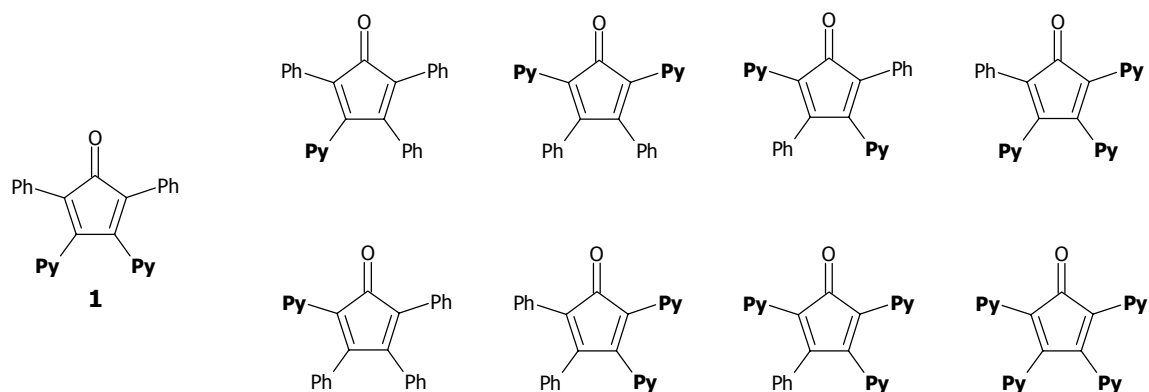


Abb. 1.19: Literaturbekannte 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone.

In Abb. 1.19 sind alle bekannten 2-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone aufgeführt.^{[24],[25],[26],[27]} Bemerkenswerterweise sind außer Permutationen von 2-Pyridyl- und Phenylsubstituenten keine anderen Systeme mit 2-Pyridylfunktionalisierung bekannt. Herausgehoben ist das 2,5-Diphenyl-3,4-di(2-pyridyl)cyclopentadienon (**1**), dessen Koordinationschemie im Mittelpunkt dieser Arbeit steht.

Außer den oben gezeigten Beispielen werden nur zwei weitere Cyclopentadienone mit Stickstoffheterocyclen in der Literatur beschrieben, zum einen das 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)cyclopentadienon (**2**) und zum anderen ein phenanthrolylanneliertes Cyclopentadienon (**3**), welches unter dem Trivialnamen Diazaphencyclon bekannt ist.^{[28],[29]} (Abb. 1.20)

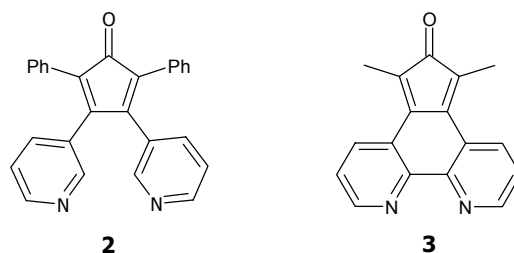


Abb. 1.20: Weitere Cyclopentadienone mit Pyridylsubstituenten.

Die Anzahl von Cyclopentadienonen mit anderen heterocyclischen Substituenten als Pyridinen ist gering. In der Literatur sind unter den sauerstoffhaltigen Heterocyclen nur die beiden in Abb. 1.21 dargestellten furylfunktionalisierten Cyclopentadienone bekannt.^[30]

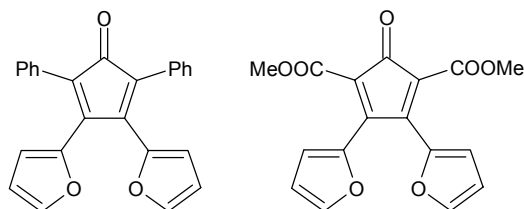


Abb. 1.21: Literaturbekannte furylfunktionalisierte Cyclopentadienone

Auf Seiten der schwefelhaltigen Systeme finden sich ausschließlich thiophenylfunktionalisierte Cyclopentadienone. Die Mehrzahl dieser Verbindungen erscheint in verschiedenen Patentschriften, in denen diese Cyclopentadienone Bestandteil von Polymeren sind, die in der Kopiertechnik genutzt werden.^[31] Die in Abb. 1.22 dargestellten Verbindungen sollen exemplarisch für diese Systeme stehen.^{[27],[30]}

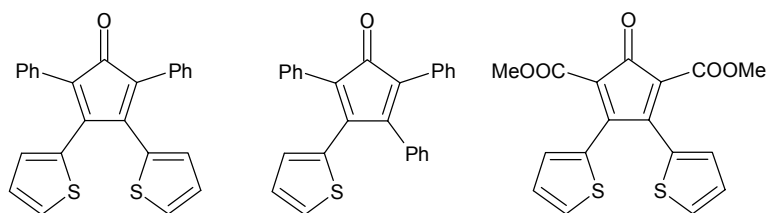


Abb. 1.22: Literaturbekannte thiophenylfunktionalisierte Cyclopentadienone.

Insgesamt ist die Zahl von heterocyclisch funktionalisierten Cyclopentadienonen gering, und ihrer weiterführenden Chemie wurde bislang wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Insbesondere die pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone bieten sich für weitere Untersuchungen an, da hier einige Variationen im Substitutionsmuster, wie die Position der Pyridylsubstituenten, beschrieben, aber nicht näher untersucht wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Die beschriebenen pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone dienen in der Originalliteratur stets als Vorstufen für weitere organische Reaktionen. Wohl aus diesem Grund ist ihr Potential als Komplexliganden nie weiter untersucht worden, obwohl diese Verbindungen eine interessante Kombination verschiedener Eigenschaften bieten. Die Fähigkeit von Cyclopentadienonen, in metallorganischen Komplexen als 4π -Dien-Ligand mit den beiden C-C-Doppelbindungen zu agieren, wurde bereits durch die Cycloadditionsreaktionen zur Synthese von Cyclopentadienonen deutlich. Auf der anderen Seite sind Pyridine etablierte Liganden in der Metallorganischen Chemie und auch Carbonylgruppen sind potentielle Donorfunktionen.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst nach Wegen gesucht, die Cyclopentadienone, die später als multifunktionelle Ligandensysteme dienen sollen, auf möglichst einfachen Wegen mit guten Ausbeuten zu synthetisieren.

Zwar sind prinzipiell alle der hier im weiteren Verlaufe untersuchten Cyclopentadienone literaturbekannt, jedoch in ihrer Synthese und Charakterisierung nicht vollständig beschrieben, da die meisten Veröffentlichungen zu pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen Anfang der 1960er Jahre oder früher erschienen sind.

Im Folgenden werden zunächst einige wichtige Vorstufen zur Darstellung von pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen beschrieben. Im Anschluss daran wird die Synthese der hier näher untersuchten Cyclopentadienone diskutiert.

Zur Synthese von Pyridilen

Für aryl- und heteroarylfunktionalisierte Cyclopentadienone bietet sich aus der Vielfalt der eben beschriebenen Synthesealternativen die Kondensation von 1,2-Diketonen mit funktionalisierten Propanonen an. Daher werden im ersten Teil dieser Arbeit insbesondere die Synthese der benötigten Edukte und die Optimierung der Darstellungsmethode näher untersucht.

Bei der Zusammenstellung der literaturbekannten pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone ist auffallend, dass zwar jede Kombination von 2-pyridyl- und phenylfunktionalisierten Cyclopentadienonen beschrieben wird, es jedoch nur ein einziges Beispiel für eine 3-Pyridylfunktionalisierung und überhaupt keines mit 4-Pyridyl-

funktionalisierung gibt. Dieses Phänomen hat seine Ursache in der Zugänglichkeit der für die Synthese dieser Verbindungen benötigten Pyridile. Von diesen pyridyl-substituierten 1,2-Diketonen ist nur das 2,2'-Pyridil (**4a**) eine kommerziell erhältliche Chemikalie und synthetisch unproblematisch zugänglich. Zur Synthese der beiden stellungsisomeren Verbindungen 3,3'- und 4,4'-Pyridil (**4b** und **c**) ist jedoch nur wenig bekannt.

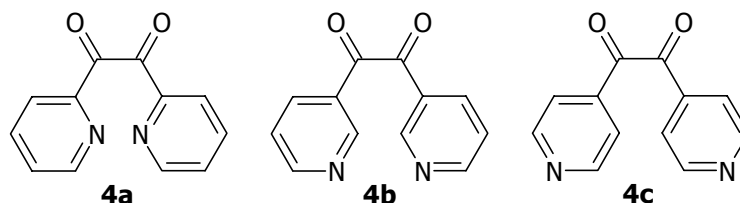


Abb. 1.23: Pyridile: Wichtige Synthone für Cyclopentadienone.

In verschiedenen Veröffentlichungen wird für diese Verbindungen die Synthese aus den entsprechenden Pyridinaldehyden mittels Benzoin-Kondensation beschrieben.^[32] Hierbei wird der Pyridinaldehyd mit KCN umgesetzt, wobei zunächst das Pyridoin gebildet wird. Dieses kann in einem zweiten Schritt zum Pyridil oxidiert werden.

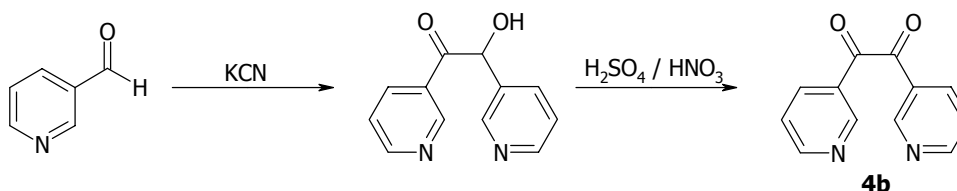


Abb. 1.24: Synthese von 3,3'-Pyridil aus 3-Pyridinaldehyd.

Diese Reaktion gelingt mit 3-Pyridinaldehyd nach einer Vorschrift aus dem Jahre 1963 gut und führt zum gewünschten 3,3'-Pyridil.^[33] In einer analogen Reaktion mit 4-Pyridinaldehyd gelangt man überraschenderweise jedoch zu einem anderen Ergebnis. Zunächst reagiert der Pyridinaldehyd nicht direkt zum Pyridoin, sondern das Cyanhydrin, welches bei der Umsetzung mit KCN intermediär entsteht, wird isoliert. Die Ergebnisse der in der weiterführenden Literatur^[34] beschriebenen Umsetzung des Cyanhydrins mit Natriumcarbonatlösung zum Pyridoin können nicht bestätigt werden. Es kann gezeigt werden, dass es sich bei dem in dieser Reaktion entstehenden Produkt nicht um das postulierte 4,4'-Pyridoin, sondern vielmehr um das Di(4-pyridyl)glykol handelt.

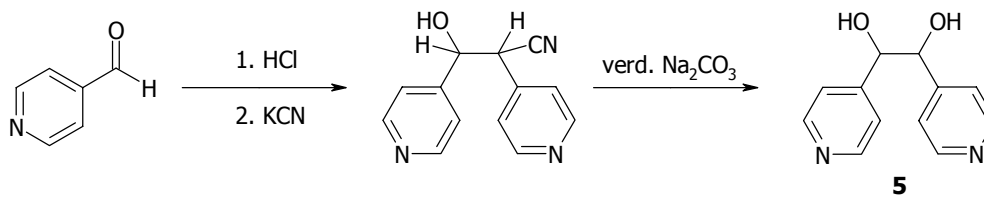


Abb. 1.25: Versuch der Darstellung von 4,4'-Pyridoin.

Im 1H -NMR-Spektrum lassen sich Signale für beide isomere Glykole erkennen. Da sich durch fraktioniertes Fällern die Isomere anreichern lassen, kann eine Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Verbindungen versucht werden.

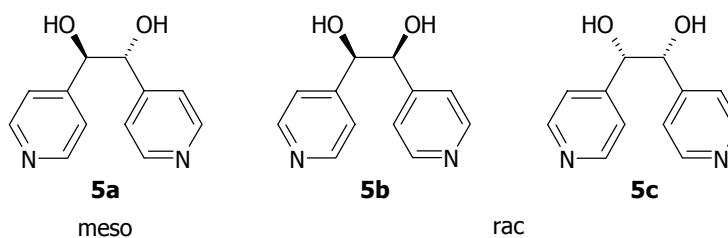


Abb. 1.26: Mögliche Isomere beim Di(4-pyridyl)glykol.

Man erkennt im 1H -NMR-Spektrum einen deutlichen Unterschied in der Verschiebung der Signale der Protonen an den asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen. Während alle anderen Signale durchschnittlich um 0.05 ppm verschoben sind, liegt hier die Verschiebung bei 0.14 ppm. Wahrscheinlich ist, dass die Tieffeldverschiebung auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen der OH-Funktionen mit den Protonen zurückzuführen ist. Aufgrund geometrischer Betrachtungen kann man mutmaßen, dass im Falle der *meso*-Verbindung der Kontakt der betrachteten Protonen mit den Hydroxylfunktionen stärker ist und daher in diesem Isomer eine stärkere Tieffeldverschiebung aufgrund größerer Entschirmung zu beobachten ist.

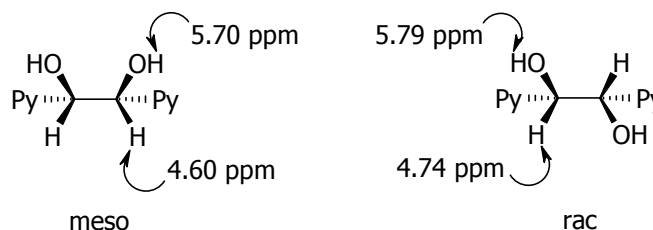


Abb. 1.27: 1H -NMR-Verschiebungen in den Isomeren des Di(4-pyridyl)glykols.

Versuche, dieses Glykol analog der Pyridoine mit Schwefelsäure/Salpetersäure zum 4,4'-Pyridil zu oxidieren, scheitern und führen nur zu Zersetzungsprodukten. Dieses

mag auch auf die Instabilität des 4,4'-Pyridils zurückzuführen sein, die in den Veröffentlichungen zu dieser Verbindung erwähnt wird.^{[33],[34]}

Für die weiteren Umsetzungen stehen so 2,2'-Pyridil und 3,3'-Pyridil zur Verfügung.

Synthese der Cyclopentadienone

Die Bildung der Fünfringe erfolgt durch Umsetzung des 1,2-Diketons mit einem 1,3-funktionalisierten Propanon. Auch bei den Propanonen sind verschiedene Komponenten denkbar; ausgewählt wurde zunächst nur das Dibenzylketon, dessen Reaktivität bezüglich dieser Kondensationsreaktionen wohlbekannt ist. Auf diese Weise lassen sich 3,4-dipyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone darstellen.

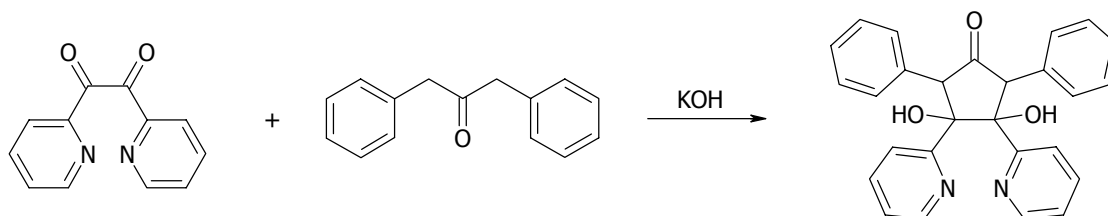


Abb. 1.28: Kondensation von Dibenzylketon mit 2,2'-Pyridil.

Die Produkte einer solchen Kondensation sind im allgemeinen Cyclopentenolone, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen, nämlich Erhitzen in Ethanol, eine teilweise Dehydratisierung eintritt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kondensationsreaktionen stets bei Raumtemperatur durchgeführt, was zur Folge hat, dass die Cyclopentadiolone als einziges Reaktionsprodukt isoliert werden können.

Wie im Bisherigen Kenntnisstand bereits erläutert, wird für die Dehydratisierung derartiger Cyclopentenolone bzw. Cyclopentadiolone zu Cyclopentadienonen in der Literatur fast ausschließlich die thermische Zersetzung beschrieben. Hierzu werden die Edukte entweder in hochsiedenden Lösungsmitteln oder im Feststoff bis zur Wasserabspaltung erhitzt.^{[24]-[27]} In neueren Veröffentlichungen wird die Verwendung von Kieselgel als saurem Katalysator für die Dehydratisierung beschrieben.^[16]

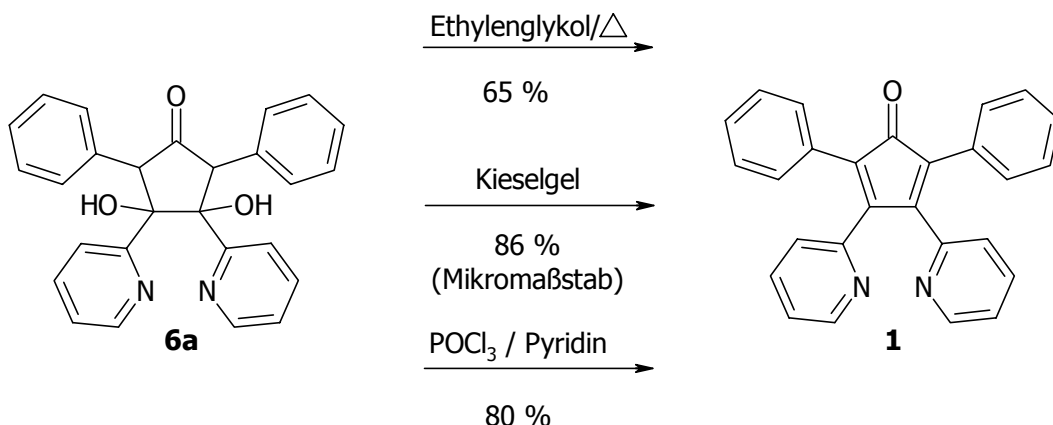


Abb. 1.29: Dehydratisierungsmethoden am Beispiel von **1**.
(unterhalb des Reaktionspfeils: Ausbeute).

Schon früher konnte gezeigt werden, dass die für die Umsetzung von Cyclopentadiolen zu Cyclopentadienen beschriebene Methode der Dehydratisierung mittels POCl_3 in Pyridin auch beim 2,5-Diphenyl-3,4-di(2-pyridyl)cyclopentadienon (**1**) anwendbar ist.^[7] Der Vorteil dieser Dehydratisierung gegenüber der thermischen Umsetzung ist in diesem Fall die bessere Ausbeute, die auf die deutlich milderen Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist.

Bei **1** handelt es sich um einen tiefroten Feststoff, der gut in sehr polaren Lösemitteln wie Acetonitril oder Chloroform löslich ist, sich in weniger polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Hexan hingegen schlecht oder gar nicht löst.

Erstmals ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, eine Festkörperstruktur eines pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons zu erhalten. Durch langsame Kristallisation aus Aceton konnten Einkristalle von **1** gezüchtet werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abb. 1.30 gezeigt.

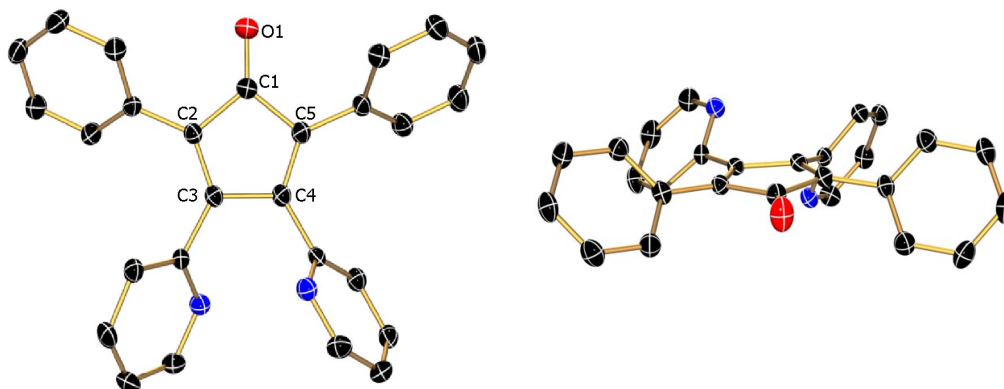


Abb. 1.30: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Die aromatischen Substituenten sind schaufelradförmig um das Cyclopentadienongerüst angeordnet. Die wichtigsten Bindungslängen sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst.

C1-O1	120.9(3)
C1-C2	151.8(3)
C2-C3	134.8(3)
C3-C4	152.9(3)
C4-C5	135.3(3)
C5-C1	151.9(3)

Tab. 1.1: Ausgewählte Bindungslängen von **1** in pm.

Die lokalisierten Doppelbindungen zwischen C2-C3 und C4-C5 lassen sich mit 134.8 und 135.3 pm deutlich erkennen. Die Molekülparameter liegen damit im Bereich der bisher veröffentlichten Cyclopentadienone.

Wie in Abb. 1.31 dargestellt, wird auch 3,3'-Pyridil (**4b**) mit Dibenzylketon umgesetzt. Man erhält hier zunächst eine klare rote Reaktionslösung, aus der sich durch Zugabe von Petrolether das Cyclopentadiolon als farbloser Feststoff in guter Ausbeute abscheidet.

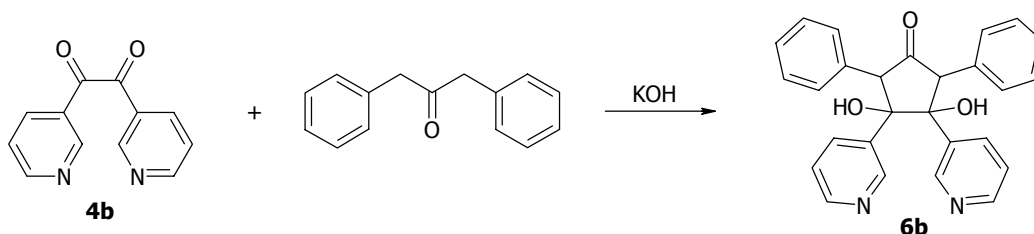


Abb. 1.31: Umsetzung von Dibenzylketon mit 3,3'-Pyridil.

Die neuentwickelte Methode der Dehydratisierung von Cyclopentadiolonen wird auch zur Darstellung des 3-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons **2** genutzt. Setzt man **6b** mit POCl₃ in Pyridin um, so lässt sich **2** nach Umkristallisation in Form großer violetter Kristalle in analytischer Reinheit isolieren.

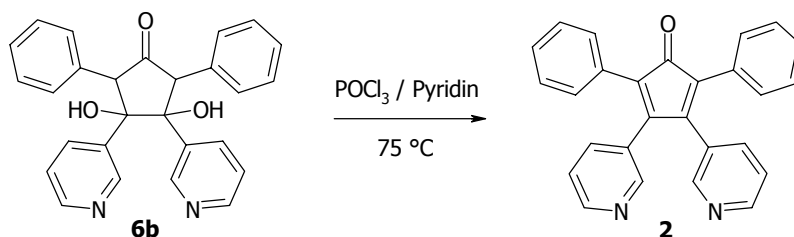


Abb. 1.32: Synthese von 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)cyclopentadienon (**2**).

Im Vergleich zur Synthese von **1** ist die Reaktion mit schlechteren Ausbeuten von ca. 30 % verbunden. In der Literatur wird eine Ausbeute von 55 % angegeben, so dass in diesem Fall die thermische Dehydratisierung vorteilhafter scheint.^[28] Festzuhalten bleibt, dass mit einer 3-Pyridylfunktionalisierung die Ausbeuten des Cyclopentadienons in beiden Fällen (thermische Dehydratisierung/ Behandlung mit POCl₃ in Pyridin) deutlich hinter der theoretisch zu erwartenden bleibt.

Mit den Cyclopentadienonen **1** und **2** wurden bislang Systeme vorgestellt, die eine 3,4-Dipyridylfunktionalisierung aufweisen. Solche Systeme können einen Chelateffekt aufweisen, da sich bei ihnen zwei Donorfunktionen in direkter Nähe zueinander befinden. Insbesondere in **1** stehen sich die Stickstoffe der Pyridylfunktionen in idealer Weise gegenüber. Neben diesen Systemen soll auch ein 2,5-di(2-pyridyl)funktionalisiertes Cyclopentadienon synthetisiert werden. Bei einer solchen Anordnung der Pyridylfunktionen würde im Falle einer Koordination ein Metallzentrum nicht nur von den Pyridylstickstoffen, sondern auch vom Carbonylsauerstoff koordiniert werden können.

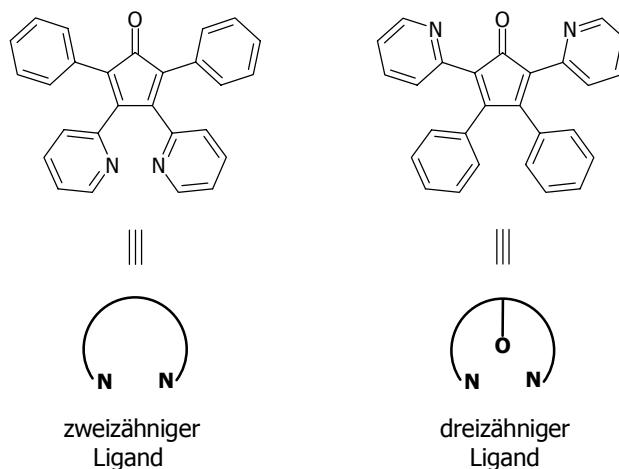


Abb. 1.33: Mögliche Ligandensysteme auf Cyclopentadienon-Basis.

Die Synthese für ein 2,5-di(2-pyridyl)funktionalisiertes Cyclopentadienon wird von Newkome et al. aus Di(2-pyridyl)aceton und Benzil beschrieben.^[26]

In dieser Arbeit soll der bislang beschrittene Weg über Kondensation und Dehydratisierung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin auch auf dieses 2,5-dipyridylfunktionalisierte System angewendet werden.

Als C-H-acide Komponente wird hier das pyridylfunktionalisierte Analogon des Dibenzylketons, nämlich Di(2-pyridyl)aceton, verwendet, welches sich nach einer Literaturvorschrift aus Pyridylacetonitril und Picolyl-Lithium darstellen lässt.^[35]

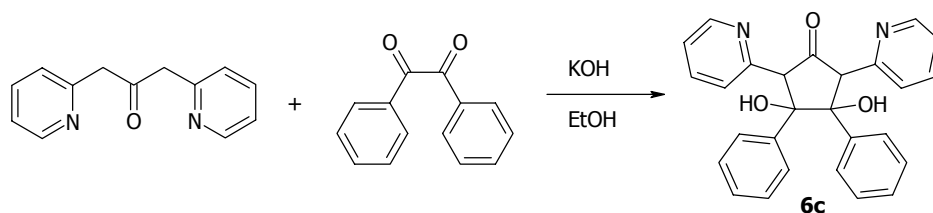


Abb. 1.34: Synthese des 2,5-di(2-pyridyl)funktionalisierten Cyclopentadiolons **6c**.

Bei der Umsetzung von Di(2-pyridyl)aceton mit Benzil erhält man einen orange-farbenen Feststoff, der spontan aus der Reaktionslösung ausfällt. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Bildung des Cyclopentadiolons. Man kann sowohl das Singulett für die Hydroxyfunktionen bei 8.24 ppm als auch das Singulett für die α -ständigen Protonen zum Carbonylkohlenstoff bei 4.17 ppm erkennen. Zudem tritt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das Signal für den Carbonylkohlenstoff bei 201.7 ppm auf. In beiden Spektren sind mehr Signale erkennbar, als man es für das Cyclopentadiolon allein erwarten würde. Da auch beim Di(2-pyridyl)aceton eine im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtbare Keto-Enol-Tautomerie beschrieben wird,^[35] erscheint es plausibel, dass in **6c** dasselbe Phänomen auftritt und eine solche Tautomerie zu einer Verkomplizierung der Kernresonanzspektren führt.

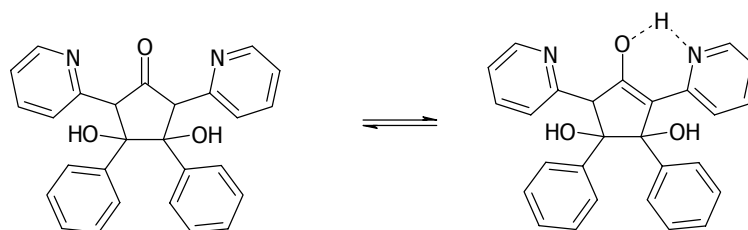


Abb. 1.35: Keto-Enol-Tautomerie bei **6c**.

Dass diese Tautomerie bei den anderen Cyclopentadiolonen nicht beobachtet wird, ist auf die in Abb. 1.35 angedeutete intramolekulare Stabilisierung der Hydroxyfunktion durch Wasserstoffbrückenbindung zum Pyridylsubstituenten zurückzuführen, die nur in dieser 2,5-Substitution möglich ist.

Bei der folgenden Dehydratisierung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erhält man einen roten Feststoff, der im Gegensatz zu den Cyclopentadienonen **1** und **2** relativ schlecht in Chloroform löslich ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist auf eine unsymmetrische Verbindung hin, da es nicht nur die erwarteten maximal acht Signale für die aromatischen Protonen der Pyridyl- und Phenylgruppen zeigt, sondern dreizehn sich teilweise überlagernde Multipletts unterschiedlicher Intensität. Einen ähnlichen Befund liefert das

^{13}C -NMR-Spektrum, welches Signale für mehr als dreißig inäquivalente Kerne zeigt. Somit ist offensichtlich nicht das gewünschte Cyclopentadienon entstanden.

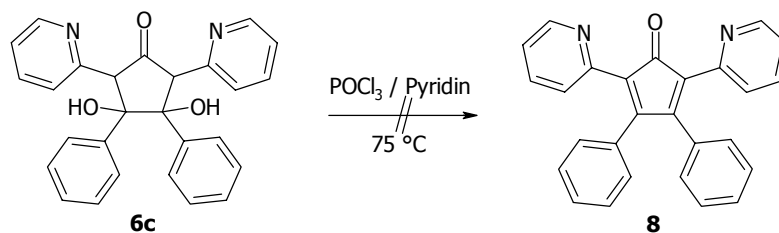


Abb. 1.36: Versuchte Darstellung des 2,5-dipyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons **8**.

Durch langsame Kristallisation aus CDCl_3 kann ein Einkristall des tatsächlichen Produkts dieser Reaktionssequenz erhalten werden, und die Röntgenstrukturanalyse offenbart, dass es sich um das polycyclisch-annelierte System **9** handelt.

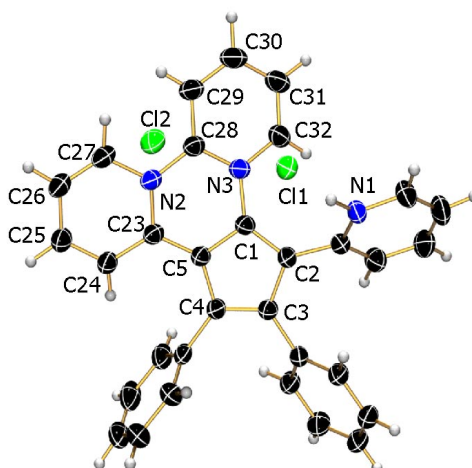


Abb. 1.37: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Man erkennt, dass das Grundgerüst des Fünfrings von C1 bis C5 erhalten geblieben ist. Ebenfalls erhalten geblieben ist das Substitutionsmuster mit zwei Phenylgruppen an C3 und C4 und zwei Pyridylgruppen an C2 und C5. Statt der Carbonylfunktion am Kohlenstoffatom C1 ist jedoch ein dritter Pyridylring in das System eingeführt worden, der zusätzlich mit einem der beiden anderen Pyridylringe durch eine C-N-Bindung (C28-N2) verknüpft ist. Zudem handelt es sich offensichtlich um ein zweifach positiv geladenes Salz, da im Festkörper zwei Chlorid-Ionen pro Formeleinheit vorliegen.

C1-N3	140.4(3)	C25-C26	141.0(4)
C1-C2	138.7(3)	C26-C27	134.2(4)
C2-C3	145.0(3)	C27-N2	139.7(3)
C3-C4	138.8(3)	C28-N2	140.3(3)
C4-C5	143.2(3)	C28-N3	137.1(3)
C5-C23	139.4(3)	C28-C29	139.6(4)
C23-N2	139.9(3)	C29-C30	136.9(4)
C23-C24	141.6(4)	C30-C31	138.7(5)
C24-C25	135.9(4)	C31-C32	136.4(4)

Tab. 1.2: Ausgewählte Bindungslängen von **9** in pm.

Eine genaue Betrachtung der Bindungslängen von **9** in Tab. 1.2 zeigt, dass es sich bei dem annelierten System nicht um ein vollständig delokalisiertes System handelt, sondern dass man Doppelbindungen mit einer Bindungslänge von ca. 138 pm und konjugierte Bindungen mit einem C-C-Abstand von ca. 141 pm unterscheiden kann. Es handelt sich daher bei **9** um ein Chinoliziniumsalz, in dem ein Fünfring fulvenartig eingebunden ist.

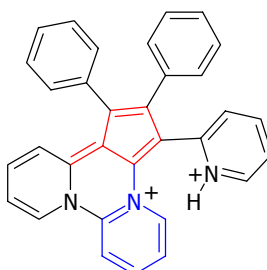


Abb. 1.38: Lewis-Schreibweise von **9**.

Diese Formulierung ist konsistent mit den zwei gefundenen Chlorid-Gegenionen, die aus einem protonierten Pyridylstickstoff und dem Chinoliziniumsystem resultieren, den gefundenen Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse und den kernresonanzspektroskopischen Ergebnissen. Alternative mesomere Grenzstrukturen lassen sich nicht ohne zusätzlich auftretende Ladungen formulieren.

Der Grund für diesen völlig anderen Verlauf der Umsetzung eines Cyclopentadiolons mit Phosphoroxychlorid in Pyridin kann nur in dem einzigen Unterschied der Systeme **6a/b** und **6c** liegen, nämlich der Stabilisierung eines Enols durch die Pyridylfunktionen in 2,5-Stellung (Abb. 1.35). Denkbar ist zudem, dass Phosphoroxychlorid keineswegs nur als Dehydratisierungsmittel, sondern auch als Chlorierungsmittel agiert haben

kann. Die Verwendung von Säurechloriden wie POCl_3 und SOCl_2 zur Darstellung von Alkylchloriden aus Alkoholen gehört zu den klassischen organischen Methoden.^[36] Durch diese Chlorierung könnten verschiedene chlorierte Cyclopentadien-Derivate wie die in Abb. 1.39 postulierten entstehen.

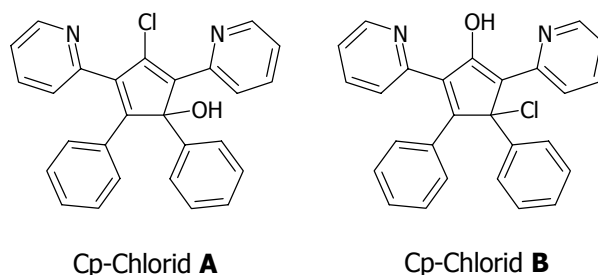


Abb. 1.39: Mögliche Cyclopentadiene durch Reaktion von **6c** mit Phosphoroxychlorid.

Diese Verbindungen bieten einen Erklärungsansatz für die Einführung eines weiteren Pyridinrings. In der Literatur finden sich zwei Beispiele für die Reaktion von Pyridin mit Cyclopentadienyl-Halogeniden, bei der sich bereitwillig Pyridiniumsalze bilden.^[37]

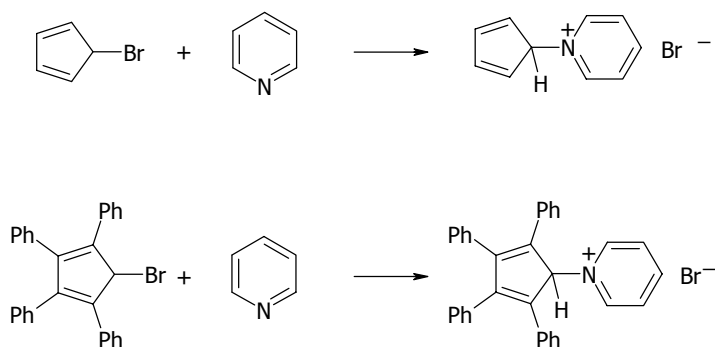


Abb. 1.40: Literaturbekannte Reaktion verschiedener Cyclopentadienyl-Bromide mit Pyridin.

Bei den in Abb. 1.39 gezeigten Cyclopentadien-Derivaten handelt es sich allerdings um Chloride, deren Reaktivität bezüglich solcher Substitutionsreaktionen geringer ist als die von Bromiden. Zusätzlich handelt es sich bei dem in Abb. 1.39 links gezeigten Chlorid **A** um ein vinyliches Chlorid, das im Vergleich zu den in Abb. 1.40 verwendeten allylischen Bromiden deutlich weniger reaktiv ist. Sollte trotz dieser Einschränkungen eine zu den oben gezeigten Reaktionen analoge Chemie auch hier ablaufen, erwartet man eines der in folgender Abbildung gezeigten Pyridiniumsalze als Produkt.

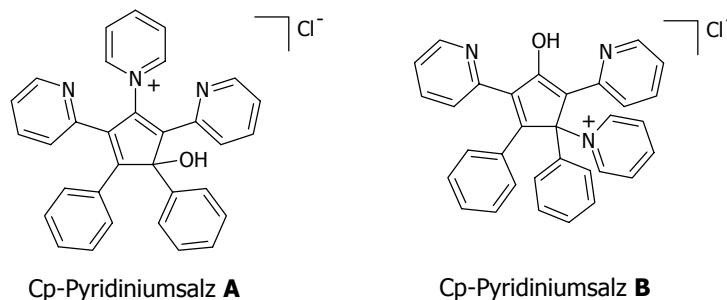


Abb. 1.41: Denkbare Pyridiniumsalze durch Umsetzung eines Cyclopentadienyl-Chlorids mit Pyridin.

Das Pyridiniumsalz **A** wäre zwar aus der weniger reaktiven Vorstufe entstanden, hätte aber die gleiche C-N-Verknüpfung, wie sie in **9** vorliegt, während Pyridiniumsalz **B** aus dem reaktiveren allylischen Cyclopentadienyl-Chlorid **B** entstehen könnte. Hier wäre aber eine 1,3-Wanderung des Pyridiniumfragments nötig, um zu der tatsächlich gefundenen Struktur kommen zu können.

Sollten tatsächlich Zwischenstufen wie die oben vorgeschlagenen bei der Reaktion zum Tragen kommen, so läßt sich ausgehend von der Stufe des Pyridiniumsalzes **A** ein Mechanismus entwickeln, der zur Bildung von **9** führt.

Zwei Unterschiede zu den literaturbekannten Systemen aus Abb. 1.40 sind hier zu berücksichtigen. Zum einen liegt im Cyclopentadienylfragment eine aufgrund der Enolisierung nicht dehydratisierbare Hydroxyfunktion vor, zum anderen sind, wie schon in den Vorstufen, in 2,5-Position reaktive Pyridylfunktionen.

Es ist vorstellbar, dass im Verlauf einer electrocyclischen Reaktion einerseits die Hydroxygruppe als Hydroxid-Ion das Molekül verlässt, andererseits die Abspaltung eines α -Protons im Pyridiniumring zu einem Angriff auf einen benachbarten Pyridylstickstoff führt. Diese Reaktionssequenz würde dann zu dem durch die Röntgenstrukturanalyse belegten Produkt **9** führen.

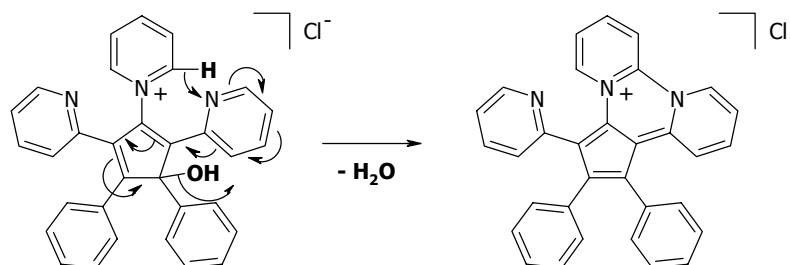


Abb. 1.42: Vermutliche Dehydratisierungssequenz zur Darstellung von **9**.

Den tatsächlichen Reaktionsmechanismus zur Bildung des Chinoliziniumsalzes **9** müssen weitere Untersuchungen der Reaktion von **6c** mit Pyridin klären. Grundsätzlich zeigt sich aber, dass die 2,5-Dipyridylfunktionalisierung zu ganz unerwarteten Schwierigkeiten führt. Durch die Koordination der Pyridylfunktionen wird möglicherweise ein reaktiver Alkohol stabilisiert, der durch seine Reaktion mit einem Säurechlorid die eben diskutierte Reaktionssequenz auslösen kann.

Auch wenn **9** zunächst ein unerwünschtes Produkt der Cyclopentadienonsynthese ist, so ist es doch eine interessante Verbindung. Ein Studium der Literatur zeigt, dass zwar viele Chinolizine und Chinoliziniumsalze beschrieben werden, es aber keines mit zwei Stickstoffzentren gibt.^[38] Strukturell ähnlich sind einerseits die Benzo[*a*]-chinolizinium-Ionen, zum anderen die 2-Chinolizinone.

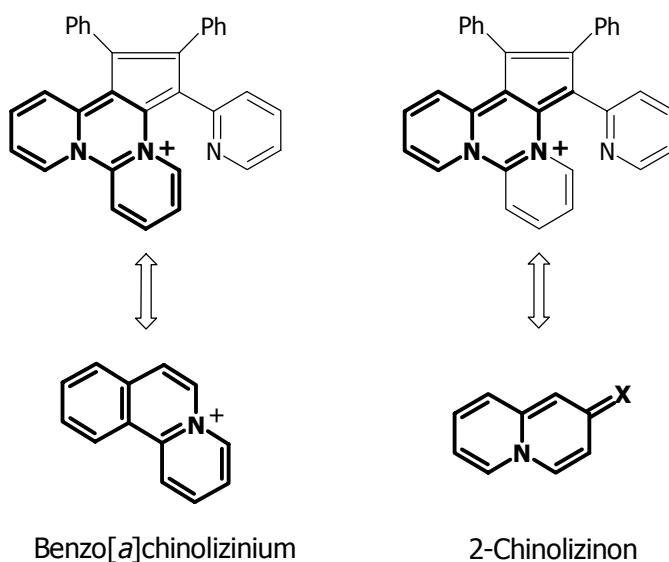


Abb. 1.43: Strukturelle Analogie von **9** zu bekannten Systemen.

Diese unerwartete Reaktion des 2,5-Di(2-pyridyl)-3,4-diphenylcyclopentadiolons **6c** eröffnet somit einen synthetischen Zugang zu bislang unbekanntem Chinoliziniumverbindungen. Es ist durchaus denkbar, dass diese Synthese auch auf andere Substitutionsmuster in 3- und 4-Position und andere Pyridylfunktionen übertragbar ist. Inwieweit es sich hier tatsächlich um eine verallgemeinerbare Reaktion handelt, müssen weitere Arbeiten zeigen.

Fazit

Die Darstellung pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone birgt einige unerwartete Schwierigkeiten. Zwar handelt es sich bei dem gewählten Syntheseweg über Kondensation und Dehydratisierung um die etablierte Alternative, um gezielt eine Dipyridylfunktionalisierung zu erzielen, jedoch sind die dafür benötigten Edukte nicht immer leicht zugänglich. So ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, das 4,4'-Pyridil darzustellen, welches einen Zugang zu 3,4-di(4-pyridyl)funktionalisierten Cyclopentadienonen ermöglicht hätte. Es kann gezeigt werden, dass beim Nachvollziehen der einzigen Literaturvorschrift zur Synthese von 4,4'-Pyridil stattdessen das Di(4-pyridyl)glykol entsteht.

Trotz dieser Schwierigkeiten können zwei isomere dipyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone durch Variation der Dehydratisierungsbedingungen synthetisiert werden. Diese haben eine 3,4-Substitution, die ideal für eine chelatisierende Koordination geeignet ist. Der Versuch, mit einem 2,5-di(2-pyridyl)funktionalisiertes Cyclopentadienon einen dreizähligen Liganden auf Cyclopentadienon-Basis zu erhalten, verläuft nicht erfolgreich. Das tatsächliche Produkt der Dehydratisierung des Cyclopentadiolons **6c** mit Phosphoroxchlorid und Pyridin kann mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Es handelt sich dabei um ein Chinoliziniumsalz, welches ein bislang unbekanntes Strukturmotiv mit zwei in das annelierte System eingebundenen Stickstoffen beinhaltet und zudem mit Benzil kondensiert ist.

Für die weiteren Untersuchungen stehen so das 3,4-di(2-pyridyl)funktionalisierte Cyclopentadienon **1** und das 3,4-di(3-pyridyl)funktionalisierte Cyclopentadienon **2** zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

2,5-Diphenyl-3,4-di(2-pyridyl)cyclopentadienon (**1**)^[7]

3,3'-Pyridoin^[33]

3,3'-Pyridil (**4b**)^[33]

Di(4-pyridyl)cyanhydrin^[32]

Alle übrigen Chemikalien waren entweder kommerziell erhältlich oder im Arbeitskreis vorhanden.

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR: Bruker Avance DRX 500 (500.132 MHz)

CHCl₃ δ = 7.15 ppm

DMSO-d₅ δ = 2.48 ppm

TMS als externer Standard

¹³C-NMR: Bruker Avance DRX 500 (125.771 MHz)

CDCl₃ δ = 77.0 ppm

DMSO-d₆ δ = 39.8 ppm.

Protonenbreitbandenkoppelt, TMS als externer Standard

Alle Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm.

Massenspektren:

PE Biosystems Voyager System 1161, es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben.

Elementaranalysen:

Perkin-Elmer-240 Elementaranalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Synthese von Di(4-pyridyl)glykol (5)

15.0 g (62.2 mmol) Di(4-pyridyl)cyanhydrin werden mit 250 mL einer verdünnten wässrigen Na₂CO₃-Lösung versetzt und für 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich zunächst eine klare orangefarbene Lösung, die sich nach kurzer Zeit trübt, weil sich ein heller Niederschlag bildet. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und zur Kristallisation für zwei Stunden in ein Eisbad gestellt. Abfiltrieren des Feststoffs liefert nach dem Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Hochvakuum 6.83 g (29.4 mmol) des Glykols als Isomerengemisch in Form eines hellbeigefarbenen mikrokristallinen Feststoffes in einer Ausbeute von 48 %.

Filtriert man den sich bildenden Niederschlag das erste Mal in der Siedehitze und das zweite Mal nach dem Kühlen im Eisbad, so wird jeweils eins der beiden Isomere in der jeweiligen Fraktion angereichert.

Isomer **5b/c**:

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ(ppm) = 4.60 (d, 2H), 5.70 (s, 2H, OH), 7.22 (d, 4H), 8.44(d, 4H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ(ppm) = 75.67, 122.9, 149.1, 151.6.

Isomer **5a**:

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ(ppm) = 4.74 (d, 2H), 5.79 (s, 2H, OH), 7.18 (d, 4H), 8.39 (d, 4H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ(ppm) =75.39, 122.5, 149.0, 151.2.

MS (ESI): 217.0 [M⁺]

C₁₂H₁₂N₂O₂: ber.: C: 66.65 % H: 5.59 % N: 12.95 %
 (216.24 g/mol) gef.: C: 66.32 % H: 5.678 % N: 12.66 %

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von phenyl- bzw. pyridyl-funktionalisierten Cyclopentadiolonen

Das Pyridil bzw. Benzil wird mit Dibenzylketon oder Di(2-pyridyl)aceton im Verhältnis 1:1.3 in Ethanol suspendiert (20 mL pro 10 mmol Diketon). Danach werden pro 10 mmol Diketon 16 mg gepulvertes KOH zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Cyclopentadiolon kann danach entweder direkt durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt werden oder muss durch Zugabe von Petrolether zu der ethanolischen Lösung ausgefällt werden.

2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)cyclopenta-3,4-diolon (**6b**)

Die Reaktionslösung wird mit dem gleichen Volumen Petrolether versetzt. Dadurch wird das Cyclopentadiolon ausgefällt, anschließend wird es abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **6b** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 75 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 4.48 (s, 2H), 6.83 (m, 4H), 6.99 (m, 2H),
 7.31-7.37 (m, 6H), 8.19 (s, 2H), 8.30 (m, 4H),
 8.62 (d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 69.23, 84.19, 128.7, 128.8, 129.5, 129.7,
 137.4, 148.6, 149.3, 149.9, 160.8, 201.1.

MS (ESI): 405.2 [M⁺-H₂O]

C₂₇H₂₂N₂O₃: ber.: C: 76.76% H: 5.25% N: 6.63%
 (422.49 g/mol) gef.: C: 75.73% H: 5.17% N: 6.37%.

2,5-Di(2-pyridyl)-3,4-diphenylcyclopenta-3,4-diolon (**6c**)

Das Cyclopentadiolon kann durch Filtration direkt aus der Reaktionslösung als orangefarbenen Feststoff abfiltriert werden. Nach Waschen mit wenig Ethanol und Trocknen im Hochvakuum erhält man **6c** in einer Ausbeute von 71%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 4.16 (s, 2H, α-H), 7.06-7.33 (m, 6H), 7.52 (d, 4H), 7.57 (dt, 2H), 7.70 (dt, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.66 (d, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 66.33, 83.10, 122.7, 123.2, 125.7, 125.8, 127.1, 127.6, 128.2, 128.9, 129.8, 130.5, 133.3, 136.6, 138.1, 139.3, 145.0, 148.3, 150.4, 152.5, 156.6, 173.9, 201.7.

C₂₇H₂₂N₂O₃ (422.49 g/mol)	ber.:	C: 76.76%	H: 5.25%	N: 6.63%
	gef.:	C: 76.45%	H: 5.26%	N: 6.30%.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von phenyl- bzw. pyridyl-funktionalisierten Cyclopentadienonen

Das vorher synthetisierte Cyclopentadiolon wird in Pyridin suspendiert (18 mL pro 10 mmol Cyclopentadiolon) und mit Phosphoroxychlorid versetzt (5 mL pro 10 mmol Cyclopentadiolon). Diese Reaktionsmischung wird über Nacht bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit ges. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Anschließend wird die organische Phase mindestens dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und der tiefrote bis braunviolette Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)cyclopentadienon (2):

Nach Umkristallisation erhält man **2** in Form tiefvioletter Kristalle in einer Ausbeute von 27 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 7.22 (m, 4H), 7.27 (m, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 8.19 (d, 2H), 8.43 (dd, 2H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 122.9, 127.0, 128.2, 128.4, 128.7, 129.6, 130.0, 136.6, 149.7, 149.74, 150.0, 198.9.

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z(%) = 386.99 (100) [M⁺ + H]

C₂₇H₁₈N₂O: ber.: C: 83.92 % H: 4.69 % N: 7.25 %
(386.46 g/mol) gef.: C: 83.69 % H: 5.08 % N: 7.13 %

IR(KBr)/ cm⁻¹: 3037 (m), 1715 (s), 1594 (m), 1562 (m), 1492 (m), 1475 (m), 1409 (s), 1304 (m), 1095 (s), 1023 (m), 829 (m), 800 (m), 758 (s), 729 (s), 696 (m).

Chinoliziniumsalz 9:

Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man **9** in Form eines mikrokristallinen dunkelroten Feststoffes in einer Ausbeute von 35 %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 6.79 (m, 2H), 7.02-7.22 (m, 5H), 7.32-7.46 (m, 7H), 7.58-7.64 (m, 2H), 7.73 (m, 1H), 8.47 (m, 1H), 8.74 (d, 1H), 9.12 (d, 1H), 10.55 (d, 1H), 10.67 (d, 1H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 110.9, 116.8, 117.9, 118.0, 121.1, 122.7, 123.3, 123.7, 126.7, 127.67, 127.72, 128.9, 130.8, 131.1, 135.0, 135.7, 135.9, 136.7, 137.0, 138.6, 139.8, 142.8, 149.8, 153.8.

MS (ESI): 448.2 [M⁺]

C₃₂H₂₃N₃Cl₂·HCl:	ber.:	C: 69.01 %	H: 4.34 %	N: 7.54 %
(556.9 g/mol)	gef.:	C: 69.67 %	H: 4.29 %	N: 7.53 %

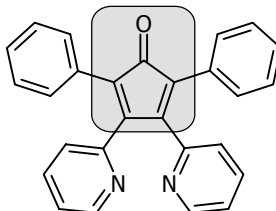
Literatur

- [1] siehe u.a.: M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli, E.I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 261.
- [2] A. Löwenbein, G. Ulich, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 2662.
- [3] (a) C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers, G.F. Morris, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3503.
(b) K. Hafner, K. Goliasch, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2909.
- [4] G. Maier, L.H. Franz, H.-G. Hartan, H.P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3196.
- [5] M.A. Fox, K. Campbell, G. Maier, L.H. Franz, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1762.
- [6] (a) H.-T. Grunder, H.-J. Haink, H. Kurreck, W.J. Richter, W.-D. Woggon, *Z. Naturforsch. B* **1972**, 27, 532.
(b) S. Oestreich, W. Broser, H. Kurreck, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 686.
- [7] I. Scheppelmann, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [8] H.-O. Kalinowski, L.H. Franz, G. Maier, *Org. Magn. Res.* **1981**, 17, 6.
- [9] C. Müller, A. Schweig, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 982.
- [10] W.L. Jorgensen, L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York **1973**.
- [11] G. Maier, H.W. Lage, H.P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1010.
- [12] E.W. Garbisch, R.F. Sprecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3434.
- [13] Th. Eicher, M. Urban, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 408.
- [14] Z. Xi, Q. Song, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 9157.
- [15] z.B. U. Siemeling, B. Neumann, H.-G. Stammeler, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3407.
- [16] M. Amirnasr, A. Gorji, *Thermochimica Acta* **2000**, 354, 31.
- [17] R.P. Hughes, A.S. Kowalski, J.R. Lompfrey, D.R. Neithamer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 401.
- [18] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen in der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart **1995**, 248.
- [19] E. Rüba, K. Mereiter, K.M. Soldouzi, C. Gemel, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **2000**, 19, 5384.
- [20] E.R.F. Gesing, J.P. Tane, K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1057.
- [21] J.D. Rainier, J.E. Imbriglio, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7272.

- [22] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2196.
- [23] T. Rukachaisirikul, S. Arabi, F. Hartstock, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics* **1984**, *3*, 1587.
- [24] G.R. Newkome, N.B. Islam, J.M. Robinson, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3514.
- [25] B. Eistert, G. Fink, M. El-Chahawi, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *703*, 104.
- [26] E. Jäger, G. Schlenvoigt, *Z. Chem.* **1973**, *13*, 225.
- [27] P. Bergmann, H. Paul, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 828.
- [28] Th. J. Arackal, B. Eistert, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2660.
- [29] (a) R.N. Warrener, M.A. Houghton, A.C. Schultz, F.R. Keene, L.S. Kelso, R. Dash, D.N. Butler, *Chem. Commun.* **1996**, 1151.
(b) R.N. Warrener, A.C. Schultz, M.A. Houghton, D.N. Butler, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3991.
- [30] W. Ried, A. Göbel, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3405.
- [31] US 5137794, DE 4321197
- [32] (a) W. Mathes, W. Sauermilch, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1515.
(b) W. Mathes, W. Sauermilch, T. Klein, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1870.
- [33] W. Kurze, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **1963**
- [34] D. Oda, *J. Chem. Soc. Japan* **1961**, *82*, 478.
- [35] R. Bodalski, J. Michalski, B. Mlotkowska, *Rocz. Chem.* **1969**, *43*, 677.
- [36] vgl. Lehrbücher der organischen Chemie
- [37] (a) D. Lloyd, J.S. Sneezum, *Tetrahedron* **1958**, *3*, 334.
(b) H. Bock, S. Nick, C. Näther, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Liebigs. Ann.* **1995**, 105.
- [38] (a) G. Jones, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, *31*, 2.
(b) T. Miyadera, R. Tachikawa, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 837.
(c) D. Mörlner, F. Kröhnke, *Liebigs Ann.* **1971**, *744*, 65.

Kapitel 2

Koordinationschemie pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone I:



Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe

Einleitung

Cyclopentadienon-Komplexe sind mittlerweile eine große Gruppe der metallorganischen Sandwichverbindungen, und es sind von vielen Übergangsmetallen entsprechende Komplexe bekannt. Hierbei handelt es sich je nach Metall um Sandwich- oder Halbsandwichverbindungen, in denen der Cyclopentadienon-Ligand in einem η^4 -Bindungsmodus vorliegt. Bereits im vorangegangenen Kapitel wurden die Cobaltcyclopentadienyl- und die Eisentricarbonyl-Verbindungen angesprochen, da sie auch bei der Synthese von Cyclopentadienonen eine große Rolle spielen. Andere Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen beispielsweise Aktivität bei der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen.^[1]

Zunächst wird am Beispiel des Tetracyclons die Vielfalt der Cyclopentadienon-Komplexe illustriert, wobei jedoch auch auf bestimmte Metalle oder Cyclopentadienone maßgeschneiderte Synthesen Erwähnung finden sollen. Neben diesen synthetischen Aspekten der Cyclopentadienon-Metall-Komplexe werden auch die Bindungsverhältnisse und charakteristische Reaktivität am Beispiel der Cobalt-Komplexe näher betrachtet.

Bisheriger Kenntnisstand

Synthese von Sandwichverbindungen mit Cyclopentadienonen

Die Synthese von Cyclopentadienon-Metall-Komplexen beruht auf einigen wenigen Prinzipien. Das erste ist die schon in Kap. 1 angesprochene [2+2+1]-Cycloaddition von

Acetylenen an einem Metall-Carbonyl-Komplex, bei der sich die entsprechenden Cyclopentadienon-Komplexe, aber auch Cyclobutadien- oder Benzol-Komplexe bilden. Die zweite Möglichkeit beruht auf der Substitution labiler Liganden durch Cyclopentadienone am Metall-Zentrum. Daneben gibt es auch eine Reihe von genau für das jeweilige Metall und Cyclopentadienon maßgeschneiderten Reaktionen.

Betrachtet man die Gruppe der Übergangsmetalle bezüglich der von ihnen bekannten Cyclopentadienon-Komplexe, so existieren nur wenige Beispiele mit frühen Übergangsmetallen.

Zu diesen gehört der in Abb. 2.1 gezeigte Tetracyclon-Vanadium-Komplex, der durch Cyclisierung von Diphenylacetylen an (Cyclopentadienyl)-Vanadium-tetracarbonyl dargestellt werden kann.^[2]

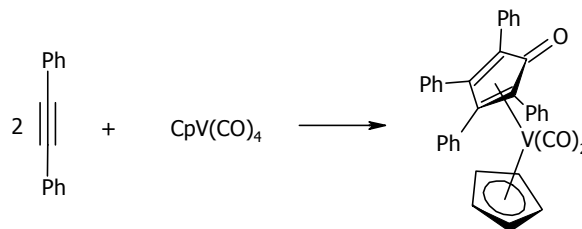


Abb. 2.1: Synthese eines Tetracyclon-Vanadium-Komplexes.

Hierbei wird ein Kohlenmonoxidmolekül in den entstehenden Fünfring eingebaut und ein weiteres abgespalten. Weder von den Homologen des Vanadiums noch vom Chrom sind Cyclopentadienon-Komplexe bekannt, allerdings lässt sich der in Abb. 2.2 gezeigte Tetracyclon-Komplex des Molybdäns durch einfache Substitution von Kohlenmonoxid durch Tetracyclon an Mo(CO)_6 darstellen.^[3]

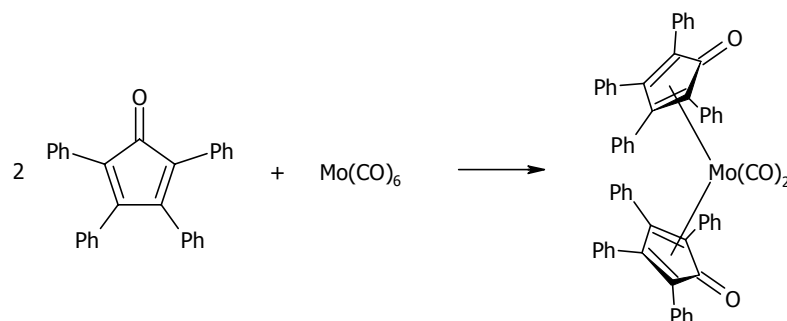


Abb. 2.2: Synthese eines Tetracyclon-Molybdän-Komplexes.

Grundsätzlich kann eine solche Reaktionsführung nur bei denjenigen Cyclopentadienonen zum Erfolg führen, die auch ohne Koordination durch ein Komplexfragment stabil sind. Ein Beispiel für die Synthese von Molybdän- bzw. Wolfram-Cyclopentadienon-Komplexen, deren Cyclopentadienon ohne die Koordination durch das Metall

nicht stabil wäre, zeigten Kirchner et al. durch oxidative Addition von 3-Bromcyclopentenon auf.^[4] Hierbei führt die oxidative Addition zunächst zu einem η^3 -Cyclopentenoyl-Komplex, welcher durch Hydridabstraktion zum Cyclopentadienon-Komplex umgesetzt wird.

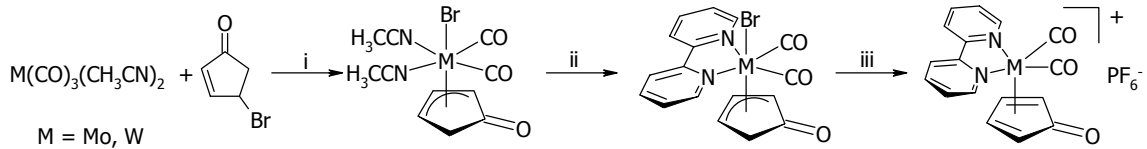


Abb. 2.3: Synthese von Molybdän- und Wolfram-Cyclopentadienon-Komplexen (i: oxidative Addition, ii: Ligandenaustausch, iii: Hydridabstraktion).^[4]

Im Unterschied zu dem in Abb. 2.2 gezeigten bent-sandwich-Komplex, der formal ein Mo^0 -Zentrum beinhaltet, liegt hier das Metallzentrum in der Oxidationsstufe +I vor. Die Metalle Eisen, Ruthenium und Osmium bilden mit Cyclopentadienonen Halbsandwich-Tricarbonylkomplexe, die sowohl durch Cyclotrimerisierung an den entsprechenden Metallcarbonylen (z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[5], $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^{[1],[6]} oder $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ^[7]) als auch durch Substitution dargestellt werden können.

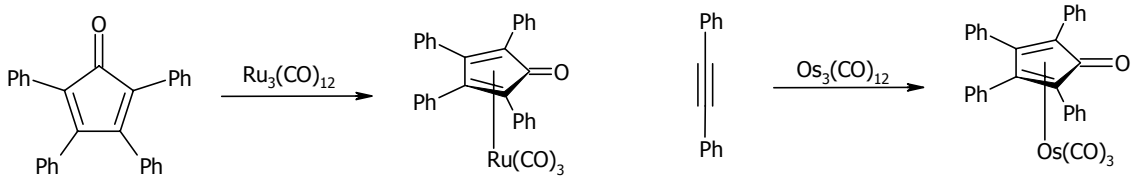


Abb. 2.4: Tetracyclopentadienon-Komplexe der Metalle Ruthenium und Osmium.

Interessant ist hier, dass der Ruthenium-Tetracyclopentadienon-Komplex als Katalysator-Vorstufe bei verschiedenen Prozessen nutzbar ist, beispielsweise bei der Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden.^[1]

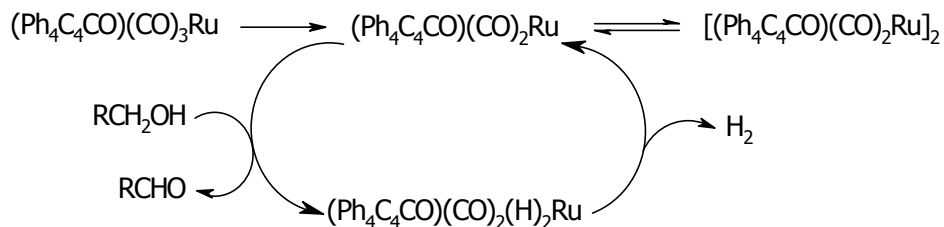


Abb. 2.5: Katalysezyklus zur Dehydrierung von Alkoholen mit Cyclopentadienon-Ruthenium-Komplexen.

Alternativ zu den in Abb. 2.4 beschriebenen Reaktionen lassen sich Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexe auch über die schon bei Molybdän und Wolfram beschriebene 3-Bromcyclopentenon-Route darstellen. Anders als in Abb. 2.3 gezeigt, ist hier jedoch der abschließende Schritt eine Deprotonierung des η^3 -Cyclopentenoyl-Komplexes.^[8]

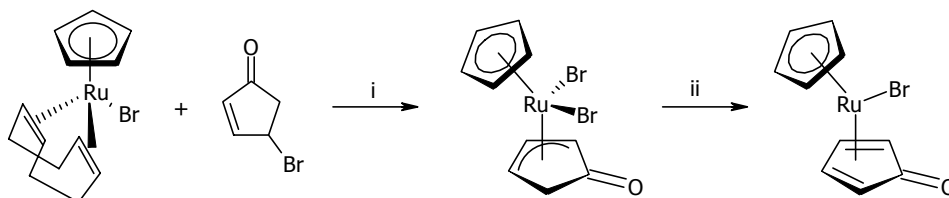


Abb. 2.6: Synthese von Ruthenium-Cyclopentadienon-Komplexen
(i: oxidative Addition, ii: Dehydrohalogenierung).

Auch hier liegt der Unterschied der beiden Synthesen in der Oxidationsstufe des Metallzentrums. In den Halbsandwich-Komplexen des Eisens, Rutheniums und Osmiums liegt das Metallzentrum formal in der Oxidationsstufe 0 vor, während im Cyclopentadienylkomplex das Ruthenium die Oxidationsstufe +II hat.

Ähnlich viele Komplexe wie mit Eisen und seinen Homologen sind auch für die Elemente Cobalt, Rhodium und Iridium bekannt. Die Cyclopentadienon-Cobaltkomplexe sind Sandwichverbindungen, bei denen das zentrale Cobaltatom noch einen Cyclopentadienyl-Liganden trägt. Der häufigste Reaktionstyp zur Darstellung dieser Komplexe ist die [2+2+1]-Cyclisierung von Acetylenen in der Koordinationssphäre von Cobaltcarbonylen, deren Mechanismus bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde.

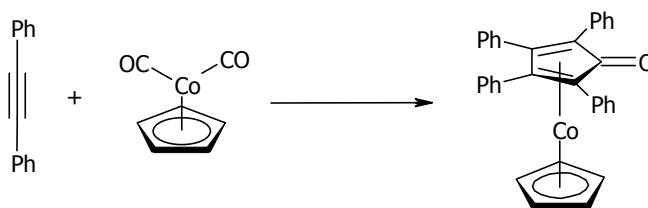


Abb. 2.7: Synthese von Tetracyclon-cyclopentadienyl-cobalt(I).^[9]

Dieser Reaktionstyp wurde auch von Michl et al. gewählt, um Di(4-pyridyl)acetylen an CpCo(CO)_2 zum Cyclobutadien-Komplex zu dimerisieren. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist allerdings das bislang einzige Beispiel für einen pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex (s. Abb. 2.8).^[10]

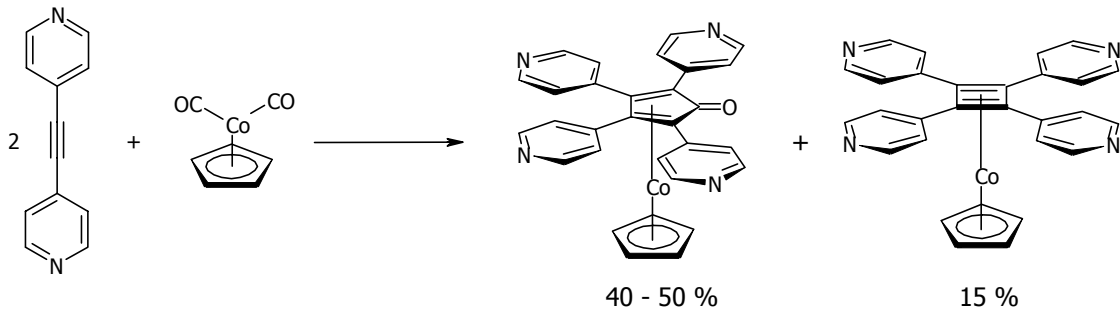


Abb. 2.8: Tetra(4-pyridyl)funktionalisierter Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex.

Ein interessantes Beispiel, zu welchem unterschiedlichen Produkten eine Reaktion von Cobaltcarbonylen mit Acetylenen führen kann, beschreiben Hong et al. bei der Umsetzung von Dicobaltoctacarbonyl mit Trimethylsilylacetylen.^[11]

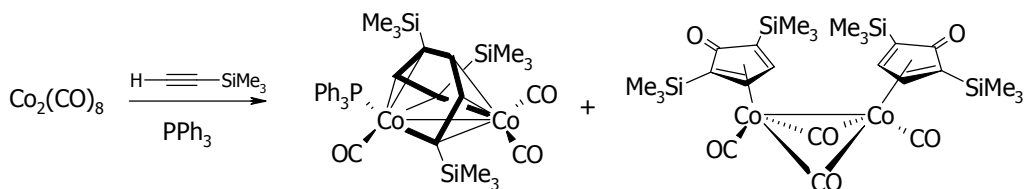


Abb. 2.9: Umsetzung von Dicobaltoctacarbonyl mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von Triphenylphosphan.

Einerseits entsteht hier ein dimerer Cobalt-Cyclopentadienon-Carbonyl-Komplex (in der Abb. rechts) und andererseits ein offenkettiges Trimer des Acetylen (links), welches an beide Cobalt-Zentren koordiniert.

Eine Alternative besteht beim Cobalt in der Substitution anderer labil gebundener Liganden in der Koordinationssphäre, wie etwa von Ethen aus $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (s. Abb. 2.10).^[12]

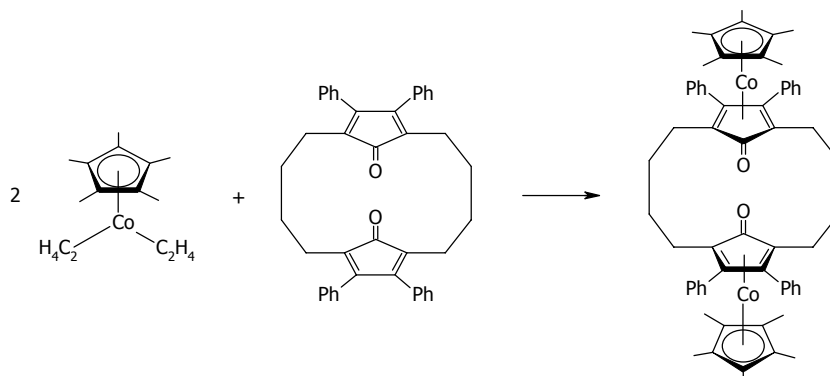


Abb. 2.10: Synthese eines Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexes durch Substitution labiler Liganden.^[12]

Slocum et al. beschreiben noch eine dritte Alternative zur Darstellung von Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexen, die sich als reduktive Eliminierung beschreiben lässt. Aus Cobaltocen, einer 19-VE-Spezies, lässt sich ein Cyclopentadienylrest radikalisch abspalten und durch ein Dien, wie z.B. ein Cyclopentadienon, ersetzen. Dieses führt zu einer Reduktion des zentralen Cobaltatoms mit formaler Oxidationsstufe von +II zu +I und damit zu einer 18 VE-Spezies.^[13]

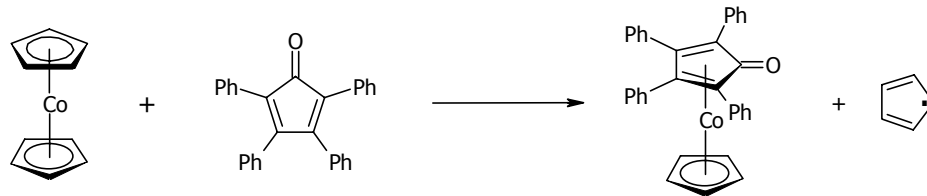


Abb. 2.11: Reduktive Substitution zur Synthese eines Cobalt-Tetracyclon-Komplexes.

Die höheren Homologen des Cobalts zeigen eine vergleichbare Reaktivität, vom Rhodium sind aber auch dimere chlorüberbrückte Cyclopentadienonkomplexe wie der in Abb. 2.12 gezeigte bekannt.^[14]

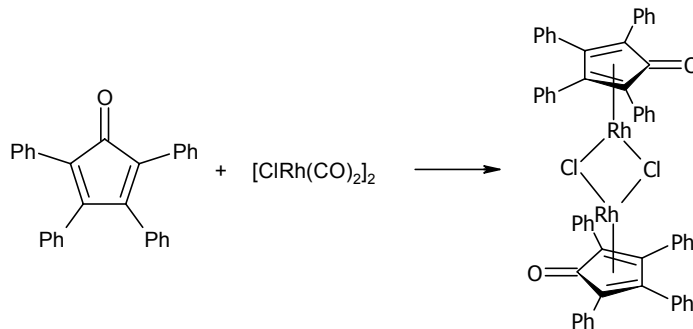


Abb. 2.12: Dimerer Tetracyclon-Rhodium-Komplex.

Im Gegensatz dazu finden sich vom Element Nickel nur wenige Cyclopentadienon-Komplexe in der Literatur. Auch hier lässt sich die Strategie der reduktiven Substitution anwenden, wobei beim Nickelocen beide Cyclopentadienylreste durch Cyclopentadienone ersetzt werden. Auf diese Weise entsteht der unten aufgeführte diamagnetische Bis-Tetracyclon-Komplex.^[15]

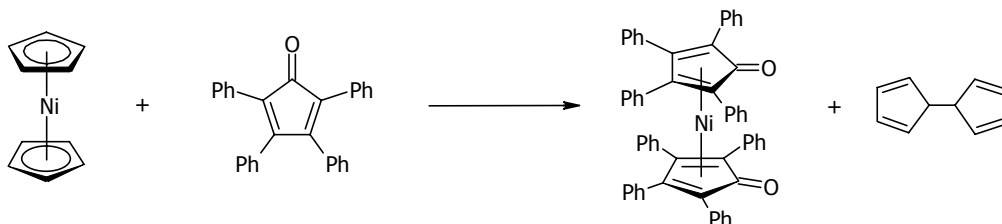


Abb. 2.13: Synthese von Bis(tetracyclon)nickel als Beispiel für reduktive Substitution.

Als letztes Beispiel für Cyclopentadienon-Komplexe soll der in Abb. 2.14 dargestellte Tetracyclon-Platin-Komplex Erwähnung finden, der das bislang einzige Beispiel für einen Edelmetallkomplex mit einem η^4 -gebundenen Cyclopentadienon ist.^[16]

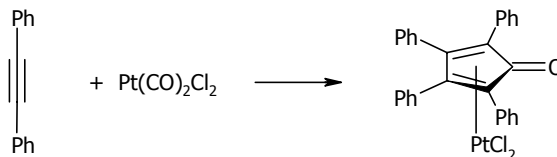


Abb. 2.14: Synthese des Tetracyclon-Platin-Komplex.

An dieser Zusammenstellung der verschiedenen Übergangsmetall-Cyclopentadienon-Komplexe wird deutlich, dass es in der Koordinationschemie von Cyclopentadienonen wenige alternative Synthesen gibt. Insbesondere die Cyclisierung von Acetylen-Derivaten ist für viele Übergangsmetall-Cyclopentadienon-Komplexe vom Vanadium bis zum Platin geeignet. Auch die Umsetzung von Metallcarbonylen mit Cyclopentadienonen ist eine vielseitige Methode. Die Verdrängung anderer Liganden aus der Koordinationssphäre wie Ethen wird in dieser Form nur für Cobaltverbindungen beschrieben.

Neben diesen synthetischen Aspekten kann man auch erkennen, dass zwar Beispiele für diese Verbindungsklasse von vielen Nebengruppenmetallen bekannt sind, sich aber das Interesse auf einige wenige Vertreter konzentriert. Hierzu gehören aufgrund ihrer Stabilität die Cyclopentadienon-Cobalt(cyclopentadienyl)-Komplexe sowie die entsprechenden Tricarbonyl-Komplexe der Elemente Eisen, Ruthenium und Osmium.

Reaktivität von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen

Die elektronische Struktur von Cyclopentadienonen wurde bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, genauso wie die sich daraus ergebende Reaktivität. Cyclopentadienone haben aufgrund ihres energetisch äußerst niedrig liegenden LUMOs eine starke Tendenz, sich durch elektrocyclische Reaktionen zu stabilisieren. Eine andere Möglichkeit der Stabilisation besteht in der Koordination eines Komplexfragments, welches in der Lage ist, durch Rückbindung dieses LUMO zu besetzen. Ein in dieser Hinsicht gut geeignetes Fragment ist das Cyclopentadienyl-Cobalt(I)-Fragment.

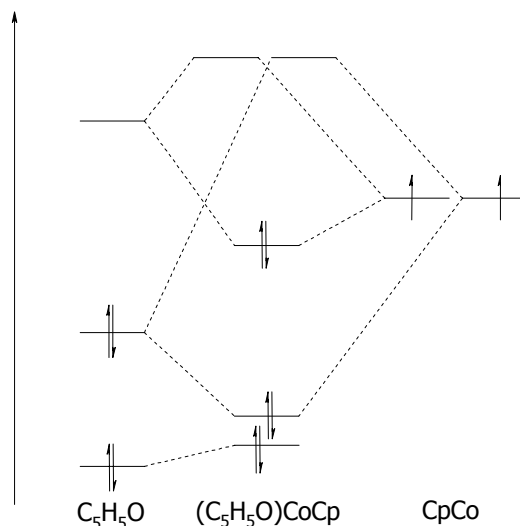


Abb. 2.15: MO-Schema für Cyclopentadienon und seine Überlappung mit einem CpCo-Fragment auf Basis von DFT-Rechnungen.^[17]

Die Bindungsverhältnisse in Cyclopentadienon-Cobalt(cyclopentadienyl)-Komplexen lassen sich anhand des oben dargestellten MO-Schemas veranschaulichen. Es ist in Cyclopentadienon-Komplexen ein deutlicher Rückbindungsanteil des CpCo-Fragments zum Cyclopentadienon festzustellen. Das 14-VE-Fragment stabilisiert das Cyclopentadienon durch Besetzung seines LUMOs und schafft sich selbst auf diese Weise eine 18 VE-Situation.^[17]

Die daraus resultierende elektronische Struktur der Komplexe lässt sich auch durch die folgenden Resonanzstrukturen veranschaulichen:

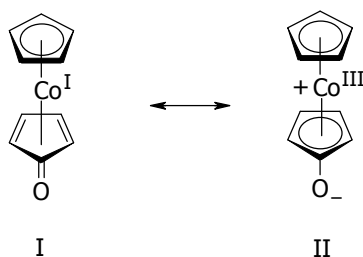


Abb. 2.16: Resonanzstrukturen für Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexe.

Wie aus diesen Resonanzstrukturen deutlich wird, sollte sich der Grad der Rückbindung auch in der Reaktivität solcher Verbindungen bemerkbar machen. So stellt man entsprechend Struktur II in Abb. 2.16 eine deutliche Nucleophilie der Carbonylsauerstoffe in Cyclopentadienon-Metall-Komplexen fest.

Um dieses Phänomen qualitativ besser beschreiben zu können, stellten Jutzi et al. Vergleiche der analytischen Daten von Cyclopentadienon-Komplexen an.^[12] Hierbei korrelierten sie die ¹³C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe und die Lage der

Carbonylbanden in den Infrarot-Spektren von Tetracyclon und seinem $\text{Ru}(\text{CO})_3^-$ und $\text{Ni}(\text{COD})$ -Komplex sowie von dem schon in Abb. 2.10 dargestellten cyclophanoiden Cobalt-Komplex und den analogen $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ und $\text{Ni}(\text{COD})$ -Komplexen. Wie in Abb. 2.17 erkennbar, besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Werten.

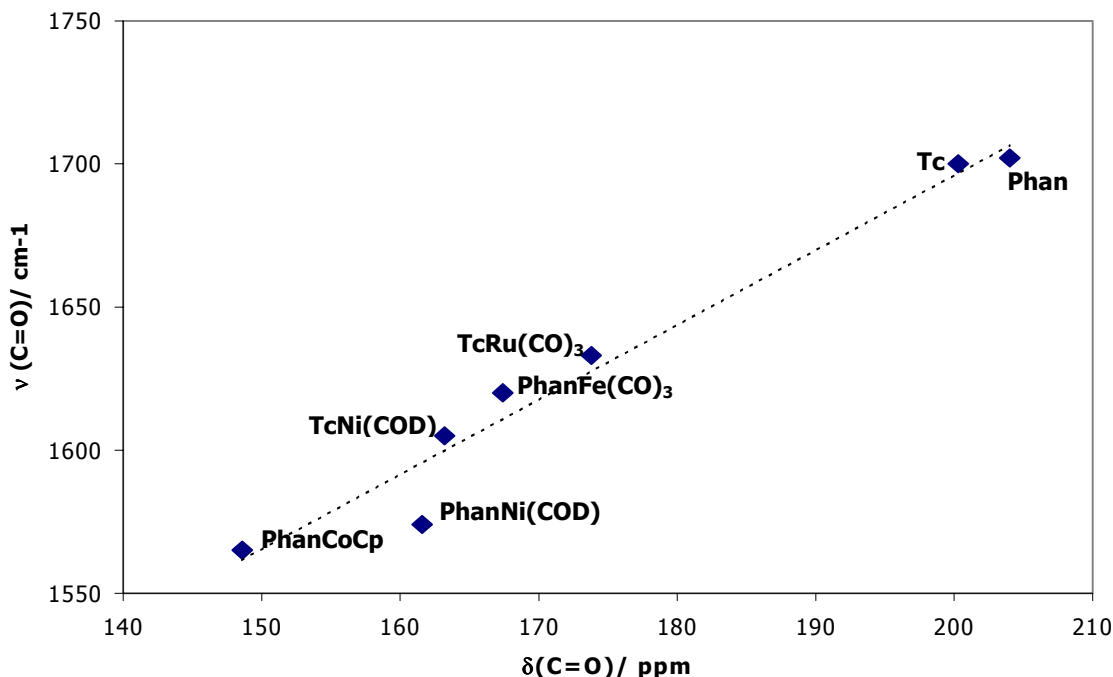


Abb. 2.17: Auftragung von IR-Absorption und ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylfunktionen von Tetracyclon (Tc), des cyclophanoiden Cyclopentadienons (Phan) und ihren Komplexen.^[12]

Diese analytischen Daten stellen somit eine Sonde für die Stärke der Wechselwirkung des Komplex-Fragments mit dem Cyclopentadienon dar. Je stärker die Rückbindung in das Cyclopentadienon ist, desto geringer ist beispielsweise der Tieffeldshift der ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe. Wie man aus obiger Abbildung ableiten kann, nimmt die Rückbindung in der Reihenfolge $\text{CoCp} > \text{Ni}(\text{COD}) > \text{Fe}(\text{CO})_3$ ab.

Aufgrund dieser veränderten elektronischen Verhältnisse zeigen Cyclopentadienon-Metall-Komplexe Reaktivitäten, die sie deutlich von anderen Sandwichverbindungen und ihren freien Liganden unterscheiden. So sind die Carbonylsauerstoffe der Cyclopentadienone nukleophile Zentren und reagieren daher leicht mit guten Elektrophilen wie starken Säuren oder Meerwein-Reagenzien. Dabei entstehen die entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe.^{[12],[18]}

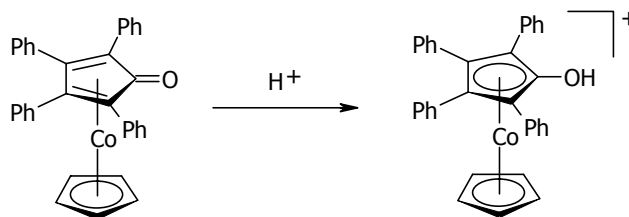


Abb. 2.18: Beispiel für den elektrophilen Angriff auf den Carbonylsauerstoff in Cyclopentadienon-Komplexen.^{[12],[18]}

Die nun folgenden Untersuchungen dienen der Synthese neuartiger donorfunktionalisierter Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe und der Analyse ihrer Reaktivität. Hierzu werden die beiden in Kapitel 1 beschriebenen Cyclopentadienone **1** und **2** verwendet. Zur Einordnung der Ergebnisse werden vergleichende Untersuchungen mit anderen donorfunktionalisierten 4π -Dien-Systemen durchgeführt. Hier bieten sich Diazaphencyclon **3** und 4,5-Diazafluorenon **10** an, die beide ebenfalls über ein Doppelbindungssystem und eine Dipyridylfunktionalisierung verfügen.

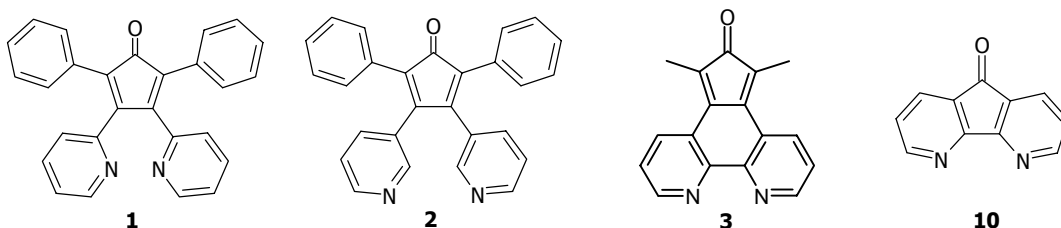


Abb. 2.19: Liganden zur Darstellung donorfunktionalisierter Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe

Wie im Bisherigen Kenntnisstand gezeigt wurde, gibt es eine Fülle von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen, jedoch nur ein einziges Beispiel für einen solchen mit Pyridylfunktionalisierung.^[10] Auffallend ist zudem, dass nur sehr wenige Beispiele für die Synthese von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen durch Liganden-Substitution bekannt sind, sondern die meisten dieser Komplexe durch Cyclisierung am Metallzentrum dargestellt werden.

Aufgrund des leichten Zugangs zu pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen auf dem im vorherigen Kapitel gezeigten Syntheseweg soll im Folgenden gezeigt werden, inwieweit sich die schon vorgestellten Cyclopentadienone durch Ligandenaustausch zu Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen umsetzen lassen. Anschließend wird die Reaktivität der so synthetisierten Verbindungen näher untersucht.

Als Cobalt-Vorstufe eignet sich insbesondere das bereits gezeigte $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, da dieser Komplex aufgrund des Pentamethylcyclopentadienyl-Rests gegenüber Atmosphärien stabiler ist als sein nicht methyliertes Analogon und trotzdem bei erhöhten Temperaturen die Ethylen-Liganden leicht gegen andere Liganden austauscht. Eine Möglichkeit, auch unmethylierte Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragmente einzuführen, ist die Verwendung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, an welchem leicht die Carbonylliganden gegen ein Cyclopentadienon ausgetauscht werden können (s. Bisheriger Kenntnisstand).

Zunächst wird die Reaktivität von 2,5-Diphenyl-3,4-di(2-pyridyl)cyclopentadienon (**1**) untersucht. Daher wird dieser Ligand sowohl mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als auch mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zur Reaktion gebracht. Im Falle des Ethylenkomplexes genügt mehrstündiges Erhitzen auf ca. 60 °C in Toluol, um die Ethylenliganden gegen das Cyclopentadienon auszutauschen, während im Falle von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ Erhitzen in siedendem *p*-Xylol über 10-12 Stunden erforderlich ist, um eine Umsetzung zu erzielen.

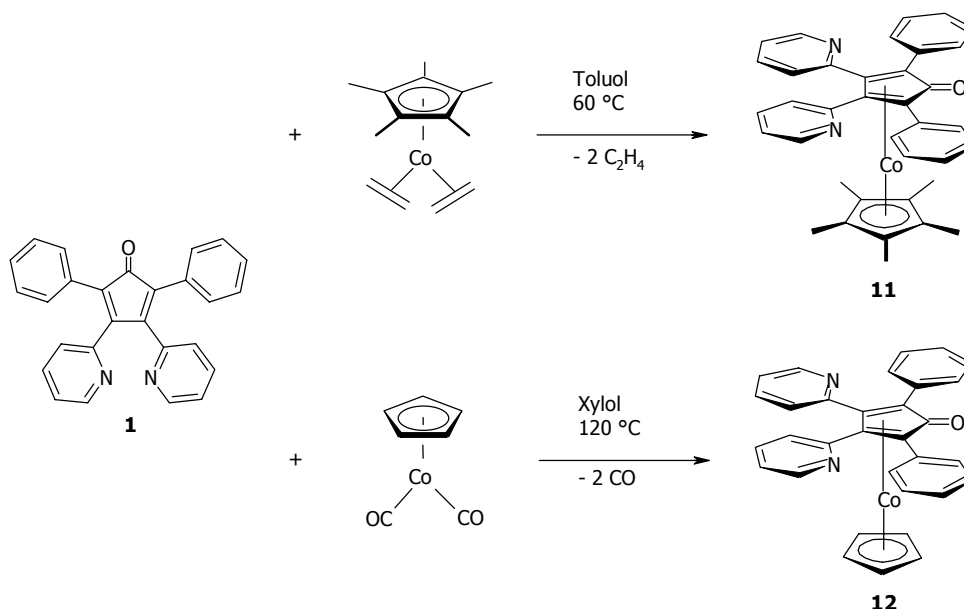


Abb. 2.20: Synthese der Cobalt-Komplexe **11** und **12**.

Beide Cobalt-Komplexe lassen sich aus der Reaktionslösung durch Filtration isolieren, da sie in Toluol bzw. *p*-Xylol nur schlecht löslich sind. Es handelt sich um orangerote

Feststoffe, die luftstabil und gut in polaren Lösemitteln wie Acetonitril, Ethanol oder Dichlormethan löslich sind. Durch langsame Kristallisation aus Chloroform ließen sich von beiden Verbindungen zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Um die Strukturen dieser Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe diskutieren zu können, ist es sinnvoll, einige Größen vorher zu definieren. Wichtige Parameter bei solchen Sandwichverbindungen sind zum einen die Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs des Cyclopentadienons, die durch den Winkel α ausgedrückt wird, zum anderen der Winkel β der beiden Ringsysteme zueinander.

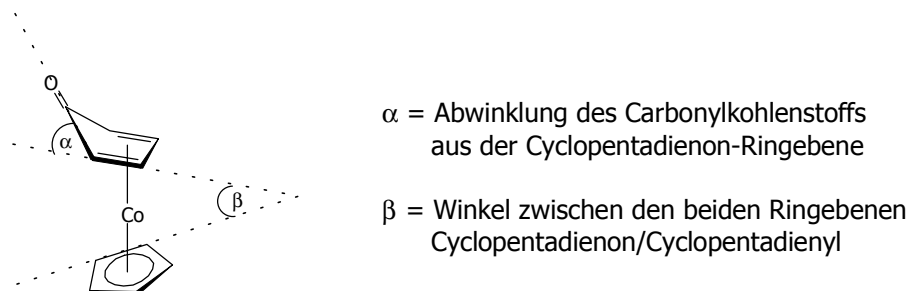


Abb. 2.21: Strukturelle Parameter bei Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexen.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **11** ist in Abb. 2.22 gezeigt.

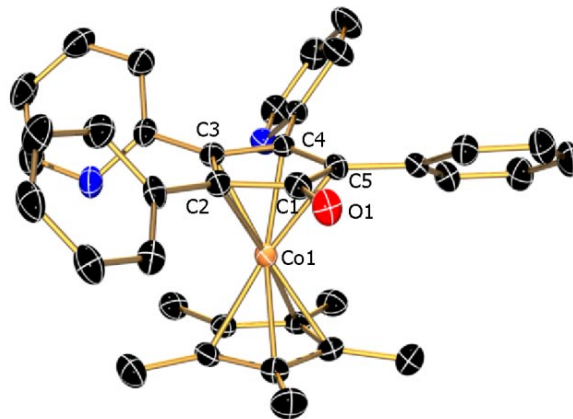


Abb. 2.22: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Zu erkennen ist das zentrale Cobaltatom Co1, das von dem permethylierten Cyclopentadienylrest η^5 -koordiniert wird. Der mittlere Abstand des Cobaltatoms zu den Cyclopentadienylkohlenstoffatomen beträgt 206 pm.^[19] Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich das Cyclopentadienon **1**, dessen η^4 -Bindungssituation durch eine Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs um 7.4° aus der Ringebene des Cyclopentadienons deutlich wird. Daraus resultieren auch die differierenden Abstände der Kohlenstoffatome C1-C5 des Cyclopentadienons zum zentralen Cobaltatom. So sind C3

und C4 202 bzw. 201 pm vom zentralen Cobaltatom entfernt, während die Bindungslängen C2-Co1 und C5-Co1 208 pm betragen. Der Carbonylkohlenstoff C1 ist vom zentralen Cobaltatom mit 223 pm am weitesten entfernt. Trotzdem stehen die idealisierten Ebenen des Cyclopentadienylrests und des Cyclopentadienons annähernd koplanar zueinander, der Diederwinkel β beträgt nur 1.1° .

Bei den Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen handelt es sich um Verbindungen, die aufgrund ihrer Funktionalisierung am Cyclopentadienon im Festkörper als Enantiomerenpaare vorliegen. Die aromatischen Substituenten können rechts- oder linksdrehende „Schaufelrad“-Strukturen ausbilden, die in Lösung aufgrund der geringen Rotationsbarriere nicht zu beobachten sind. In der Festkörperstruktur von **11** ist das Inversionszentrum, welches das eine in das andere Enantiomer überführt, gleichzeitig auch ein kristallographisches Symmetrieelement, so dass hier nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit vorliegt.

Im Gegensatz dazu enthält die asymmetrische Einheit von **12** zwei unabhängige Moleküle. Aufgrund eines fehlgeordneten Chloroform-Moleküls ist die Symmetrie der Elementarzelle von **12** soweit erniedrigt, dass hier beide Stereoisomere in der asymmetrischen Einheit vorliegen.

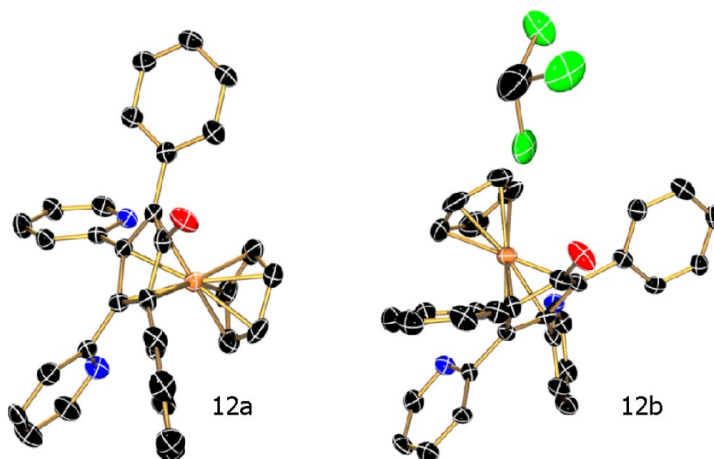


Abb. 2.23: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **12**.

In Abb. 2.24 sind beide Moleküle einzeln dargestellt. Man kann erkennen, dass sich das „Schaufelrad“ in **12a** gegenläufig zu **12b** dreht.

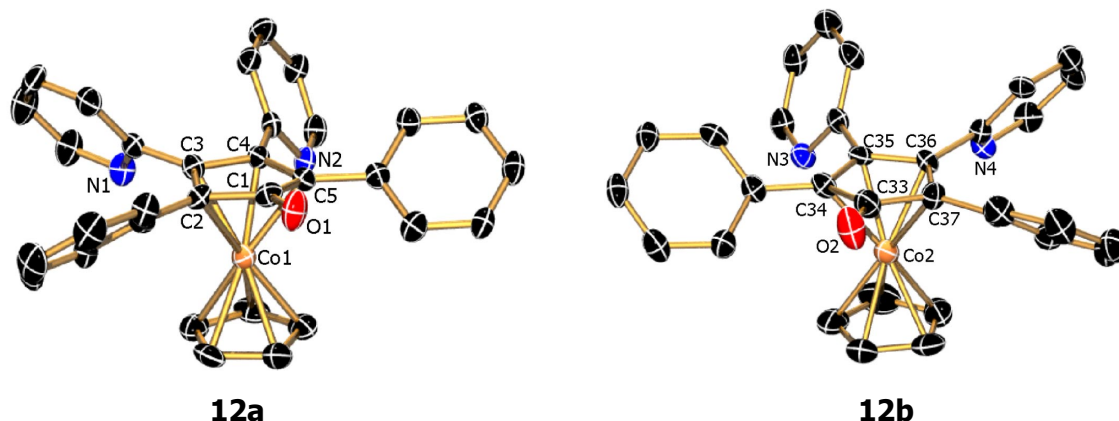


Abb. 2.24: Molekülstruktur im Kristall der beiden Isomere von **12**.

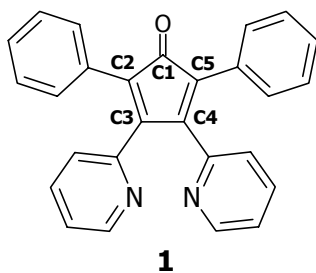
Die Molekülstruktur von **12** im Kristall weist bezüglich der Koordination des zentralen Cobaltatoms nur wenige Abweichungen zu der von **11** auf.

	11	12a
Co1-C1	223.28(23)	226.5(5)
Co1-C2	207.94(22)	207.9(4)
Co1-C3	201.98(23)	201.7(5)
Co1-C4	200.69(23)	198.4(5)
Co1-C5	207.75(23)	203.4(5)
β	1.1°	2.8°
Co-Cp	206	204

Tab. 2.1: Bindungslängen in pm des Cyclopentadienons in **11** und **12a** zum zentralen Cobaltatom.

Die Abstände Co1-C2, Co1-C3 und Co1-C4 sind in beiden Festkörperstrukturen gleich. Auffallend ist die stärkere Abwinkelung des Carbonylkohlenstoffs in **12**, der in einer um 2 pm größeren Bindungslänge Co1-C1 resultiert. Im Gegensatz dazu ist die Bindung zwischen Co1 und C5 in **12** deutlich kürzer als in **11**. Zudem verkürzt sich der mittlere Abstand der Cyclopentadienylkohlenstoffe zum zentralen Cobaltatom um etwa 2 pm auf 204 pm.

Die Molekülstruktur des hier verwendeten Cyclopentadienons **1** wurde bereits im ersten Kapitel erwähnt (s. Abb. 1.30), so dass sich an dieser Stelle ein Vergleich der Strukturen des nicht koordinierten Liganden **1** mit den beiden gerade besprochenen Cobalt-Komplexen **11** und **12** anbietet. In Tab. 2.2 sind dafür die Bindungslängen innerhalb des Cyclopentadienons in den drei Verbindungen zusammengefasst.



	1	11	12a
C1-C2	151.8(3)	147.20(32)	145.8(7)
C1-C5	151.9(3)	148.80(31)	147.4(6)
C2-C3	134.8(3)	143.32(32)	145.3(7)
C3-C4	152.9(3)	143.79(32)	145.3(6)
C4-C5	135.3(3)	144.07(31)	142.3(7)
C1-O1	120.9(3)	124.9(2)	124.6(6)
α	1.7°	7.4°	12.7°

Tab. 2.2: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von unkoordiniertem **1** im Vergleich mit seinem Cp*Co- (**11**) bzw. CpCo-Komplex (**12a**).

Aus dem Vergleich der Bindungslängen und Winkel geht der Einfluss der Koordination eines CpCo-Fragments auf das Cyclopentadienon deutlich hervor. Die Doppelbindungen zwischen C2-C3 und C4-C5 sind um ca. 8.5 pm auf 143.32/144.07 pm (**11**) bzw. 145.3/142.3 pm (**12**) aufgeweitet. Entsprechendes läßt sich auch an der Carbonylfunktion beobachten. Beträgt die C=O-Bindungslänge in **1** 121 pm, so ist sie in **11** und **12** 4 pm länger, was auf die Rückbindung des CpCo-Fragments in das Cyclopentadienon zurückzuführen ist. Auffallend ist außerdem, dass **1** annähernd planar ist, da der Diederwinkel nur 1.7° beträgt, in den entsprechenden Cobalt-Komplexen die Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs jedoch mit 7.9° bzw. 12.7° deutlich größer ist. Insgesamt verteilt sich die Elektronendichte in den Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen gleichermaßen über alle vier Kohlenstoffe C2 bis C5, denn in dem Maße, wie die Bindungslängen C2-C3 und C4-C5 zunehmen, verkürzt sich auch die Bindung zwischen C3 und C4. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit^[20] sind alle Bindungslängen des koordinierten Cyclopentadienons in **11** und **12** gleich.

Analog zu **1** wird auch 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)cyclopentadienon (**2**) mit CpCo(CO)₂ umgesetzt. Auch hier erhält man in guten Ausbeuten den entsprechenden Cobalt-Komplex **13** als rot-orangefarbenen Feststoff. Die Eigenschaften (Löslichkeit, Stabilität gegenüber Atmosphärien) sind ähnlich denen der zuvor beschriebenen Verbindungen **11** und **12**.

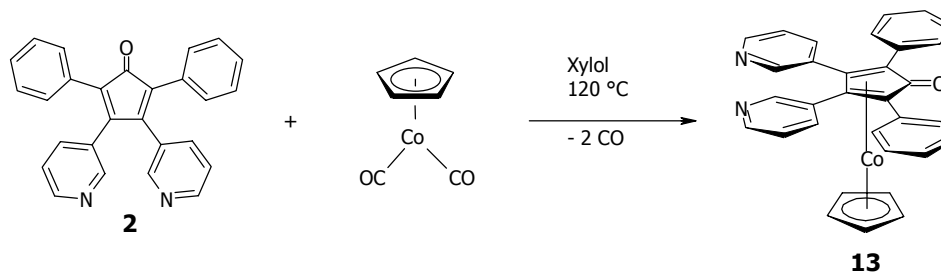


Abb. 2.25: Synthese eines Cobalt-Komplexes mit **2**.

Durch langsame Kristallisation konnten auch hier Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Ergebnis ist in Abb. 2.26 dargestellt.

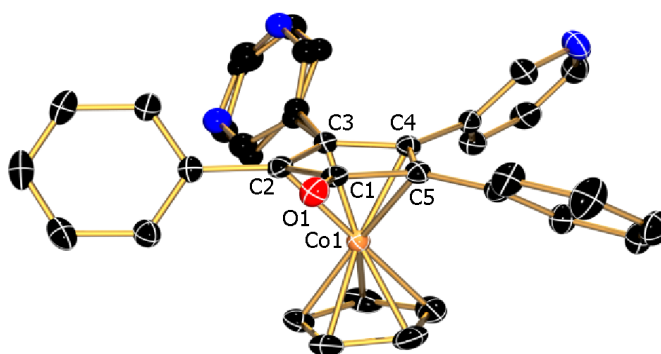


Abb. 2.26: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Zunächst fällt hier eine Fehlordnung eines Pyridylrings ins Auge. Diese Fehlordnung ist annähernd gleichverteilt und konnte nur isotrop verfeinert werden. Ähnlich dem Komplex **12** ist auch in **13** eine deutliche Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs aus der Ebene des Cyclopentadienons von $\alpha=12.9^\circ$ festzustellen. Trotzdem beträgt der Diederwinkel β hier nur 3.5° , so dass sich die Abwinklung nicht stark auf die Lage der Liganden zueinander auswirkt. Auch die anderen Bindungslängen innerhalb des Cyclopentadienons und zum zentralen Cobaltatom entsprechen im Rahmen der Fehlergenauigkeit den schon gezeigten Daten der Verbindung **12**.

Co1-C1	226.71(17)	C1-C2	147.1(2)
Co1-C2	205.16(17)	C1-C5	148.3(2)
Co1-C3	200.61(17)	C2-C3	143.5(2)
Co1-C4	200.32(18)	C3-C4	144.2(2)
Co1-C5	205.87(17)	C4-C5	143.6(2)
\emptyset Co-Cp	205	C1-O1	124.4(2)
β	3.5°	α	12.9°

Tab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) für **13**.

Es stellt sich beim Vergleich der drei Cobalt-Komplexe **11**, **12** und **13** die Frage, ob ein elektronischer Einfluß des unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylrests am Cobalt zu beobachten ist. Es ist bekannt, dass die Einführung von Methylgruppen am Cyclopentadien deutlichen Einfluss auf dessen elektronische Eigenschaften hat.^[21] Der elektronenschiebende Charakter der Methylgruppen könnte dazu führen, dass das Cp*Co-Fragment sich im Vergleich zu CpCo weniger durch die Koordination an das Cyclopentadienon absättigen muss und dadurch auch weniger Einfluß auf die molekularen Parameter des Liganden nimmt. Einziges Indiz für diese Annahme ist die geringere Abwinkelung des Carbonylkohlenstoffs C1 in **11** im Vergleich zu **12** und **13**. Ein elektronischer Effekt ist deswegen nicht auszuschließen, er scheint sich jedoch weniger auf die Beeinflussung des Cyclopentadienons als auf die Abstände der Liganden zum Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragment auszuwirken. Die Abstände der Cyclopentadienylreste zum zentralen Cobaltatom in **12** und **13** sind im Vergleich zum penta-methylfunktionalisierten Cyclopentadienylrest in **11** ca. 2 pm kürzer. Wahrscheinlicher ist unter diesem Aspekt jedoch ein sterischer Effekt, da es sich bei den untersuchten Cyclopentadienonen um sehr sperrig substituierte Verbindungen handelt. Abschließend lässt sich diese Frage nicht ohne weitere Vergleiche mit anderen substituierten Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragmenten klären. In der Literatur sind jedoch bis zu diesem Zeitpunkt nur röntgenstrukturanalytischen Daten von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Resten bekannt.^[22]

Zusätzlich zu den pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen **1** und **2** wird auch untersucht, inwieweit sich die Synthese von Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexen durch Substitution labil gebundener Liganden auch auf andere, strukturell verwandte Systeme übertragen lässt. Zu den verwandten Ligandensystemen gehört das bereits im ersten Kapitel als eines der wenigen Beispiele für pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone vorgestellte Diazaphencyclon (**3**), das eine Kombination aus Cyclopentadienon und Phenanthrolin ist.^[23] Von Diazaphencyclon-Derivaten ist zwar bereits eine Reihe von Ruthenium- und Osmium-Komplexen bekannt,^[24] die Koordinationschemie des Diensystems wurde jedoch nie weiter untersucht.

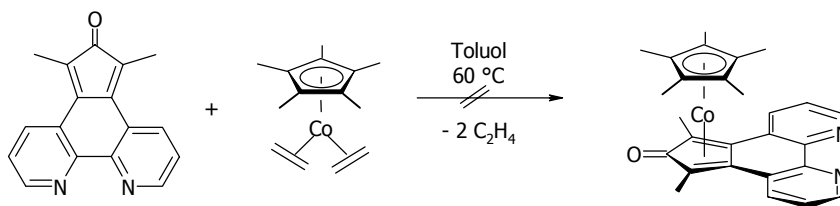


Abb. 2.27: Versuchte Umsetzung von **3** zum Cobalt-Komplex.

Eine Umsetzung von **3** mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ führt nicht zum gewünschten Produkt, es lassen sich nur Zersetzungsprodukte isolieren. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der hohen Bereitschaft zur Dimerisierung von Diazaphencyclon zu suchen. Da **3** im Vergleich zu den beiden erwähnten pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen an den α -Kohlenstoffen weniger sperrig substituiert ist, unterliegt es einer Diels-Alder-Dimerisierung.

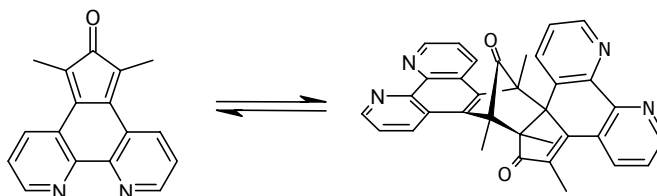


Abb. 2.28: Dimerisierung von **3**.

Es ist zwar eine Reihe organischer Reagenzien bekannt, die **3** als Monomer dem Gleichgewicht entziehen können,^[24] aber die Koordination durch ein Cp^*Co -Fragment ist in diesem Fall elektronisch nicht ausreichend. Auch die Durchführung der Reaktion in einem polaren Lösemittel, welches das Dimer-Monomer-Gleichgewicht weiter auf die Seite des Monomers verschiebt, ist keine Alternative, da $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in polaren Lösemitteln nur bedingt stabil ist.

Eine andere, strukturell den pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen verwandte Verbindung ist das 4,5-Diazafluorenon (**10**). Die Fluorenone gehören definitionsgemäß nicht zu den Cyclopentadienonen, da die Doppelbindungen im Fünfring nicht isoliert vorliegen, sondern in das aromatische System der annelierten Sechsringe eingebunden sind. 4,5-Diazafluorenon ist bezüglich seiner Koordinationschemie als Chelatligand an Ruthenium bereits untersucht worden,^[25] wie alle anderen bislang vorgestellten donor-funktionalisierten Systeme aber nicht bezüglich seiner 4π -Dien-Ligand-Eigenschaften. Ob diese Delokalisation der Doppelbindungen tatsächlich dazu führt, dass man 4,5-Diazafluorenon nicht als 4π -Dien-Liganden auffassen kann, der mit einem Cp^*Co -Fragment einen Komplex bildet, wird mit der nächsten Reaktion untersucht.

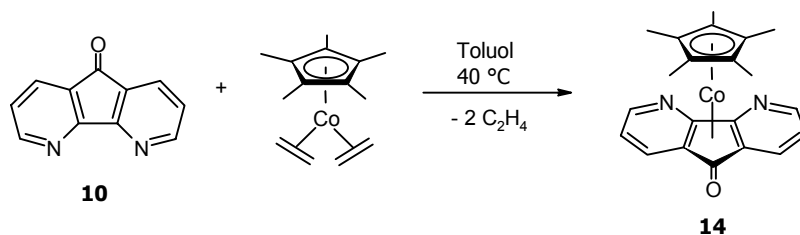


Abb. 2.29: Umsetzung von **10** zum Diazafluorenon-Cobalt-Komplex (**14**).

4,5-Diazafluorenon lässt sich glatt mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ umsetzen und zeigt damit überraschenderweise eine Reaktivität, die der eines Cyclopentadienons entspricht. Vom Reaktionsprodukt **14** können durch langsame Kristallisation Einkristalle erhalten werden. In der folgenden Abbildung ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gezeigt.

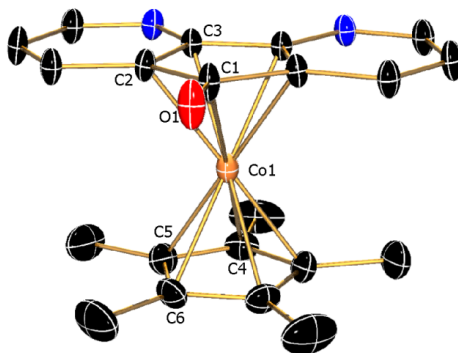


Abb. 2.30: Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Der Diazafluorenon-Cobalt-Komplex **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pmn}21$ und ist durch eine kristallographische Spiegelebene, die von den Vektoren der Bindungen C1-O1 und Co1-C1 aufgespannt wird, sehr symmetrisch.

Wie die eben diskutierten Cyclopentadienon-Komplexe beinhaltet auch diese Verbindung einen η^4 -gebundenen Liganden und einen η^5 -gebundenen Cyclopentadienylrest. Entsprechend dem Bindungsmodus sind auch hier die Bindungslängen im Fünfring größer als im freien Diazafluorenon.

	10 ^[26]	14
C1-O1	121.2(3)	127.5(2)
C1-C2	150.5(4) 148.8(4)	146.02(17)
C2-C3	139.6(4) 139.7(4)	144.41(16)
C3-C3'	148.5(4)	144.1(2)
α	-	2.2°

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) von **10** und **14**.

Der Vergleich der Bindungslängen von 4,5-Diazafluorenon (**10**) mit seinem Cobalt-Komplex **14** offenbart dieselben Veränderungen, wie sie auch bei **11-13** beobachtet werden können.

Im freien Liganden **10** kann noch eine deutliche Bindungsalternanz im Fünfring beobachtet werden. Die Bindungen zum Carbonylkohlenstoff und die Bindung C3-C3' sind 149-150 pm lang, während die Doppelbindungen C2-C3 eine Bindungslänge von 140 pm aufweisen. Im Vergleich dazu sind in **14** die Bindungen C2-C3 und C3-C3' mit 144 pm gleich lang und auch die Bindungslängen zum Carbonylkohlenstoff sind mit 146 pm deutlich verkürzt. Die Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs C1 aus der Ligandenebene ist mit 2.2° sehr gering, was auf der Annelierung mit den beiden Pyridinringen beruht. Auch in **14** beobachtet man also eine Verteilung der Elektronendichte auf alle Kohlenstoffe des Fünfringsystems. Überraschend ist die deutliche Bindungsverlängerung der C=O-Bindung von 121 pm in **10** auf 127 pm in **14**. Ein Grund für diesen drastischeren Effekt als in **11-13** ist in folgender Tabelle zu finden.

Co1-C1	217.0(2)
Co1-C2	207.83(15)
Co1-C3	203.19(15)
∅ Co-Cp	206
β	0.4°

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **14**.

Aus Tab. 2.4 läßt sich entnehmen, dass die beiden Ringsysteme nahezu koplanar zueinander angeordnet sind, da sie nur einen Diederwinkel β von 0.4° zueinander aufweisen. Aufgrund der geringeren Abwinklung des Carbonylkohlenstoffs aus der Ringebene als in den anderen Cobalt-Komplexen ist der Abstand zum zentralen Cobaltatom Co1-C1 mit 217 pm auffallend kurz. Hieraus resultiert eine stärkere Wechselwirkung des Cobaltatoms mit der Carbonylfunktion. Die Bindungslängen der anderen Ringkohlenstoffe zum zentralen Cobaltatom wie auch der mittlere Abstand des Cyclopentadienylrests sind im erwarteten Bereich.

Die Kristallpackung zeigt große Regelmäßigkeit, die auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen zurückzuführen ist. Die einzelnen Moleküle sind in eine Dimension direkt übereinander angeordnet, der Abstand zwischen zwei Molekülen entspricht mit 333 pm genau dem Abstand der beiden Liganden im Molekül. Hieraus erklärt sich die Tendenz zur Fehlordnung der Cobaltatome, die in einem Verhältnis von

95:5 auf die Positionen zwischen den beiden Ringsystemen verteilt sind. In den anderen beiden Dimensionen sind die Moleküle, wie in Abb. 2.31 dargestellt, versetzt zueinander angeordnet.

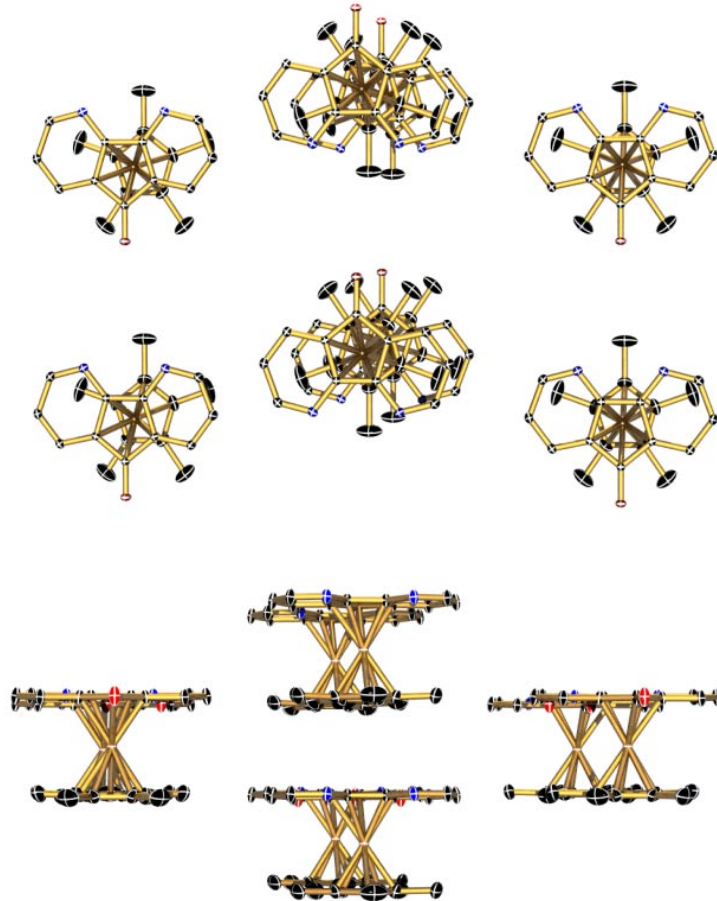


Abb. 2.31: Ansicht der Molekülpackung von **14** (untere Abb. um 90° gedreht).

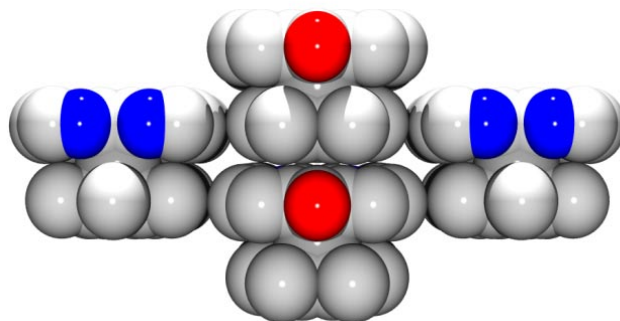


Abb. 2.32: Kalottenmodell zur Veranschaulichung der Stapelwechselwirkungen im Kristall von **14** (grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch Substitution von Liganden wie Kohlenmonoxid oder Ethen in Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexen vier unterschiedliche Cyclopentadienon- bzw. Fluorenon-Cobalt-Komplexe synthetisiert werden können. Zum Vergleich dieser Verbindungen außerhalb struktureller Parameter lassen sich die NMR- und IR-spektroskopischen Daten heranziehen. Wie schon im Bisherigen Kenntnisstand beschrieben, zeichnet die Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe eine starke Rückbindung des Metallkomplexfragments zum Cyclopentadienon aus. Dieses äußert sich in der deutlichen Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanzen wie auch in einer Verschiebung der IR-Banden für die Carbonylgruppe.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit dargestellten Cobalt-Komplexe und ihrer Liganden bestätigt den schon früher gefundenen annähernd linearen Zusammenhang zwischen ^{13}C -NMR-Resonanz und IR-Absorption (s. Bisheriger Kenntnisstand Abb. 2.17).

	1	2	10	11	12	13	14
$\nu(\text{C=O})/\text{cm}^{-1}$	1715	1715	1716	1586	1592	1590	1546
$\delta(\text{C=O})/\text{ppm}$	200.7	198.9	189.6	150.0	153.6	152.2	155.8

Tab. 2.6: $\delta(\text{C=O})$ und $\nu(\text{C=O})$ von den Liganden **1**, **2** und **10** und den Komplexen **11-14**.

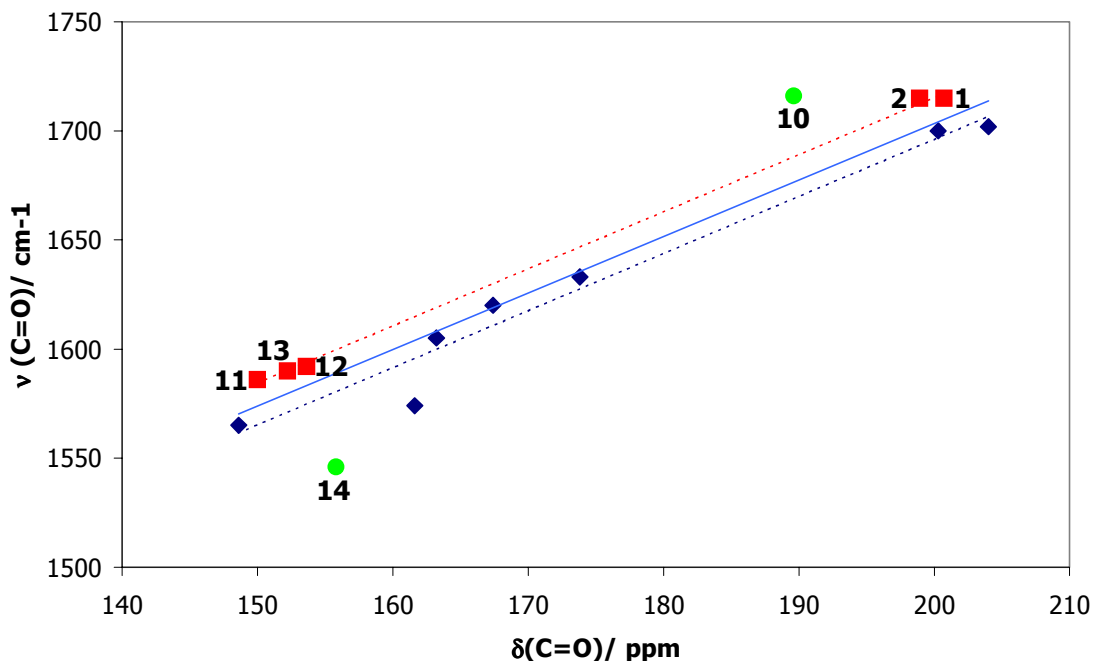


Abb. 2.33: Korrelation zwischen $\delta(\text{C=O})$ und $\nu(\text{C=O})$ (Werte s.: Tab. 2.6, Abb. 2.17).

Man kann an dieser Auftragung sehr gut erkennen, dass tatsächlich ein etwa linearer Zusammenhang zwischen ^{13}C -NMR-Resonanz und Carbonylbande im Infrarot-Spektrum

besteht. Die Auftragung der in dieser Arbeit beschriebenen Cyclopentadienone und ihrer Cobalt-Komplexe (rote Quadrate) zeigt einen linearen Verlauf (rote durchbrochene Linie, $R^2 = 0,99$) und passen gut zu den in der Literatur beschriebenen Werten (blaue Rauten, blaue durchbrochene Linie). Eine lineare Regression für alle Werte liefert die durchgezogene blaue Linie. 4,5-Diazafluorenon und sein Cobalt-Komplex (grüne Punkte) fallen in dieser Auftragung heraus, liegen aber im selben Wertebereich wie die Cyclopentadienonverbindungen.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den gefundenen Molekülstrukturen der Verbindungen. Die Liganden **1**, **2** und **10** sind sich sowohl bezüglich der Carbonyl-Schwingungsfrequenz von 1715 cm^{-1} als auch der C=O-Bindungslänge der Carbonylfunktion von 121 pm sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu liegen in den Cyclopentadienon-Komplexen **11-13** die Bindungslängen der Carbonylfunktionen einheitlich bei ca. 124 pm , während die Carbonyl-Bindungslänge im Diazafluorenon-Komplex **14** mit 127 pm deutlich länger ist. Analog dazu liegen die Carbonyl-Schwingungsfrequenzen der Komplexe **11-13** bei 1590 cm^{-1} , die von **14** jedoch bei 1550 cm^{-1} . Ursache dafür ist die durch die Annelierung erzwungene Planarität des Diazafluorenon-Liganden in **14**, die zu einer starken Beeinflussung durch das CpCobalt-Fragment führt. Bezüglich der elektronischen Verhältnisse beobachtet man ebenfalls Unterschiede zwischen den Cyclopentadienonen und Diazafluorenon. Das delokalisierte π -System in **10** führt zu einem gut 10 ppm hochfeldverschobenen ^{13}C -NMR-Resonanzen im Vergleich zu den Cyclopentadienonen **1** und **2**. Im Gegensatz dazu sind die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe von **11-14** mit $151\text{-}155\text{ ppm}$ etwa gleich.

Synthese von Cobaltoceniumverbindungen

Die hier beobachteten, durch Komplexbildung bewirkten Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylgruppe und auch ihre deutlich verschobenen Banden im IR-Spektrum sollten ihre Bestätigung auch in einer veränderten Reaktivität der an das Metall gebundenen Cyclopentadienone finden. Um zu untersuchen, ob der Carbonylsauerstoff in den Komplexen tatsächlich deutlich nukleophiler ist, wird exemplarisch **11** mit verschiedenen elektrophilen Substanzen umgesetzt.

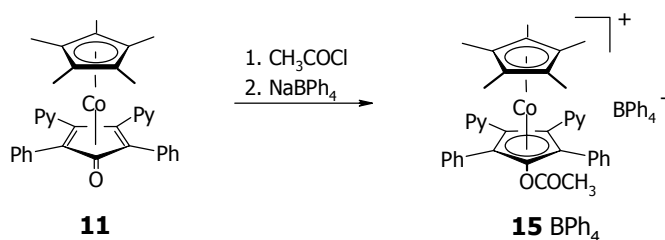


Abb. 2.34: Umsetzung von **11** mit Acetylchlorid.

Zunächst wird **11** mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht, einem vergleichsweise milden Elektrophil. Gibt man den dunkelroten Cobalt-Komplex in Acetylchlorid, so löst er sich spontan, und man erhält eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des Acetylchlorids lässt sich das acetylierte Produkt **15** als Chlorid isolieren. Durch Anionenaustausch mit Natriumtetraphenylborat lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Das Ergebnis ist in Abb. 2.35 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird das Tetraphenylborat-Gegenion nicht gezeigt.

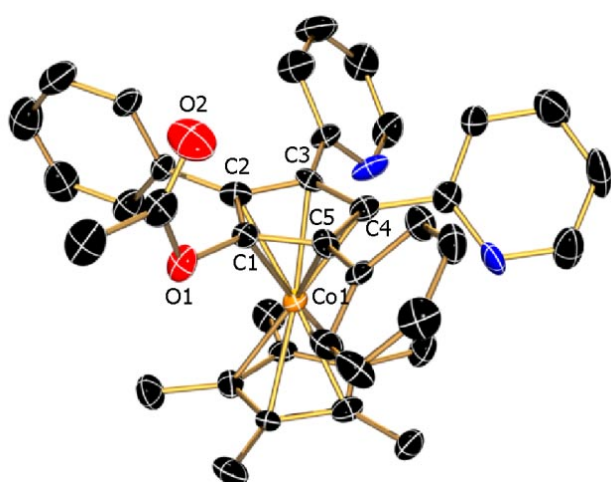


Abb. 2.35: Molekülstruktur von **15⁺** im Kristall.

Co1-C1	204.1(7)
Co1-C2	208.5(8)
Co1-C3	206.8(7)
Co1-C4	208.0(8)
Co1-C5	209.6(7)
Co1-N1	357.5
Co1-N2	364.9
α	2.9
β	1.9

Tab. 2.7: Ausgewählte Strukturparameter von **15⁺** (in pm und $^\circ$).

Im Gegensatz zu den Cyclopentadienon-Komplexen tritt hier keine Abwinklung des ehemaligen Carbonylkohlenstoffs nach außen auf, im Gegenteil beobachtet man eine leichte Abwinklung zum zentralen Cobaltatom hin mit -2.9° . Das äußert sich auch in den Bindungslängen, bei denen die Bindung Co1-C1 mit 204.1 pm mehr als 2 pm kürzer ist als alle anderen Bindungen zu diesem Ringsystem. Trotz allem sind die Ebenen der beiden Cyclopentadienylringe mit 1.9° quasi koplanar zueinander angeordnet. Der gemittelte Abstand der Kohlenstoffatome des ehemaligen Cyclopentadienonrings zum zentralen Cobaltatom beträgt 207 pm und ist damit um ca. 3 pm länger als die gemittelten Cobalt-Kohlenstoff-Abstände in den Cyclopentadienon-Komplexen.

Für weitere Reaktionen ist **15**⁺ nur bedingt geeignet, da es sich bei der Acetoxylfunktion um eine verhältnismäßig leicht abspaltbare und durch Säuren angreifbare Gruppen handelt. Dieses ist von Nachteil, wenn in folgenden Untersuchungen die Koordinationschemie der Pyridylfunktionen in protischen Medien untersucht wird. Daher wird versucht, eine hydrolysestabile Funktion einzuführen.

Die Umsetzung des Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexes **11** mit einem Äquivalent Methyltriflat liefert neben nicht umgesetztem Edukt ein Gemisch von ein-, zwei- und dreifach methylierten Produkten. Die Reaktivität der Pyridylstickstoffe ist der des Carbonylsauerstoffs so ähnlich, dass das gewünschte, nur am Sauerstoff methylierte Cobaltoceniumsalz nicht isoliert werden kann.

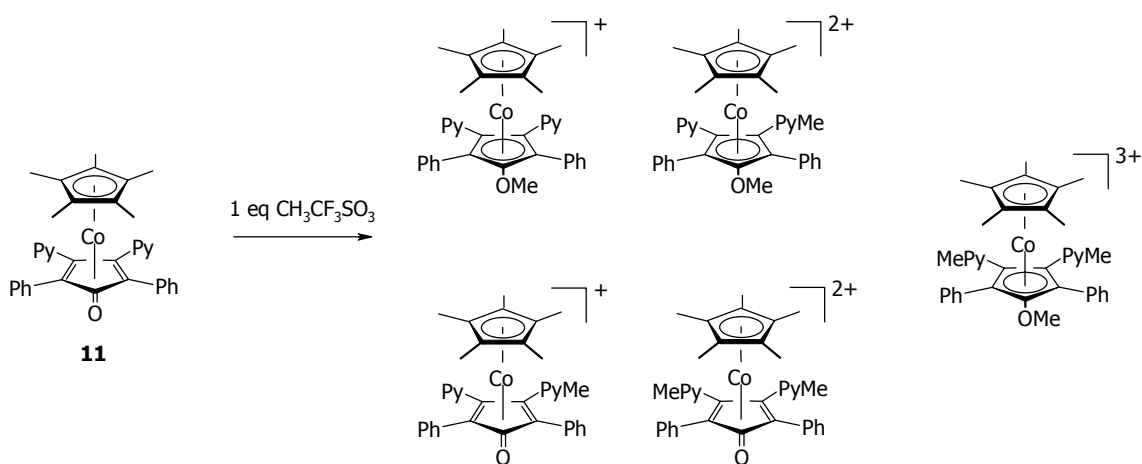


Abb. 2.36: Umsetzung von **11** mit einem Äquivalent Methyltriflat.

Durch Umsetzung mit einem Überschuß Methyltriflat lässt sich das dreifach methylierte Cobaltoceniumsalz **16**(CF₃SO₃)₃ sauber isolieren.

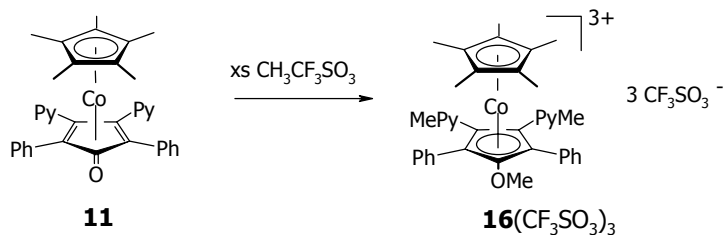
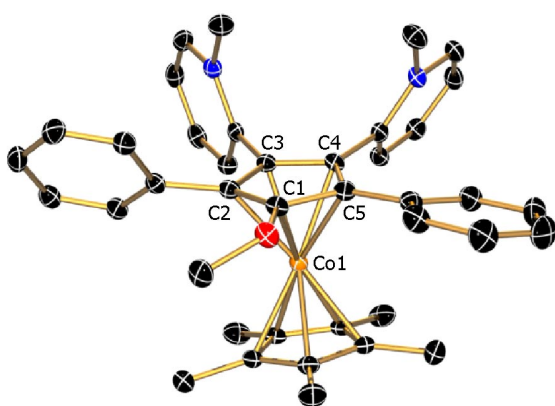


Abb. 2.37: Synthese des dreifach methylierten Cobaltoceniumsalzes **16**(CF₃SO₃)₃.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die dreifache Methylierung, wie in Abb. 2.38 zu sehen. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die drei Triflat-Gegenionen nicht dargestellt.)



Co1-C1	212.36(17)
Co1-C2	212.46(17)
Co1-C3	206.02(17)
Co1-C4	206.95(17)
Co1-C5	209.8(18)
α	-1.3
β	9.2

Abb. 2.38: Molekülstruktur von **16**³⁺ im Kristall. Tab. 2.8: Ausgewählte Strukturparameter von **16**³⁺ (in pm und °).

Der relativ große Winkel von 9.2° zwischen den Ebenen der beiden Cyclopentadienylringe ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Der ehemalige Cyclopentadienonring ist nahezu perfekt planar und zeigt ähnlich wie die Molekülstruktur von **15**⁺ eine Abwinklung des Kohlenstoffs C1 von -1.3° in Richtung des zentralen Cobaltatoms. Die Bindungslängen der Kohlenstoffe zum Cobalt eine deutliche Schräglage des Ringes, da sie in einem Bereich zwischen 206.0 (Co1-C3) und 212.5 pm (Co1-C2) liegen.

16(CF₃SO₃)₃ ist eine luft- und feuchtigkeitsstabile gelbe Verbindung. Versuche, die Methylgruppen am Stickstoff durch Umsetzung mit der stärkeren Base Dimethylaminopyridin (DMAP) wieder abzuspalten, führen im NMR-Versuch nicht zum Erfolg. Zwar erfolgt eine Abspaltung der Methylgruppen, diese verläuft jedoch nicht spezifisch, so dass auf diesem Wege das einfach O-methylierte Cobaltoceniumsalz nicht zugänglich ist.

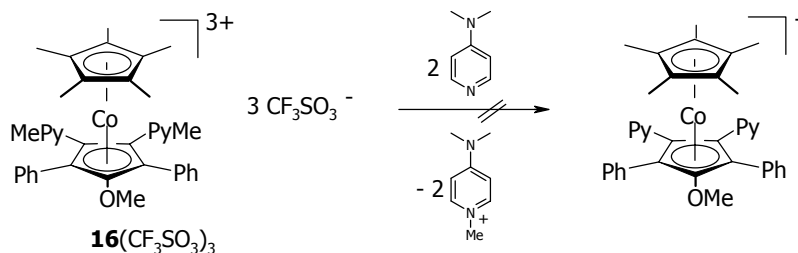


Abb. 2.39: Versuchte Umsetzung von **16** (CF_3SO_3)₃ mit DMAP.

Ein weiterer Versuch, zu einem Cobaltoceniumsalz mit einer hydrolysestabilen Alkoxy-Gruppe zu gelangen, ist die Umsetzung von **11** mit Tritylchlorid. Der Vorteil der Tritylgruppe liegt in ihrem großen sterischen Anspruch, der einen elektrophilen Angriff auf die Pyridylstickstoffe erschweren sollte. Allerdings zeigt sich, dass der sterische Anspruch der Tritylgruppe so groß ist, dass gar keine Umsetzung beobachtet werden kann. Auch Rühren über mehrere Wochen in Dichlormethan führt laut NMR-Kontrolle zu keiner Reaktion.

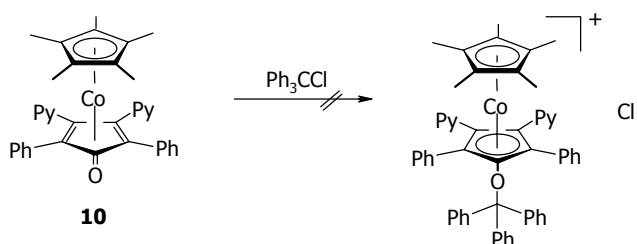


Abb. 2.40: Versuch der Synthese eines tritylfunktionalisierten Cobaltoceniumsalzes.

Wie an diesen Umsetzungen zu erkennen ist, zeigen Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe tatsächlich eine erhöhte Carbonylreaktivität, so dass sie leicht mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt werden können. Die Schwierigkeit bei den hier untersuchten pyridylfunktionalisierten Systemen beruht auf der Beobachtung, dass solche Cyclopentadienon-Komplexe natürlich nicht nur am Carbonylsauerstoff, sondern auch an den Pyridylstickstoffen elektrophil angegriffen werden können. Zwar wird bei Verwendung von Acetylchlorid selektive Sauerstoff-Funktionalisierung beobachtet, im Gegensatz dazu reagiert Methyltriflat jedoch sowohl mit den Pyridylstickstoffen wie auch mit dem Carbonylsauerstoff. Versuche, mit sterisch anspruchsvollen Elektrophilen wie Tritylchlorid selektive O-Alkylierung zu erhalten, führen nicht zum Erfolg.

Fazit

Es kann gezeigt werden, dass sich mit den beiden Cyclopentadienonen **1** und **2** durch Austausch von Kohlenmonoxid oder Ethylen an Cyclopentadienyl-Cobalt-Verbindungen drei neuartige donorfunktionalisierte Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexe synthetisieren lassen. Überraschenderweise gelingt auch die Synthese eines analogen Diazafluoren-Komplexes, obwohl beim 4,5-Diazafluoren (**10**) die Doppelbindungen in ein aromatisches System eingebunden sind. Im Gegensatz dazu kann Diazaphencyclon (**3**) aufgrund seiner Diels-Alder-Dimerisierung nicht mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ umgesetzt werden.

Die Reaktivität dieser neuen Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexe wird beispielhaft an Verbindung **11** untersucht. Es lassen sich durch Umsetzung von **11** mit Elektrophilen wie Acetylchlorid oder Methyltriflat verschiedene Cobaltoceniumverbindungen darstellen. Hierbei wird bei Umsetzung mit Methyltriflat neben der O-Alkylierung auch Alkylierung der Pyridylstickstoffe beobachtet.

Für Untersuchungen der Koordinationschemie der Pyridylfunktionen von Cyclopentadienonsystemen stehen nun neben den beiden Ausgangsverbindungen **1** und **2** sowohl die Cobalt(I)-Verbindungen **11**, **12** und **13** als auch das Cobaltoceniumsalz **15**⁺ zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

4,5-Diazafluoren^[27]

Bis(η^2 -ethen)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(I)^[28]

Alle weiteren Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren:

- $^1\text{H-NMR}$: Bruker Avance DRX 500 (500.132 MHz)
 CHCl_3 $\delta = 7.15$ ppm, CHD_2CN $\delta = 1.93$ ppm,
 TMS als externer Standard
- $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker Avance DRX 500 (125.771 MHz)
 CDCl_3 $\delta = 77.0$ ppm, CD_3CN $\delta = 1.3$ ppm; 118.2 ppm,
 Protonenbreitbandenkoppelt, TMS als externer Standard

Alle Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm.

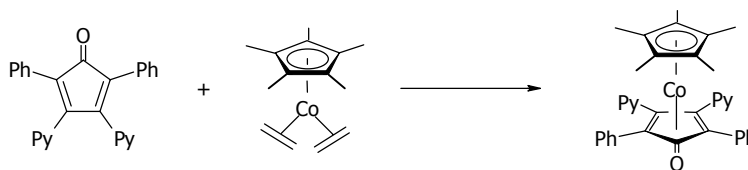
Massenspektren:

PE Biosystems Voyager System 1161, es sind nur charakteristische Fragmentionen angegeben.

Elementaranalysen:

Perkin-Elmer-240 Elementaranalysator, Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Darstellung von **11**:



Zu einer Lösung des Cyclopentadienons in Toluol (100 mL pro 10.00 mmol) wird eine äquimolare Menge des Bis(ethen)-Cobaltkomplexes gegeben und diese Mischung bei 50°C gerührt. Während des Erwärmens setzt Gasentwicklung ein, und die Reaktion kann beendet werden, wenn kein Ethen mehr der Reaktionsmischung entweicht. Nach dem Abkühlen kann der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert werden. Er wird noch zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **11** als roten mikrokristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 85 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.45$ (s, 15H, Cp^*), 6.95 (d, 2H), 7.05 (t, 2H), 7.14 (m, 6H), 7.35 (t, 2H), 7.72 (d, 4H), 8.45 (d, 2H).

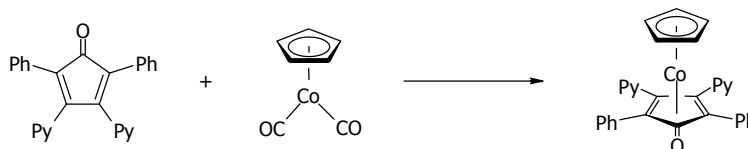
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 8.00$ (Cp-CH_3), 77.8, 90.9, 92.6 (Cp^*), 121.6, 126.2, 126.3, 127.2, 130.0, 132.6, 135.0, 148.9, 150.0, 154.9 (C=O).

MS (ESI): $m/z = 581.2$ [M^+].

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OCo}$: ber.: C: 76.54 % H: 5.73 % N: 4.82 %
 (580.62 g/mol): gef.: C: 75.98 % H: 5.72 % N: 4.77 %.

IR(KBr): 3056(w), 2982(w), 2902(w), 1601(m), 1587(m), 1562(s), 1499(m), 1482(m), 1447(w), 1379(m), 766(m), 752(m), 713(m), 699(m).

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von (η^4 -Cyclopentadienon)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)- Verbindungen



Äquimolare Mengen des Cyclopentadienons und des Dicarbonyl-Cobalt-Komplexes werden in *p*-Xylol gelöst (2 mL pro 1 mmol) und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kann der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex durch Filtration aus der Reaktionsmischung isoliert werden und wird anschließend noch dreimal mit 20 mL Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man die Komplexe als orangefarbene oder rote Feststoffe.

12:

Der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex fällt als dunkelroter mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 89 % an.

¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 4.98 (s, 5H, Cp), 7.09 (t, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.22 (m, 6H), 7.42 (t, 2H), 7.63 (d, 4H), 8.41 (d, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 79.1, 85.9 (Cp), 92.80, 122.1, 126.7, 127.1, 127.8, 128.9, 130.3, 133.1, 135.2, 149.1, 153.6 (C=O).

MS (ESI): m/z = 511.0 [M⁺].

C₃₂H₂₃N₂OCo: ber.: C: 75.29 %, H: 4.54 %, N: 5.49 %.
(510.49 g/mol) gef.: C: 76.04 %, H: 4.93 %, N: 4.96 %.

IR(KBr): 3057 (m), 1593 (s), 1565 (m), 1499 (m), 1483 (m), 1448 (m), 1409 (m), 853 (m), 817 (m), 792 (m), 763 (m), 713 (m), 696 (m), 646 (m), 591 (m).

13:

Man erhält nach der Aufarbeitung **13** als orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 81 %.

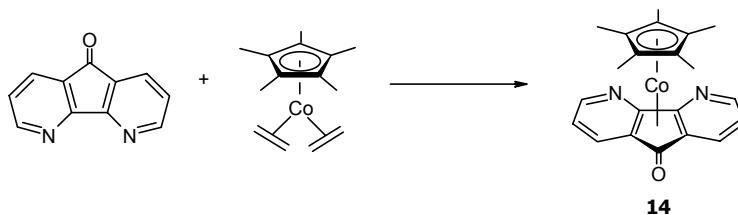
¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 4.93 (s, 5H, Cp), 7.10 (m, 2H), 7.24 (m, 6H), 7.35 (m, 2H), 7.53 (m, 4H), 8.47 (m, 4H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ(ppm) = 79.3, 85.8 (Cp), 90.0, 123.2, 127.8, 128.3, 128.9, 130.9, 132.9, 139.0, 149.4, 152.5, 158.1 (C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 511.1 [M⁺].

C₃₂H₂₃N₂OCo: ber.: C: 75.29 %, H: 4.54 %, N: 5.49 %.
(510.49 g/mol) gef.: C: 74.99 %, H: 4.699%, N: 5.367 %.

IR(KBr): 3080 (m), 1590 (s), 1497 (m), 1484 (m), 1445 (m), 1412 (m), 1022 (s), 760 (s), 729 (s), 708 (s), 571 (m), 557 (m).

Darstellung von 14:

Zu einer Lösung von 3.64 g (20.7 mmol) 4,5-Diazafluorenon in 100 mL Toluol werden 5.00 g (20.0 mmol) des Bis(ethen)-Cobaltkomplexes gegeben und diese Mischung bei 50°C gerührt. Während des Erwärms setzt Gasentwicklung ein, und die Reaktion kann nach sieben Stunden beendet werden. Nach dem Abkühlen wird der Diazafluorenon-Cobalt-Komplex durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 6.88 g (18.2 mmol) **14** als braunen mikrokristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 91 %.

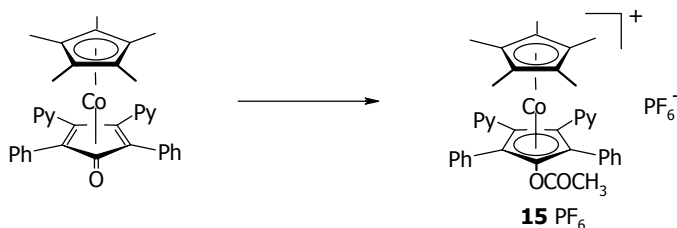
¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 1.20 (s, 15H, Cp*), 7.21 (m, 2H), 8.02 (m, 2H),
8.98 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 7.09, 29.66, 89.50, 101.9, 121.4, 135.1, 155.8.

MS (MALDI-TOF/DHB): 376.1 [M⁺].

C₂₁H₂₁N₂OCo: ber.: C: 67.02 %, H: 5.62 %, N: 7.44 %.
(376.35 g/mol) gef.: C: 66.96 %, H: 5.408 %, N: 8.1 %.

IR (KBr): 3423 (m), 3035 (w), 2973 (w), 2915 (w), 1571 (s),
1546 (s), 1474 (w), 1378 (s), 1332 (m), 1071 (w),
1025 (w), 807 (m), 794 (m), 734 (m), 644 (w).

Darstellung von 15 PF₆:

Zu 181.0 mg (0.31 mmol) **11** werden 6.0 mL frisch destilliertes Acetylchlorid getropft. Die sich bildende klare gelbe Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Acetylchlorid im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende gelborangefarbene Feststoff wird in 5 mL Ethanol aufgenommen und tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Hierbei fällt das acetylierte Cobaltoceniumsalz als Hexafluorophosphat aus der Lösung aus, wird abfiltriert, mit jeweils 10 mL Diethylether und Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Auf diese Weise erhält man 234 mg (0.25 mmol, 80 %) **15** PF₆ als gelben Feststoff.

Analog lässt sich das Cobaltoceniumsalz auch als Tetraphenylborat darstellen.

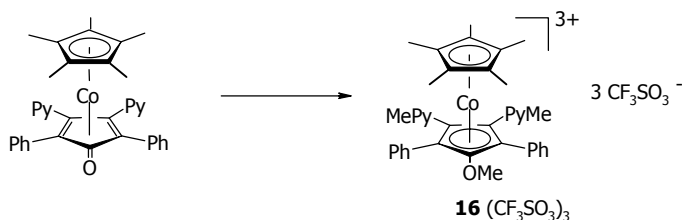
¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 1.69 (s, 15H, Cp*), 2.33 (s, 3H, -COCH₃), 6.67 (d, 2H), 7.05 (m, 4H), 7.27 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.41 (t, 2H), 7.50 (d, 2H), 8.50 (d, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 8.94, 20.64, 93.7, 94.0, 99.5, 123.8, 125.9, 126.4, 129.0, 129.5, 130.0, 136.2, 149.1, 149.8, 168.8.

MS (MALDI-TOF/DHB): m/z (%) = 624.23 (100)[M⁺].

C₃₉H₃₆N₂O₂F₆PCo: ber.: C: 60.94 % H: 4.72 % N: 3.64 %.
(768.63 g/mol) gef.: C: 60.91 % H: 4.72 % N: 3.61 %.

IR(KBr): 3441 (w), 1779 (s), 1586 (m), 1480 (w), 1412 (m), 1374 (m), 1177 (s), 1130 (m), 1078 (m), 1014 (m), 880 (m), 841 (s), 763 (m), 709 (m), 588 (m), 558 (s).

Darstellung von 16 (CF₃SO₃)₃:


527.6 mg **11** werden mit 10 mL Methyltriflat versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Hochvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbbraune Rückstand in 5.0 mL Ethanol suspendiert. Nach Filtration und Waschen mit Diethylether und Hexan erhält man 456 mg (47 %) **16**(CF₃SO₃)₃ als gelben Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN): δ(ppm) = 1.61 (s, 15H, Cp*), 3.62 (s, 6H, N-CH₃), 4.10 (s, 3H, O-CH₃), 7.32 (d, 4H), 7.54 (t, 4H), 7.61 (m, 2H), 7.98 (d, 2H), 8.12 (m, 2H), 8.62 (d, 2H), 8.75 (m, 2H).

¹³C-NMR (CD₃CN): δ(ppm) = 10.29, 48.20, 65.16, 89.77, 94.11, 102.7, 103.4, 126.0, 131.2, 131.3, 131.8, 133.1, 134.6, 144.7, 149.8, 152.2.

MS (MALDI-TOF/DHB): m/z = 774.15 [**16**⁺ + CF₃SO₃⁻], 625.22 [M⁺], 431.15 [**16**⁺ - CoCp*].

C₄₃H₄₂N₂O₁₀F₉S₃Co: ber.: C: 48.14 % H: 3.95 % N: 2.61 %.
(1072.93 g/mol) gef.: C: 48.17 % H: 4.24 % N: 2.91 %.

IR(KBr): 3504 (w), 3093 (w), 1626 (m), 1583 (m), 1520 (m), 1487 (m), 1429 (m), 1400 (m), 1378 (m), 1260 (s), 1224 (s), 1154 (s), 1076 (w), 964 (s), 766 (m), 732 (m), 703 (m), 573 (s), 517 (m).

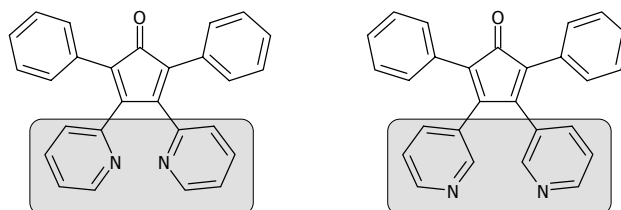
Literatur und Bemerkungen

- [1] Y. Blum, Y. Shvo, D.F. Chodosh, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, L25.
- [2] B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J.H. Teuben, *Organometallics* **1990**, *9*, 1925.
- [3] (a) R.L. Beddoes, E.S. Cook, M.J. Morris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1810.
(b) H. Adams, N.A. Baileys, P.D. Hempstead, M.J. Morris, S. Riley, R.L. Beddoes, E.S. Cook, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 91.
- [4] K. Mauthner, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 181.
- [5] (a) G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5307.
(b) P.K. Baker, K. Broadley, N.G. Connelly, B.A. Kelly, M.D. Kitchen, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1710.
- [6] (a) M.I. Bruce, J.R. Knight, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 411.
(b) N.A. Bailey, V.S. Jassal, R. Vefghi, C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2815.
- [7] M.R. Burke, T. Funk, J. Takats, *Organometallics* **1994**, *13*, 2109.
- [8] (a) K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1994**, *13*, 5054. (b) E. Rüba, K. Mereiter, K.M. Soldouzi, C. Gemel, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **2000**, *19*, 5384.
- [9] R.S. Dickson, G.R. Tailby, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 1531.
- [10] R.M. Harrison, T. Brotin, B.C. Noll, J. Michl, *Organometallics* **1997**, *16*, 3401.
- [11] F.-E. Hong, J.-Y. Wu, Y.-C. Huang, C.-K. Hung, H.-M. Gau, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 98.
- [12] P. Jutzi, U. Siemeling, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **1989**, *8*, 1744.
- [13] D.W. Slocum, T.R. Engelmann, R.L. Fellows, M. Moronski, S. Duraj, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C21.
- [14] S. McVey, P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2429.
- [15] D.W. Slocum, M. Moronski, R. Gooding, S. Duraj, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C26.
- [16] L. Garlaschelli, M.C. Malatesta, S. Panzeri, A. Albinati, F. Ganazzoli, *Organometallics* **1987**, *6*, 63.
- [17] R. Gleiter, R. Roers, F. Rominger, B. Nuber, I. Hyla-Kryspin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 80.

- [18] (a) J.E. Sheats, W. Miller, T. Kirsch, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 97.
(b) J.E. Sheats, W. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 115.
(c) J.E. Sheats, G. Hlatky, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 107.
(d) J.E. Sheats, M.D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245.
- [19] Um bei derartigen gemittelten Werten die Nichtberücksichtigung der Standardabweichung auszugleichen, wird auf ganze pm gerundet.
- [20] Es wird der maximale Fehler $3\sigma^2$ angenommen. σ^2 entspricht den in Klammern angegebenen Fehlern der Strukturbestimmung.
- [21] So führt die Einführung von Methylgruppen im Ferrocen zu einer anodischen Verschiebung des Halbstufenpotentials von ca. 50 mV pro Methylgruppe.
- [22] In der Cambridge Structural Database finden sich bei einer Suche nach Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen insgesamt nur 9 Strukturen. Diese beinhalten alle einen unsubstituierten Cyclopentadienyl-Rest.
- [23] (a) R.N. Warrener, M.A. Houghton, A.C. Schultz, F.R. Keene, L.S. Kelso, R. Dash, D.N. Butler, *Chem. Commun.* **1996**, 1151.
(b) R.N. Warrener, A.C. Schultz, M.A. Houghton, D.N. Butler, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3991.
- [24] (a) R.N. Warrener, A.B.B. Ferreira, A.C. Schultz, D.N. Butler, F.R. Keene, L.S. Kelso, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2651.
(b) A.C. Schultz, L.S. Kelso, M.R. Johnston, R.N. Warrener, R.F. Keene, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4906.
- [25] (a) Y. Wang, W. Perez, G.Y. Zheng, D.P. Rillema, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2051.
(b) Y. Wang, D.P. Rillema, *Inorg. Chem. Comm.* **1998**, *27*.
(c) Y. Wang, D.P. Rillema, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6627.
- [26] K. Ravikumar, N.V. Lakshmi, *Z. Krist.* **1994**, *209*, 56.
- [27] M.J. Plater, S. Kemp, E. Lattmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971.
- [28] S.A. Frith, J.L. Spencer, *Inorganic Syntheses* **1985**, *23*, 15.

Kapitel 3

Koordinationschemie pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone II:



Koordinationschemie der Pyridylfunktionen

Einleitung

Die pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone haben bislang wenig Interesse unter dem Aspekt der Koordinationschemie ihrer Donorfunktionen erregt. Trotz allem scheint es lohnend, sich damit auseinanderzusetzen, denn man kann erwarten, dass sich die pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone untereinander drastisch in ihrer Koordinationschemie unterscheiden sollten. Zum einen weisen sie unterschiedliche Geometrien der Donoratome zueinander auf, zum anderen hat man mit Hilfe der eben vorgestellten Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe einen eleganten Zugang zu heterobimetallischen Systemen.

Daher wird der erste Teil dieses Kapitels Untersuchungen zur Koordinationschemie von **1** und seinem Cobalt-Komplex **11** beinhalten. Hier ist zu erwarten, dass diese maßgeblich vom Chelateffekt der beiden Pyridylfunktionen beeinflusst wird.

Der zweite Teil des Kapitels wird einen Schritt in die Supramolekulare Chemie machen und das Koordinationsverhalten des 3-pyridylfunktionalisierten Systems **2** näher betrachten. Hier kommt es durch das Fehlen eines Chelateffekts zu einer Selbstorganisation größerer Ensembles.

Bisheriger Kenntnisstand

An dieser Stelle einen umfassenden Überblick über die Koordinationschemie von Pyridinen und Oligopyridinen zu geben, würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, eine Zusammenfassung dieses Themas nimmt beispielsweise Reedijk vor.^[1] Dennoch werden hier einige markante Beispiele für die Unterschiede im Koordinationsverhalten von 2-, 3- und 4-pyridylfunktionalisierten Systemen Erwähnung finden.

Die pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone in dieser Arbeit entsprechen im Prinzip einem zweizähligen Liganden, in dem die Pyridine über eine C2-Brücke miteinander verbunden sind. Im Falle der 2-pyridylfunktionalisierten Systeme kann man dabei von Chelatliganden sprechen, denn die Vektoren der lone-pairs der Pyridylstickstoffe können sich in diesem Fall zueinander orientieren. Dieses trifft auf Systeme mit 3-Pyridylfunktionalisierung nur noch bedingt zu, während 4-Pyridylsubstitution keinen Chelateffekt mehr zulässt.

Die Beispiele für derartige C2-verbrückte Systeme, besonders solcher, deren Koordinationschemie hinsichtlich verschiedener Übergangsmetall-Ionen untersucht wurde, sind rar. Der Grundbaustein, das 1,2-Di(2-pyridyl)ethan, ist von verschiedenen Arbeitsgruppen bezüglich der Koordination von Übergangsmetallsalzen untersucht worden. Hierbei konnten tetraedrische Zink-, Cobalt- und Nickel-Komplexe, dimere Quecksilberverbindungen^[2] und ein quadratisch planarer Platin-Komplex^[3] dargestellt werden.

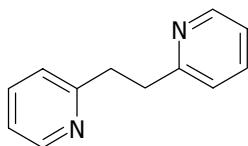


Abb. 3.1: 1,2-Bis(2-pyridyl)ethan.

Neben dieser sp^3 -verbrückten Verbindung wurde auch die Koordinationschemie von cis- und trans-Bis(2-pyridyl)ethylen untersucht. Hier konnten Bayer und Witte die Bildung von Nickel- und Zinkkomplexen mit vier-, fünf- und sechsfacher Koordination beobachten.^[4]

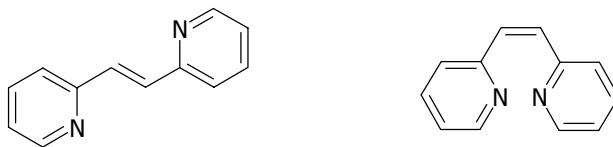


Abb. 3.2: cis- und trans-1,2-Bis(2-pyridyl)ethylen.

Während die Autoren für die Komplexe des cis-Isomers eine zweizählige Bindung des Liganden an das Metallzentrum diskutieren, nehmen sie für das trans-Isomere die Bildung von Oligomeren bzw. Koordinationspolymeren an, die jedoch nur durch Infrarotspektroskopie belegt wurde.

Ähnlichkeiten der Cyclopentadienone und ihrer Cobaltkomplexe bezüglich der Fixierung des Rückgrats und der Geometrie ihrer Donoratome lassen sich auch mit pyridylfunktionalisierten Cyclobutadienen und den analogen, in Abb. 3.3 gezeigten Cobalt-Komplexen finden, die unter dem Aspekt der Supramolekularen Selbstorganisation von Brisbois, Grieco et al. untersucht wurden.^[5]

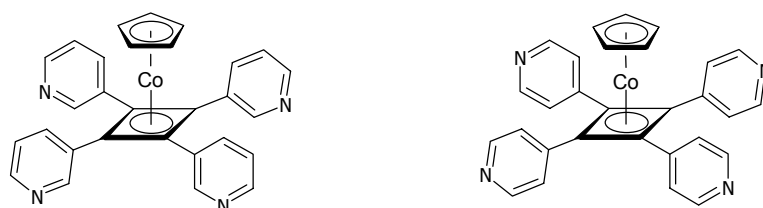


Abb. 3.3: Cyclobutadien-Komplexe mit unterschiedlichen Pyridylfunktionen.

Sie konnten dabei feststellen, dass in Abhängigkeit von der Pyridylfunktionalisierung der Cyclobutadiene unterschiedliche selbstorganisierte Strukturen bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit Palladium(ethylendiamin)nitrat entstehen. Das strukturbildende Element dieser unterschiedlichen, von den Autoren als „Nano-Fass“ und „Nano-Würfel“ bezeichneten Produkte ist die Orientierung der Pyridylstickstoffe zueinander. So entsteht im Falle des 3-pyridylfunktionalisierten Cyclobutadien-Cobalt-Komplexes ein kleineres Ensemble, da die „Bisswinkel“ der Stickstoffe hier kleiner sind als im Falle der 4-Pyridylfunktionalisierung (Abb. 3.4).

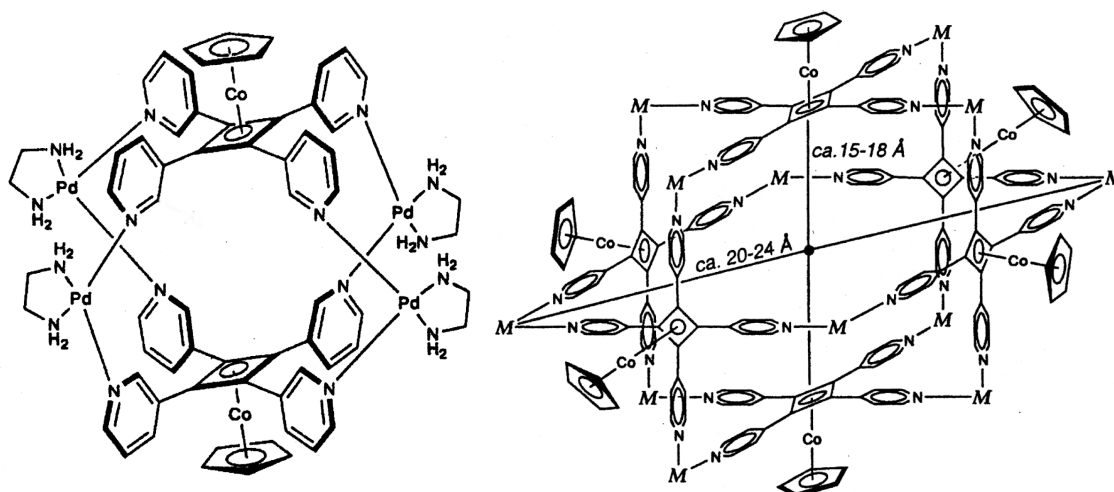


Abb. 3.4: Selbstorganisation mit vierfach pyridylfunktionalisierten Cyclobutadien-Cobalt-Komplexen.

Die Vielfalt an Supramolekularen Aggregaten, die auf pyridylfunktionalisierten Liganden und Übergangsmetall-Zentren beruhen, ist in den letzten Jahren immens gewachsen.^[6] Vergleichsweise gering ist hierbei der Anteil solcher Systeme, die eine helicale Struktur aufweisen. Bekannt sind hier die sogenannten Helicate^[7], die meist aus langkettigen oligopyridylfunktionalisierten Liganden aufgebaut sind, die sich um eins oder mehrere Metallatome (Cu^+ , Fe^{2+} o. ä.) winden. Die Struktur wird hier einerseits vom Aufbau des Liganden und andererseits von der Koordinationsgeometrie (tetraedrisch, oktaedrisch) der zentralen Metallatome determiniert.

In einer anderen Art von helicalen Koordinationsverbindungen sind die Metall-Zentren Bestandteil der Helix. So beschreiben beispielsweise Stang et al. Koordinationspolymere aus $(\text{facac})_2\text{Zn}$ (facac = Hexafluoroacetylacetonat) mit verschiedenen pyridylfunktionalisierten Liganden (s. Abb. 3.5).^[8]

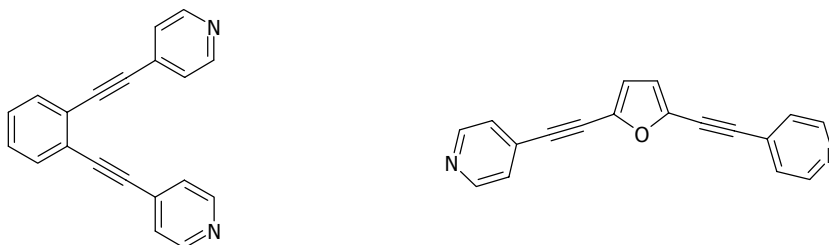


Abb. 3.5: Pyridylfunktionalisierte Liganden zur Synthese von Koordinationspolymeren auf Zink-Basis.

Mit dem Bis-Pyridylacetylen-funktionalisierten Furan wird ein helicales Koordinationspolymer erhalten, dessen Kristallstruktur (s. Abb. 3.6) zeigt, dass sich im Kristallverband stets eine rechtshändige mit einer linkshändigen Helix abwechselt, Chiralität also nur innerhalb einer Polymerkette auftritt.

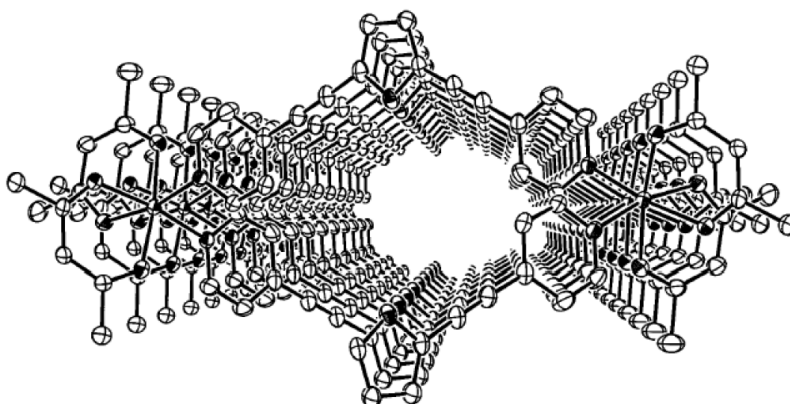


Abb. 3.6: Helicales Koordinationspolymer mit Zink-Zentren (eine Polymerkette).

Die Verwendung des Bis-Pyridylacetylen-funktionalisierten Benzolderivats führt im Gegensatz dazu zu einem syndiotaktischen Polymer, bei dem innerhalb einer Polymerkette die Metallzentren immer abwechselnde Stereochemie aufweisen. Hierbei entsteht also keine Helix, sondern eine Zickzack-Kette (s. Abb. 3.7).

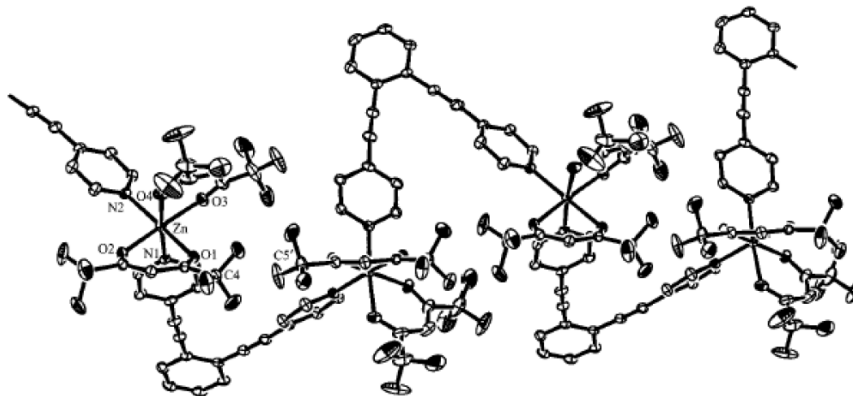


Abb. 3.7: Ein syndiotaktisches Koordinationspolymer mit Zink-Zentren.

Ein helical-chirales Koordinationspolymer, das auch in einer chiralen Raumgruppe kristallisiert, wurde 1999 beschrieben.^[9] Hierbei konnte ein anthracensubstituiertes Pyrimidin mit Cadmiumnitrat $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ umgesetzt werden. Die Autoren beobachten hier homochirale Kristallisation, d.h. alle im Kristall enthaltenen Polymerketten zeigen dieselbe Chiralität und infolgedessen kristallisiert die Verbindung in einer chiralen Raumgruppe.

Diese Bildung chiraler Koordinationspolymere aus achiralen Substanzen ist auf den ersten Blick überraschend, aber das Phänomen der Bildung chiraler Kristalle aus achiralen Bausteinen wurde schon 1898 von Kipping und Pope bei der Kristallisation von NaClO_3 beschrieben. Sie beobachteten, dass diese achiralen Ionen in einer chiralen Raumgruppe kristallisieren.^[10]

Es zeigt sich, dass die Koordinationschemie von pyridylfunktionalisierten Liganden nur schwer vorhersagbar ist. Abhängig von der Geometrie der Pyridylfunktionen zueinander können ganz unterschiedliche Systeme verwirklicht werden. Man kann also interessante Ergebnisse erwarten, wenn man ein neues Ligandensystem auf seine Koordinationseigenschaften hin untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Koordinationschemie von **1**

Zunächst wird das di(2-pyridyl)funktionalisierte Cyclopentadienon **1** näher auf die Komplexchemie seiner Pyridylfunktionen hin untersucht. Erhitzt man **1** mit einer äquimolaren Menge Zink(II)-chlorid in Ethanol, so stellt man innerhalb weniger Minuten das Ausfallen eines roten Niederschlags fest, den man durch Filtration über eine Glasfilterfritte von der überstehenden Lösung abtrennen kann. Hierbei handelt es sich um den 1:1 Komplex **1**·ZnCl₂.

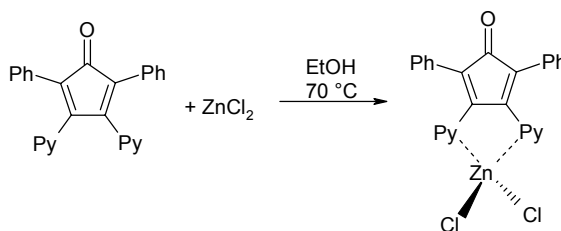


Abb. 3.8: Umsetzung von **1** mit Zink(II)chlorid.

Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch einen Tieffeldshift der Pyridinprotonen im ¹H-NMR-Spektrum belegen. Die zum Stickstoff α -ständigen Protonen erfahren durch die Koordination eine Entschirmung, die zu einer Verschiebung des Signals von 8.32 ppm in **1** auf 9.06 ppm in **1**·ZnCl₂ führt. Bei **1**·ZnCl₂ handelt es sich um eine luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindung, die gut in polaren Lösungsmitteln löslich ist.

Durch langsame Kristallisation konnten Einkristalle des Komplexes erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 3.9 dargestellt.

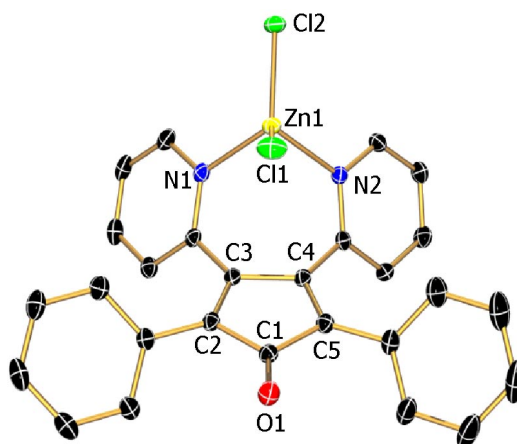


Abb. 3.9: Molekülstruktur von **1**·ZnCl₂ im Kristall.

Wie man es für einen Zn(II)-Komplex erwartet, liegt hier eine annähernd tetraedrische Koordinationsgeometrie vor. Das Cyclopentadienon fungiert hier als Chelatligand und bindet mit beiden Pyridylfunktionen an das Metallzentrum. Durch den eingeschränkten „Bisswinkel“, der durch die starre C2-Brücke des Cyclopentadienons zustande kommt, tritt eine Verzerrung der tetraedrischen Geometrie auf, so dass der Winkel N1-Zn1-N2 statt der idealen 109.5° nur 95.42° beträgt.

N1-Zn1-N2	95.42(5)	Zn1-N1	2.0687(13)
N1-Zn1-Cl1	112.02(4)	Zn1-N2	2.0507(13)
N1-Zn1-Cl2	106.92(4)	Zn1-Cl1	2.2126(4)
Cl1-Zn1-Cl2	122.172(17)	Zn1-Cl2	2.2242(4)
N2-Zn1-Cl1	111.32(4)		
N2-Zn1-Cl2	105.53(4)		

Tab. 3.1: Bindungswinkel ($^\circ$) und -längen (pm) um das Zinkzentrum in $\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2$.

Wie stark die Beeinflussung der Koordination durch das starre „Rückgrat“, an dem die Pyridylfunktionen hängen, tatsächlich ist, zeigt ein Strukturvergleich mit dem unverbrückten Pyridin-Zink-Komplex $\text{Zn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$. In dieser Verbindung beträgt der N-Zn-N-Winkel 105.88° , liegt also deutlich näher an einem idealen Tetraederwinkel. Eine Verzerrung liegt jedoch auch im $\text{Zn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ vor. Diese kommt durch repulsive Wechselwirkungen der beiden Chloratome zustande, wodurch der Cl-Zn-Cl-Winkel auch hier auf 121.33° aufgeweitet wird. Man kann also erkennen, daß die Abstoßung der zwei Chloratome nicht alleine für den äußerst kleinen N-Zn-N-Winkel in $\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2$ verantwortlich ist, sondern dieser durch die Geometrie des Liganden bestimmt wird.

Die Umsetzung von $\mathbf{1}$ mit Metall(II)salzen wird auch mit den höheren Homologen des Zinks, Cadmium und Quecksilber, durchgeführt. Bei der Umsetzung mit Cadmium(II)-chlorid stellt man die Bildung eines im Vergleich zum Zink-Komplex deutlich schlechter in Ethanol oder Acetonitril löslichen Produkts fest.

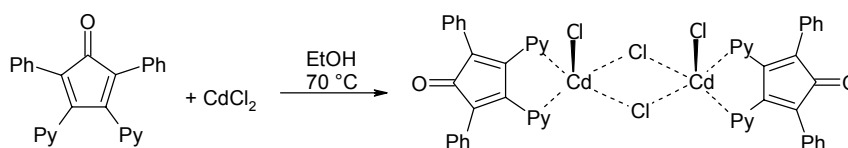


Abb. 3.10: Darstellung von $(\mathbf{1} \cdot \text{CdCl}_2)_2$.

Durch Röntgenstrukturanalyse kann die Struktur dieses Komplexes bestimmt werden. Es handelt sich hierbei nicht wie beim Zink um einen monomeren 1:1-Komplex, sondern um eine dimere Verbindung, bei der die beiden zentralen Cadmiumatome über Chloratome verbrückt sind. Daraus resultiert die für Cadmium bisher nur selten beschriebene Koordinationszahl fünf.

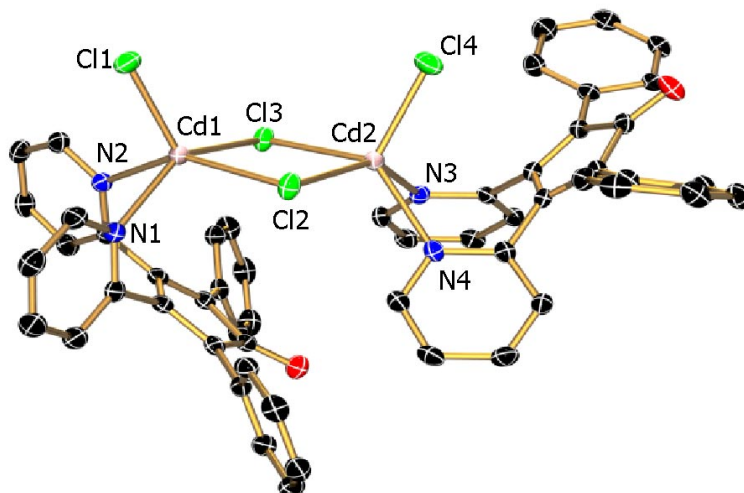


Abb. 3.11: Molekülstruktur von $(\mathbf{1} \cdot \text{CdCl}_2)_2$ im Kristall.

Die Koordinationspolyeder der Cadmiumatome lassen sich am besten als zwei verzerrt quadratische Pyramiden beschreiben, welche kantenverbrückt sind. Die Cadmium-Chlor-Vektoren der beiden apicalen Chloro-Liganden sind jeweils um etwa 8° aus der idealen pyramidalen Position herausgekippt.

N1-Cd1-N2	79.85(8)	N3-Cd2-N4	77.12(8)
Cl2-Cd1-Cl3	86.01(2)	Cl2-Cd2-Cl3	85.19(2)
Cd1-N1	232.8(2)	Cd2-N3	234.0(2)
Cd1-N2	236.4(2)	Cd2-N4	238.4(2)
Cd1-Cl1	241.29(8)	Cd2-Cl4	240.42(8)
Cd1-Cl2	256.33(8)	Cd2-Cl2	258.24(8)
Cd1-Cl3	257.73(7)	Cd2-Cl3	259.81(7)

Tab. 3.2: Bindungswinkel ($^\circ$) und -längen (pm) um die Cadmiumzentren in $(\mathbf{1} \cdot \text{CdCl}_2)_2$.

Auch Umsetzungen von Quecksilber(II)-halogeniden führen zu den entsprechenden Komplexen. Sowohl HgBr_2 als auch HgCl_2 reagieren spontan zu den Zink-analogen tetraedrischen Komplexen, deren Strukturen in Abb. 3.13 gezeigt sind. Dieses war im Falle des Quecksilberchlorids nicht zu erwarten, da es sich um ein ausgesprochen

schlecht lösliches Salz handelt. Bei gelindem Erwärmen in Ethanol setzt es sich dennoch bereitwillig mit **1** um.

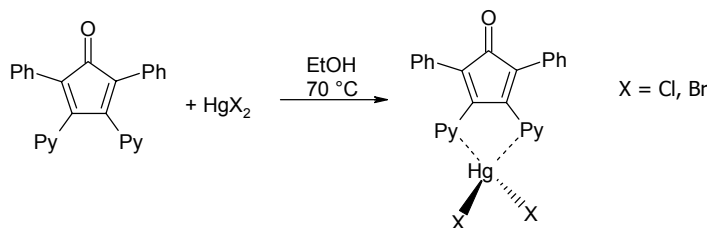


Abb. 3.12: Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)-halogeniden.

In beiden Verbindungen sind die zentralen Quecksilberatome quasi tetraedrisch umgeben, ähnlich wie in **1**·ZnCl₂ stellt man kleine N1-Hg1-N2-Winkel von ca. 79° fest, während die X1-Hg1-X2-Winkel deutlich auf 144° (Cl) bzw. 137° (Br) aufgeweitet sind. Alle sonstigen Bindungsparameter der beiden Komplexe liegen im erwarteten Bereich.

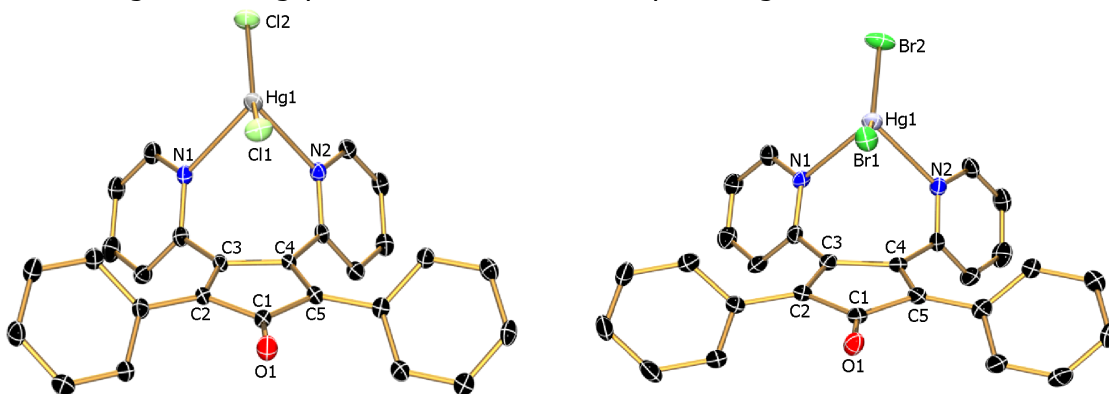


Abb. 3.13: Molekülstruktur im Kristall von **1**·HgCl₂ und **1**·HgBr₂.

	1 ·HgCl ₂	1 ·HgBr ₂
N1-Hg1-N2	78.30(10)	79.08(12)
N1-Hg1-X1	106.94(8)	110.19(8)
N1-Hg1-X2	99.65(8)	102.01(8)
X1-Hg1-X2	144.24(4)	137.255(17)
Hg1-N1	242.5(3)	240.1(3)
Hg1-N2	240.7(3)	241.4(3)
Hg1-X1	235.83(10)	248.47(5)
Hg1-X2	236.07(10)	249.37(5)

Tab. 3.3: Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **1**·HgCl₂ und **1**·HgBr₂.

Überraschend an der Koordinationschemie von **1** mit diesen drei homologen Metallen ist, dass der bei den Zink- und Quecksilber-Komplexen beobachteten tetraedrischen Koordinationsgeometrie eine quadratisch-pyramidale beim Cadmium gegenübersteht.

Ein vergleichbares Koordinationsverhalten wird auch mit anderen Ligandsystemen beobachtet. So untersuchten Lockhart et al. Zn(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Komplexe eines Bis(benzimidazol)-Liganden und stellten auch hier tetraedrische Koordination für Zink und Quecksilber fest, während beim Cadmium Dimerbildung beobachtet wurde.^[11]

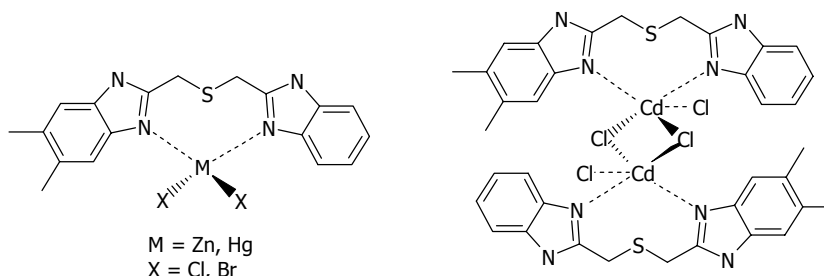


Abb. 3.14: Strukturell ähnliche Koordinationsverbindungen mit Bis(benzimidazol)-Liganden.

Aufgrund der zunehmenden Größe der Ionenradien der drei Homologen (Zn^{2+} : 60 pm, Cd^{2+} : 78 pm, Hg^{2+} : 96 pm) sollte man nicht nur für Cadmium, sondern auch für Quecksilber die Aufweitung der Koordinationssphäre erwarten. Da dieses nicht der Fall ist, läßt sich möglicherweise mit relativistischen Effekten erklären.

Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren der Metall-Komplexe mit dem Spektrum des freien Cyclopentadienons zeigt, dass durch die Koordination des Liganden an ein Metall-Zentrum im Falle von Zink und Cadmium eine weitere Absorptionsbande auftritt.

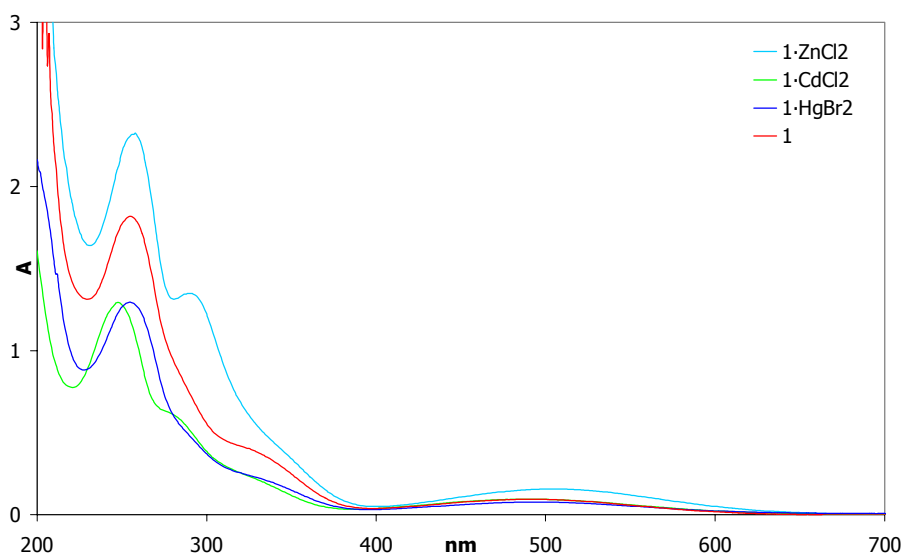


Abb. 3.15: UV-Vis-Spektren des Liganden **1** und der Komplexe **1**·ZnCl₂, (**1**·CdCl₂)₂ und **1**·HgBr₂.

Das Cyclopentadienon selbst zeigt eine starke Absorption bei 255 nm und eine weniger intensive bei 492 nm. Die zusätzliche Bande liegt im Falle von **1**·ZnCl₂ bei 293 nm, bei (**1**·CdCl₂)₂ bei 281 nm. Zurückzuführen ist diese Bande möglicherweise auf einen Metall-Ligand-Ladungstransfer. Die geringe Intensität dieser Bande, die lediglich als schwache Schulter im Spektrum des Quecksilberkomplexes zu erkennen ist, beruht vermutlich auf der Dissoziation des Komplexes in Lösung. Der konkurrierende Donor Acetonitril verdrängt möglicherweise **1** aus dem Komplex, so dass nur ein geringer Anteil der gemessenen Absorption tatsächlich auf den Komplex **1**·HgBr₂ zurückzuführen ist, während der Hauptanteil auf Absorption des aus dem Komplex freigesetzten Liganden beruht. Die anderen Metalle binden so stark an das Cyclopentadienon, dass trotz teilweiser Dissoziation die Absorptionen der Metall-Komplexe deutlich erkennbar bleiben.

Neben der Triade der d¹⁰-Nebengruppenelemente wird auch die Reaktivität von **1** bezüglich der Platingruppe untersucht. Die Umsetzung von **1** mit stöchiometrischen Mengen Palladium(II)-chlorid führt zur Bildung des rotbraunen Komplexes **1**·PdCl₂.

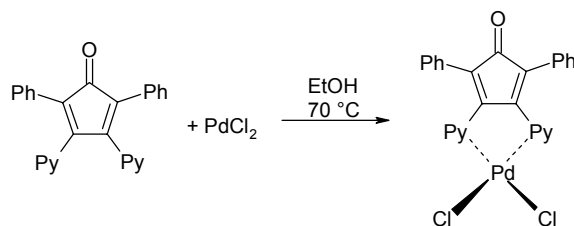


Abb. 3.16: Darstellung von **1**·PdCl₂.

Auch dieser Komplex ist eine luftstabile Verbindung, die nur in Lösung und unter Lichteinfluss dazu neigt, sich langsam unter Bildung von elementarem Palladium zu zersetzen.

Analog verläuft die Umsetzung von Platin(II)-chlorid mit **1**. Der dabei entstehende Komplex **1**·PtCl₂ ist ein luftstabiler brauner Feststoff, der sich jedoch in Lösung langsam unter Abscheidung elementaren Platins zersetzt.

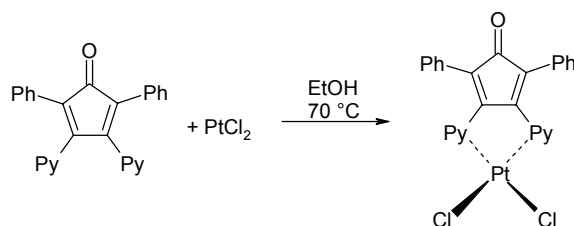


Abb. 3.17: Darstellung von **1**·PtCl₂.

Trotz der Empfindlichkeit der Lösungen konnten von dieser Verbindung Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von $\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$ im Festkörper ist in Abb. 3.18 dargestellt.

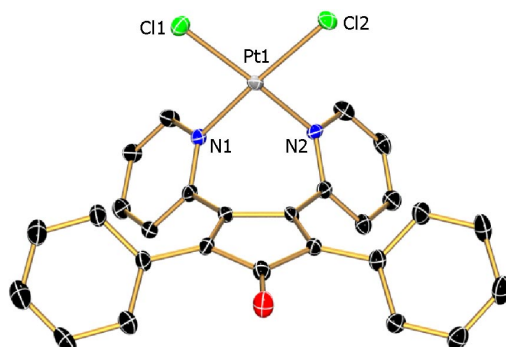


Abb. 3.18: Molekülstruktur von $\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$ im Kristall.

Ein Vergleich der Festkörperstruktur von $\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$ mit der des analogen Bis(2-pyridyl)ethan-Platin-Komplexes^[3] zeigt, dass trotz der eingeschränkten Drehbarkeit des Cyclopentadienon-Gerüsts dieser Ligand für eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie gut geeignet ist. Ein wirklich idealer 90° Winkel N-Pt-N kann allerdings mit einer C2-Brücke zwischen den Pyridinen nicht erreicht werden, da der Abstand der Donorzentren zueinander zu klein ist. Die gefundenen Winkel am zentralen Platinatom unterscheiden sich in den beiden Strukturen nur um maximal 3° .

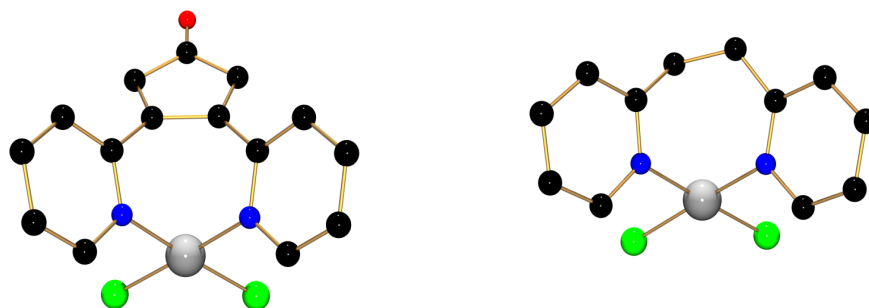


Abb. 3.19: Vergleich zwischen $\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$ und $1,2\text{-Bis}(2\text{-pyridyl})\text{ethan PtCl}_2$.

	$\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$	$bpe\cdot\text{PtCl}_2$		$\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$	$bpe\cdot\text{PtCl}_2$
N1-Pt1-N2	87.40(12)	88.49	Pt1-N1	200.7(3)	202.0
N1-Pt1-Cl1	89.75(9)	90.80	Pt1-N2	200.0(3)	201.6
Cl1-Pt1-Cl2	93.39(3)	90.93	Pt1-Cl1	229.40(11)	228.5
N2-Pt1-Cl2	89.46(9)	89.84	Pt1-Cl2	230.56(10)	230.1

Tab. 3.4: Bindungswinkel ($^\circ$) und –längen (pm) um die Platinzentren in $\mathbf{1}\cdot\text{PtCl}_2$ und $bpe\cdot\text{PtCl}_2$.

Die Festkörperstruktur von $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ weist eine Besonderheit auf. Während in den bislang diskutierten Festkörperstrukturen stets nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit enthalten ist, liegen hier zwei unabhängige Moleküle $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ vor. Diese lagern sich in ungewöhnlicher Art und Weise zusammen, so dass jeweils der Cyclopentadienonring eines Moleküls über einem Phenylring des anderen Moleküls zu finden ist. Hierbei sind diese Ringsysteme mit einem Diederwinkel von ca. 10° annähernd koplanar zueinander angeordnet, und man findet C-C-Abstände, die zwischen 340 und 370 pm liegen. Der van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff beträgt 170 pm, so dass davon auszugehen ist, dass es sich hier um ein für diese Verbindungsklasse neues Beispiel für „ π -stacking“ handelt.

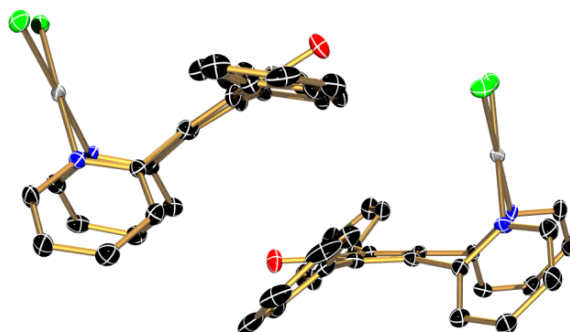


Abb. 3.20: Orientierung der beiden unabhängigen Moleküle $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ im Kristall.

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.21 ein Kalottenmodell der beiden Moleküle dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind pro Molekül nur jeweils die Cyclopentadienon-Einheit mit den beiden Phenyl-Ringen dargestellt. Man kann die Überlagerung von jeweils einem Fünf- und einem Sechs-Ring erkennen, die gegeneinander verdreht sind.

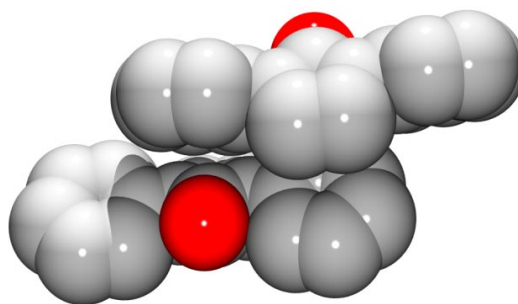


Abb. 3.21: Orientierung der Cyclopentadienon- und Phenylringe zueinander in Kalotten-Darstellung (grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff).

Auch in den UV-Vis-Spektren dieser Metall-Komplexe ist das Auftreten einer Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande zu beobachten, die sowohl beim Platin- als auch beim Palladium-Komplex bei etwa 298 nm liegt. Die zusätzlich auftretende Blauverschiebung der farbgebenden Bande im Platin-Komplex korreliert mit der abweichenden Farbe dieser Verbindung. Während alle anderen hier vorgestellten Metall-Komplexe rote Feststoffe sind, ist der Platin-Komplex braun.

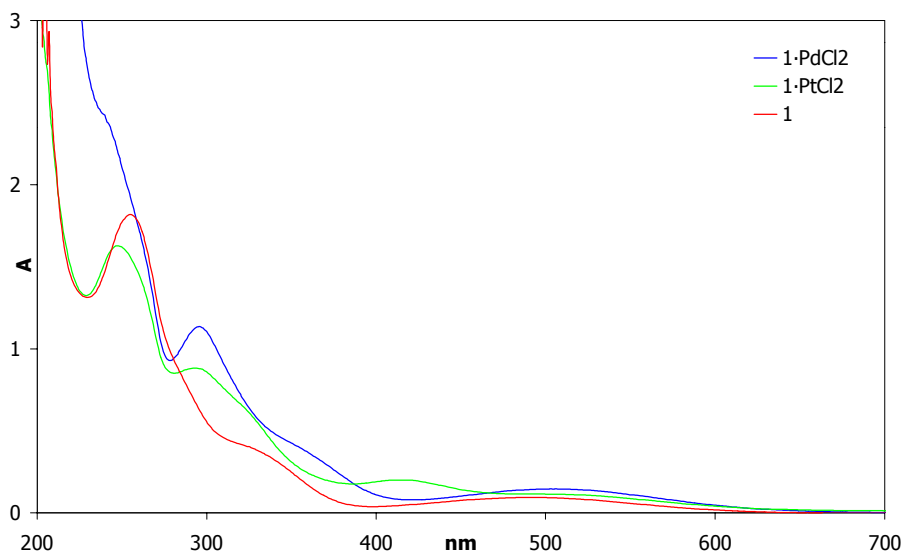


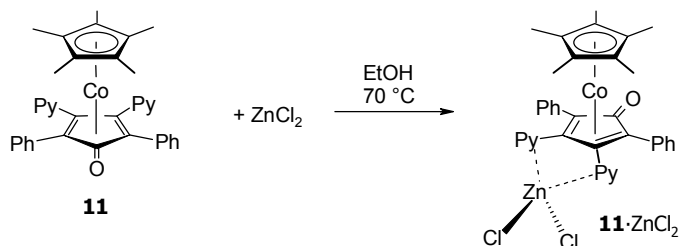
Abb. 3.22: UV-Vis-Spektren des Liganden **1** und der Komplexe **1**·PdCl₂ und **1**·PtCl₂.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **1** trotz seiner eingeschränkten Flexibilität ein vielseitiger Komplexligand ist. Es kann sowohl tetraedrische als auch quadratisch pyramidale und quadratisch planare Koordinationsgeometrien unterstützen und ist so zur Koordination einer Vielzahl von Metallen einsetzbar.

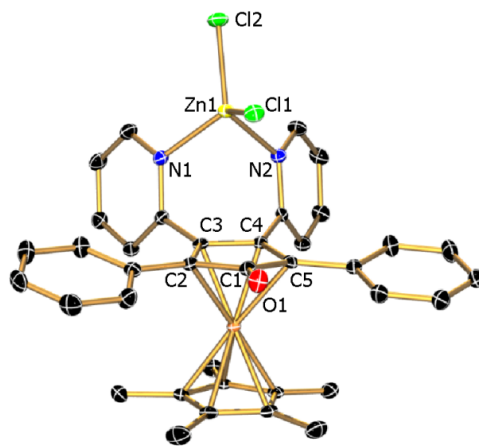
Koordinationschemie von 11

Auch der in Kapitel 2 vorgestellte Cobalt-Cyclopentadienon-Komplex **11** verfügt über die beiden Pyridylfunktionen, deren Koordinationschemie beim System **1** beschrieben wurde. Inwieweit die Koordination eines Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments an die Cyclopentadienoneinheit das Komplexierungsverhalten der Pyridylfunktionen beeinflusst, wird in den folgenden Versuchen näher betrachtet.

Dazu wird analog zur Darstellung von **1**·ZnCl₂ eine äquimolare Menge des Cobalt-Komplexes **11** mit ZnCl₂ in Ethanol über Nacht auf ca. 70 °C erhitzt.


 Abb. 3.23: Darstellung von **11**·ZnCl₂.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen roten Feststoff, dessen ¹H-NMR-Signale auf eine Koordination der Pyridylfunktionen an ein Metallzentrum hindeuten, da ein Tieffeldshift der Signale der α-Protonen von 8.45 auf 9.16 ppm auftritt. Diese Vermutung kann durch eine Festkörperstruktur bestätigt werden.


 Abb. 3.24: Molekülstruktur von **11**·ZnCl₂ im Kristall.

Die wichtigsten strukturellen Parameter dieser Verbindung sind in Tab. 3.5 zusammengestellt.

N1-Zn1-N2	89.34(6)	Co1-C1	227.63(17)
N1-Zn1-Cl1	113.27(4)	Co1-C2	209.22(17)
N1-Zn1-Cl2	106.55(4)	Co1-C3	201.12(17)
N2-Zn1-Cl1	124.34(4)	Co1-C4	201.88(17)
N2-Zn1-Cl2	106.30(4)	Co1-C5	209.40(17)
Cl1-Zn1-Cl2	113.621(19)	Zn1-N1	209.04(14)
		Zn1-N2	205.66(15)
β	2.3	Zn1-Cl1	220.76(5)
∅ Co1-Cp	2.07	Zn1-Cl2	222.30(5)

 Tab. 3.5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von **11**·ZnCl₂.

Ein Vergleich der Koordinationssphäre des Zink in **11**·ZnCl₂ und **1**·ZnCl₂ zeigt, dass das Cobaltfragment eine weitere Verringerung des N-Zn-N-Winkels um ca. 3° verursacht. Auf der anderen Seite verändert die Koordination von Zinkchlorid durch die Pyridylfunktionen die Umgebung des zentralen Cobaltatoms nicht nennenswert. Erwähnenswert ist die Koplanarität der Cyclopentadienon- und Cyclopentadienyl-Ringebenen, die nur um 2.3° gegeneinander gekippt sind (in **11**: 1.1°) und die Vergrößerung des Winkels, um den der Carbonylkohlenstoff aus der Ebene des Cyclopentadienons abgewinkelt ist. Bei **11**·ZnCl₂ handelt es sich um das erste Beispiel für einen heterobimetallischen Komplex mit einem pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon als Liganden mit zwei unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten. **11**·ZnCl₂ ist im Gegensatz zu **1**·ZnCl₂ gut in weniger polaren Lösemitteln wie Chloroform löslich, aber auch in polaren Medien wie Acetonitril und Ethanol.

Umsetzungen mit den höheren Homologen des Zinks zu den entsprechenden Cadmium- und Quecksilber-Komplexen gelangen nicht. Weder kann bei der Versuchsdurchführung das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet werden, noch lassen sich bei einer kernresonanzspektroskopischen Reaktionskontrolle Hinweise auf eine Komplexbildung finden.

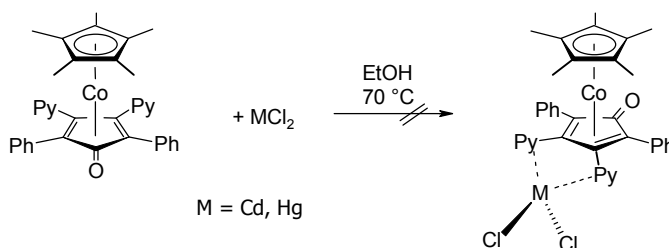


Abb. 3.25: Versuchte Darstellung von **10**·CdCl₂ bzw. **10**·HgCl₂.

Gründe für diese anscheinend geringere Affinität des Liganden **10** zu Cadmium und Quecksilber können sowohl elektronischer als auch sterischer Natur sein. Durch die Koordination des Cp*Co-Fragments wird die Elektronendichte im Cyclopentadienon trotz Rückbindung des Metalls erniedrigt. Dieses konnte anhand der Festkörperstrukturen durch Vergleich der Bindungslängen belegt werden. Möglicherweise hat diese Erniedrigung der Elektronendichte auch Einfluß auf die Basizität der Pyridylstickstoffe. Vergleicht man die ¹H-NMR-Resonanzen der α-Protonen der Pyridylfunktionen von **1** und **11**, so stellt man fest, dass diese Signale für **1** bei 8.32 ppm erscheinen, für **11** bei 8.45 ppm. Dieser Unterschied von 0.13 ppm deutet auf eine Erniedrigung der Elektronendichte im Pyridinring hin. Damit könnte sich auch die Basizität der Stick-

stoffe ändern und sie sollten „härter“ sein als ohne die Koordination eines Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments. Da die Kationen Hg^{2+} und Cd^{2+} eher zu den „weichen“ Kationen zu zählen sind, könnte dieses ein Grund für die nicht beobachtete Reaktion sein. Aber auch sterische Argumente können hier ausschlaggebend sein. Man kann an dem erwähnten Bisswinkel eine abnehmende Flexibilität des Liganden im Vergleich zum freien Cyclopentadienon entnehmen, so dass die Koordination von so verhältnismäßig großen Kationen wie Cd^{2+} ($r = 78 \text{ pm}$) und Hg^{2+} ($r = 96 \text{ pm}$) nicht mehr so einfach zu bewerkstelligen ist.

Sowohl aufgrund ihrer Größe als auch aufgrund ihrer „Härte“ sollten Palladium(II) und Platin(II) von **11** koordiniert werden können, da ihr Ionenradius bei vierfacher Koordination dem von Zink nahezu entspricht (Pd: $r = 64 \text{ pm}$; Pt: $r = 60 \text{ pm}$). Tatsächlich liefern die Umsetzungen von **11** mit äquimolaren Mengen an Palladium- bzw. Platinchlorid die entsprechenden Komplexe.

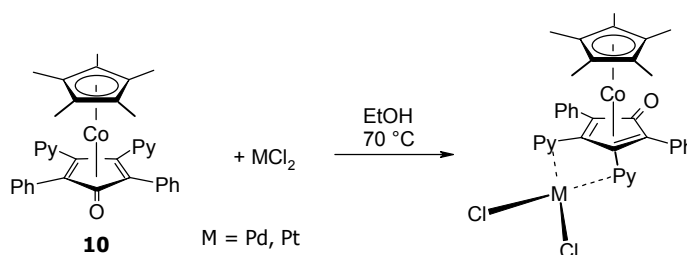


Abb. 3.26: Umsetzung von **11** mit PdCl_2 bzw. PtCl_2 .

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um braune Feststoffe, die nur noch schlecht in den gängigen Lösemitteln löslich sind und sich ähnlich $\mathbf{1} \cdot \text{PdCl}_2$ und $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ zudem unter Einfluß von Licht recht leicht unter Abscheidung elementaren Palladiums bzw. Platins zersetzen. Aus diesem Grunde ist es bislang nicht gelungen, Einkristalle dieser Komplexe zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Auch von diesen Verbindungen wurden UV-Vis-Spektren angefertigt. Charakteristisch für das Aussehen des UV-Vis-Spektrums von **11** sind zwei Absorptionsmaxima im UV-Bereich bei 237 und 266 nm, sowie ein drittes Maximum bei 350 nm. Geringere Absorptionen liegen bei 450 und 515 nm. Für den Tetracyclon-Cobalt-Cyclopentadienyl-Komplex werden neben einer starken Absorption in der Nähe der spektralen Messgrenze des Geräts Absorptionsmaxima bei 333 nm und 510 nm in Dioxan/Wasser beschrieben.^[12]

Bei Koordination eines Metalls verschieben sich die Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen, im Falle von **11**·ZnCl₂ ändert sich das Spektrum nur geringfügig, während bei **11**·PdCl₂ keine strukturierten Absorptionen unterhalb von 250 nm mehr zu beobachten sind.

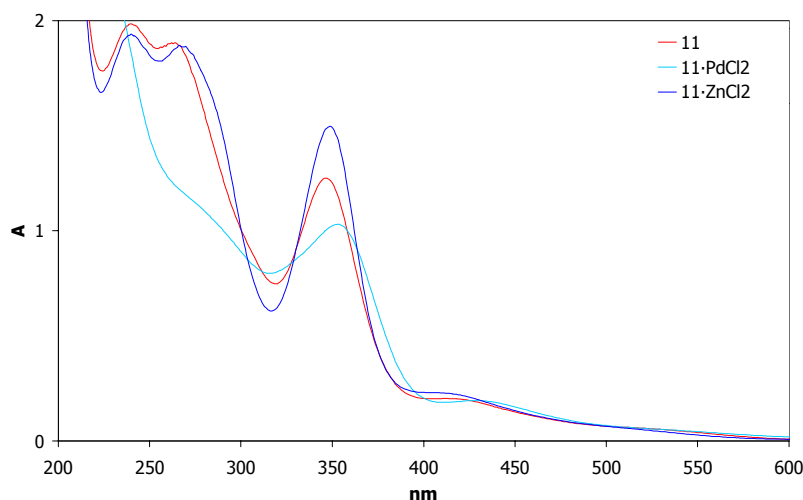


Abb. 3.27: UV-Vis-Spektren der Komplexe **11**, **11**·ZnCl₂ und **11**·PdCl₂.

Ein Grund für die geringe Veränderung des Spektrums von **11** bei Koordination von Zinkchlorid ist, ähnlich wie es schon für das UV-Vis-Spektrum von **1**·HgBr₂ diskutiert wurde, vermutlich die schwache Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metallsalz. Eine Bestätigung für eine schwache Wechselwirkung zwischen Zinkchlorid und **11** ist die Tatsache, dass diese Koordinationsverbindung nur schwer isoliert werden kann.

Koordinationschemie von Cobaltoceniumsalzen

Um den Einfluss des Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments auf die Koordinationschemie der Pyridylfunktionen noch eingehender zu untersuchen, werden beispielhaft Komplexierungsversuche mit dem schon im vorangegangenen Kapitel beschriebenen acetylierten Cobaltoceniumsalz **15**⁺ unternommen. Dazu werden zunächst analog der oben beschriebenen Umsetzungen Metall(II)-salze mit **15**⁺ umgesetzt. Hierbei lässt sich auch bei verlängerter Reaktionsdauer keine Umsetzung erkennen.

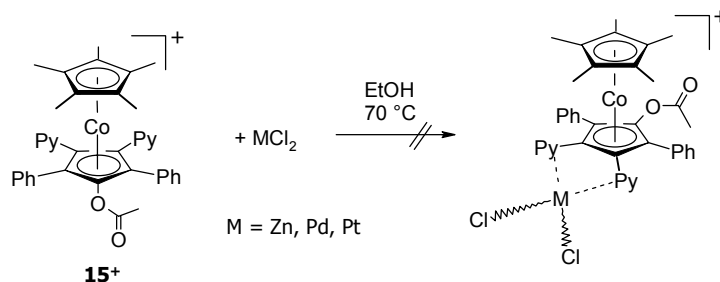


Abb. 3.28: Versuchte Umsetzung von Metall(II)-salzen mit $\mathbf{15}^+$.

Eine Begründung für die ausbleibende Entstehung einer Koordinationsverbindung ist die Coulomb-Abstoßung des kationischen Cobaltoceniumsalses mit einem zu koordinierenden Metallkation.

Zur Überprüfung wird in einem NMR-Rohr-Versuch $\mathbf{11} \cdot \text{PdCl}_2$ mit Acetylchlorid versetzt und die Umsetzung kernresonanzspektroskopisch verfolgt.

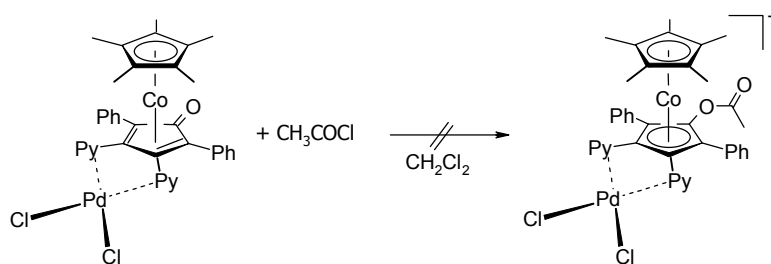


Abb. 3.29: Umsetzung von $\mathbf{11} \cdot \text{PdCl}_2$ mit Acetylchlorid.

$\mathbf{11} \cdot \text{PdCl}_2$ zeigt sich zunächst inert gegenüber Acetylchlorid, nach etwa einer halben Stunde wird jedoch eine Reaktion beobachtet, die sich nicht nur in einer Veränderung der Signallagen sondern auch in einer Farbveränderung der Probenlösung von rot zu gelborange dokumentiert. Zusätzlich beobachtet man das Auskristallisieren eines Feststoffes. Aus diesem Grunde sind die erhaltenen kernresonanzspektroskopischen Daten schwer auszuwerten. Sicher ausschließen kann man die Bildung des Cobaltoceniumsalses $\mathbf{15}^+$ unter Abspaltung von PdCl_2 , da $\mathbf{15}^+$ in CH_2Cl_2 gut löslich ist und kernresonanzspektroskopisch nicht nachgewiesen wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind tieffeldverschobene Pyridylsignale zu erkennen, die auf eine bestehende Koordination des Palladiums hindeuten. Jedoch ist das scharfe Signal für die Methylgruppen des Cyclopentadienyl-Liganden am Cobalt nicht mehr erkennbar. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass eine Oxidation des Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments in Gegenwart eines koordinierten Palladium(II) zur Spaltung des Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexes führt.

Um die Stabilität der synthetisierten heterobimetallischen Komplexe näher zu untersuchen, werden UV-Titrations mit methanolischer HCl durchgeführt. Hierbei soll geprüft werden, ob die an die Pyridylfunktionen koordinierten Metallsalze einen gewissen „Schutzgruppencharakter“ aufweisen und bei Umsetzung mit Säuren die Pyridylstickstoffe vor einer Reaktion schützen, so dass eine selektive Protonierung des Carbonylsauerstoffs auftritt.

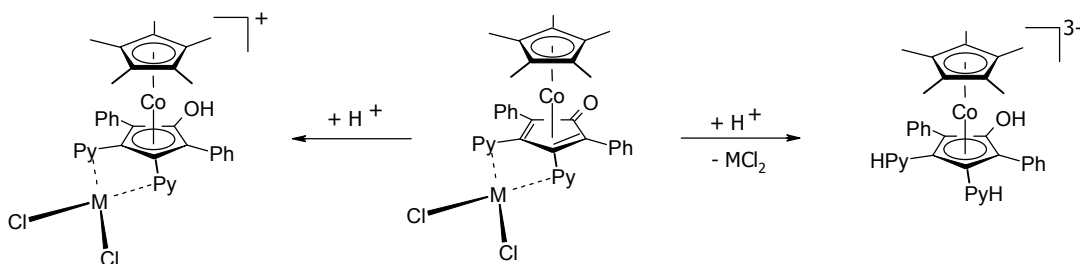


Abb. 3.30: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Protonierung von **11**·MCl₂.

Als Vergleichsmessung wurde zunächst eine Titration von **11** mit methanolischer HCl durchgeführt, deren Ergebnis in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

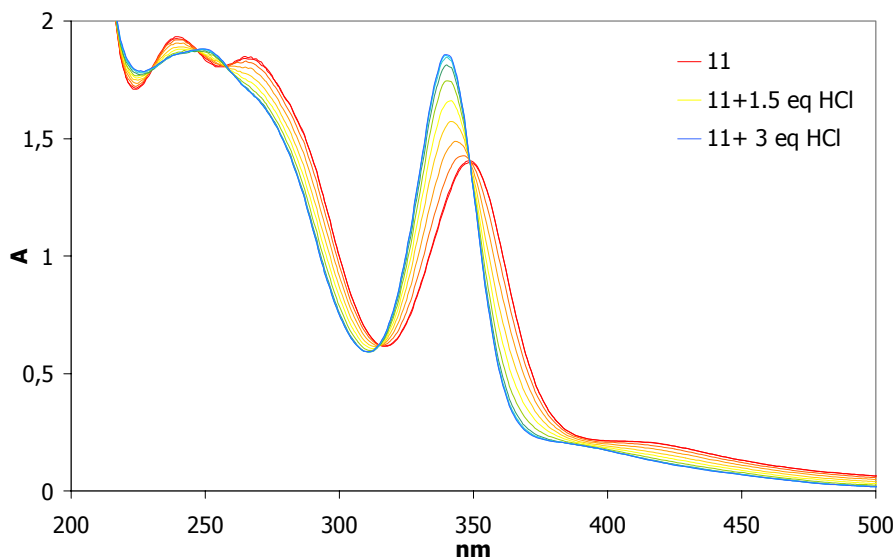


Abb. 3.31: UV-Vis-Titration von **11** mit methanolischer HCl.

Man erkennt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums des Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexes von 349 nm auf 340 nm. Zusätzlich nimmt die Intensität dieser Bande zu. Die beiden Absorptionsmaxima im ultravioletten Bereich bei 240 und 266 nm fallen zu einer starken Bande bei 249 nm zusammen. Während der Messung lässt sich die Bildung des Cobaltoceniumsalzes an der Farbveränderung von rot zu gelb

beobachten, die sich im Spektrum in einer Verschiebung der Schulter bei ca. 410 nm auf 390 nm bemerkbar macht.

Die Umsetzung des Zink-Komplexes mit methanolischer HCl, deren Verlauf in Abb. 3.32 gezeigt ist, liefert ein identisches Bild. Es ist keinerlei Unterschied in der Art der Umsetzung zu erkennen, was die Schlussfolgerung zulässt, dass die Komplexbildung von Zinkchlorid keineswegs die Pyridylstickstoffe vor einer Protonierung schützt. Zurückzuführen sein kann dieses einerseits auf eine starke Komplexdissoziation in Methanol, andererseits auf eine leichte Verdrängung des Zinks aus dem Komplex.

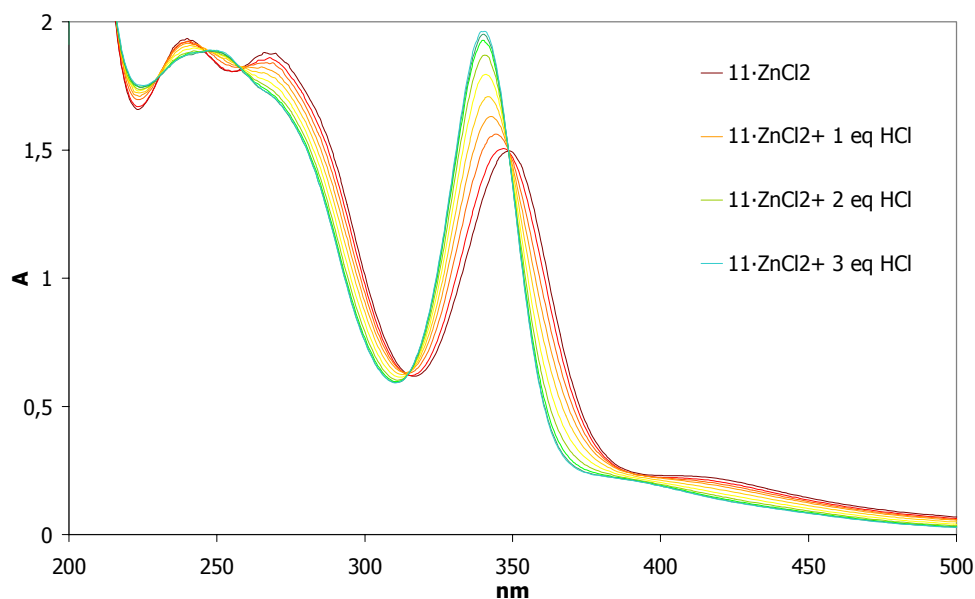


Abb. 3.32: UV-Vis-Titration von **11**·ZnCl₂ mit methanolischer HCl.

Ein gänzlich anderes Bild liefert die Titration des Palladium-Komplexes **11**·PdCl₂ mit methanolischer HCl.

Als erstes ist auffallend, dass das UV-Vis-Spektrum des Palladium-Komplexes sich deutlich von den eben gezeigten Spektren von **11** und seinem Zink-Komplex unterscheidet. Dies spricht für eine verhältnismäßig große Komplexbildungskonstante, also für einen Komplex, der wenig dissoziiert in Methanol vorliegt. Eine sukzessive Zugabe von methanolischer HCl führt zwar auch zu einer starken Veränderung in den Absorptionen, eine genaue Betrachtung des in Abb. 3.33 gezeigten Gesamtspektrums zeigt aber, dass sich mindestens zwei verschiedene Gleichgewichte überlagern. Bei Zugabe von 0 bis 1.6 Äquivalenten HCl sind isosbestische Punkte zu beobachten, die bei weiterer Zugabe nicht mehr auftreten, während andere isosbestische Punkte in einem Bereich von 1.4 bis zu 3 Äquivalenten für das Vorliegen von Folgegleichgewichten sprechen.

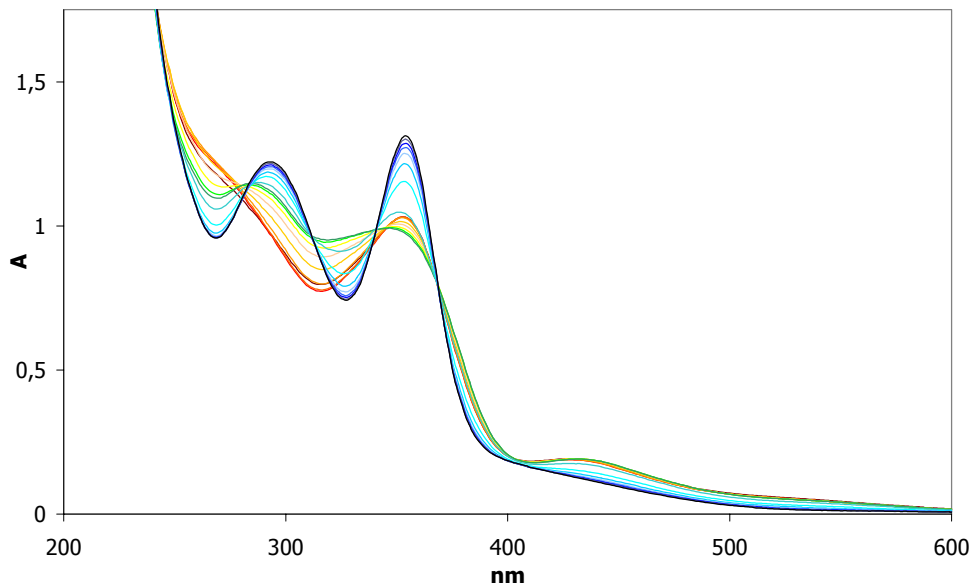


Abb. 3.33: UV-Vis-Titration von **11**·PdCl₂ mit methanolischer HCl.

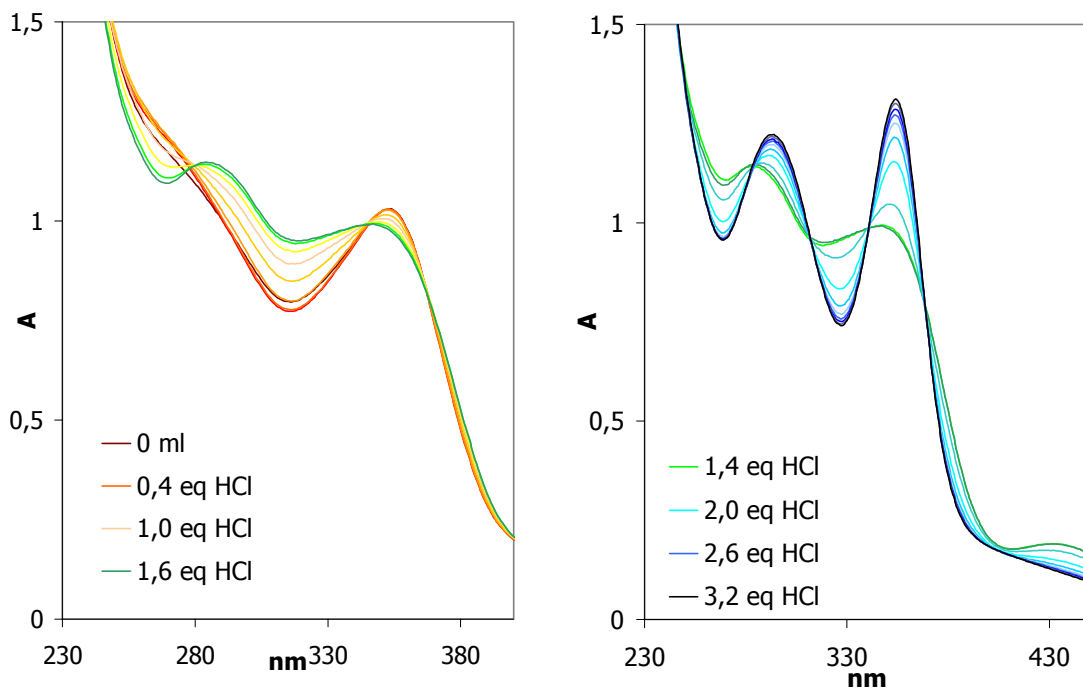


Abb. 3.34: Ausschnitte der UV-Vis-Titration von **11**·PdCl₂.

Vorstellbar ist, dass tatsächlich das Palladiumchlorid so fest an die Pyridylfunktionen bindet, dass nur Reaktion am Carbonylkohlenstoff unter Bildung des Cobaltoceniumsalzes auftritt. Das würde das Auftreten der isobestischen Punkte bei 347 und 280 nm im linken Teil von Abb. 3.34 erklären.

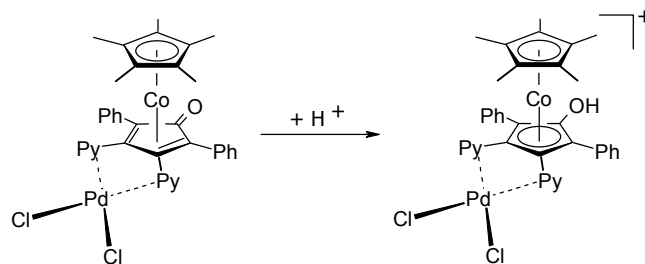


Abb. 3.35: Vorschlag zur einleitenden Reaktion bei der Titration von **11**·PdCl₂ mit HCl.

Ab einer kritischen Protonenkonzentration, die zwischen einem und 1.5 Äquivalenten liegt, scheinen jedoch andere Prozesse als die erwartete Abspaltung des Palladiumchlorids und Protonierung der Pyridylstickstoffe abzulaufen. Das nach Zugabe von drei Äquivalenten HCl sich nicht mehr verändernde Spektrum ist nicht identisch mit dem des dreifach protonierten Cobaltoceniumsalzes, wie es in den Abb. 3.31 und Abb. 3.32 zu sehen ist. Ähnlich wie in dem zuvor beschriebenen NMR-Versuch, bei dem **11**·PdCl₂ mit Acetylchlorid umgesetzt wurde, laufen hier offensichtlich Reaktionen ab, die zur Zerstörung des Gesamtsystems führen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der hier gezeigte Cobalt-Cyclopentadienon-Komplex **11** geeignet ist, um heterobimetallische Systeme mit Metall(II)-Salzen wie ZnCl₂, PdCl₂ oder PtCl₂ aufzubauen.

Es zeigt sich, dass diese Komplexe nicht säurebeständig sind. Es lassen sich daher durch Oxidation der Metallkomplexe **11**·MCl₂ keine heterobimetallischen Systeme auf Cobaltocenium-Basis darstellen. So beobachtet man bei der Umsetzung der Cyclopentadienon-Komplexe, dass Zink(II)-chlorid problemlos durch Protonen am Pyridylstickstoff substituiert wird und sich der Palladium-Komplex unter den geschilderten Bedingungen zu nicht näher charakterisierbaren Produkten zersetzt. Im Einklang steht damit der Befund, dass sich mit dem zuvor dargestellten Cobaltoceniumsalz **15**⁺ keine heterobimetallischen Systeme synthetisieren lassen.

Koordinationschemie von **2**

Handelt es sich bei der Untersuchung des Koordinationsverhaltens der beiden 2-pyridylfunktionalisierten Systeme **1** und **11** um eine übersichtliche und vorhersagbare Chemie, so überschreitet man mit dem Übergang zu einem 3-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon die Grenze zur Supramolekularen Chemie. Hier ist eine Koordination beider Pyridylgruppen an das selbe Metallzentrum geometrisch nicht mehr möglich, man erwartet also die Bildung größerer Ensembles.

Bei der Umsetzung von **2** mit äquimolaren Mengen Zinkchlorid stellt man die spontane Bildung eines violetten Niederschlags fest, der sich als unlöslich in Alkoholen, Acetonitril, Dichlormethan oder unpolaren Medien erweist. In Pyridin löst sich der Feststoff mit roter Farbe. Aufgrund dieser Befunde lässt sich vermuten, dass es sich bei dem violetten Feststoff um ein Koordinationspolymer handelt, das aufgrund seiner Molmasse nicht mehr löslich ist, von Pyridin jedoch das Polymer aufgebrochen werden kann. Da auf klassisch analytischen Wege kaum Informationen über die Natur dieser Verbindung zu erhalten sind, kann nur eine Röntgenstrukturanalyse Aufschluß über die Zusammensetzung geben. Die Züchtung von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, gelingt durch die Übersichtung einer stark verdünnten tiefgefrorenen Lösung des Liganden in Acetonitril mit einer ebenso verdünnten Zinkchloridlösung in Methanol. In der folgenden Abbildung ist die asymmetrische Einheit der Verbindung dargestellt. Man kann erkennen, dass es sich um ein Koordinationspolymer handelt, bei dem jedes Zink-Zentrum von zwei Pyridylgruppen zweier verschiedener Cyclopentadienone und zwei Chlorid-Ionen umgeben ist.

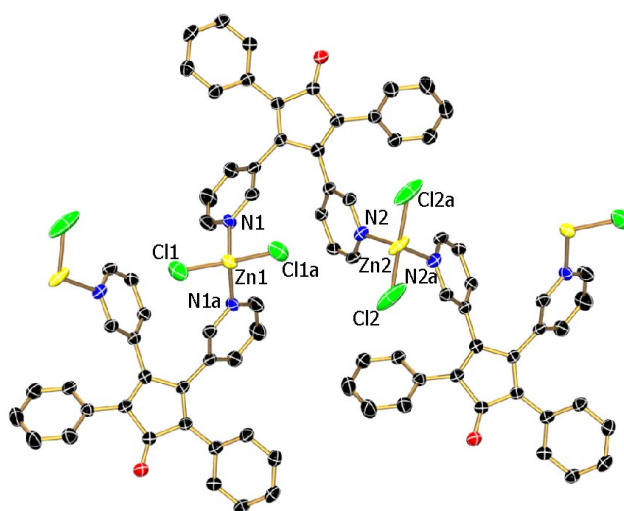


Abb. 3.36: Asymmetrische Einheit von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$.

N1-Zn1-N1a	95.36(19)	N2-Zn2-N2a	91.74(19)
N1-Zn1-Cl1	115.06(10)	N2-Zn2-Cl2	117.40(11)
N1-Zn1-Cl1a	104.07(9)	N2-Zn2-Cl2a	105.05(10)
Cl1-Zn1-Cl1a	120.64(8)	Cl2-Zn2-Cl2a	117.74(12)
Zn1-N1	205.3(3)	Zn2-N2	207.2(3)
Zn1-Cl1	221.80(12)	Zn2-Cl2	219.85(16)

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$.

Obwohl in diesem System kein sterischer Druck durch einen Chelateffekt wie in dem analogen monomeren System $\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2$ besteht, sind auch hier die Bindungswinkel N-Zn-N mit 95° und 91° deutlich kleiner als die Cl-Zn-Cl-Winkel mit 121° und 118° . Diese Beobachtung beruht ganz offensichtlich auf der Abstoßung der beiden Chloridionen, die eine Verzerrung der idealen Tetraeder-Geometrie verursachen. Die Bindungslängen der Zinkzentren zu ihren Liganden liegen im erwarteten Bereich.

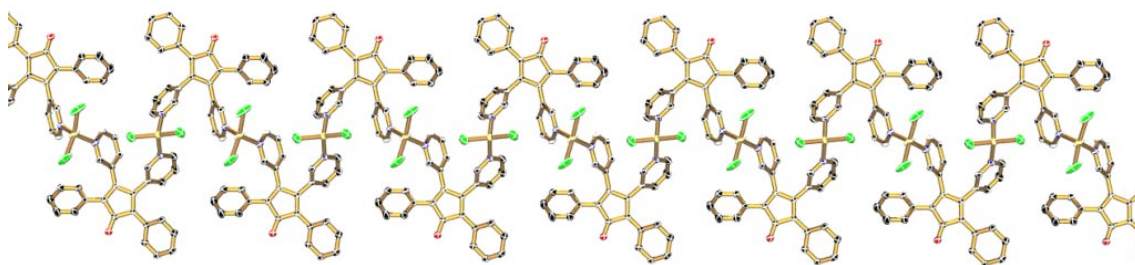


Abb. 3.37: Molekülstruktur von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ im Kristall.

Verbindung $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ kristallisiert interessanterweise in der chiralen Raumgruppe C2. Dieses bedeutet gleichzeitig, dass $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ ebenfalls chiral ist. Da der Ligand genauso wie Zinkchlorid achiral ist, kann diese Chiralität nur durch die Koordination entstanden sein.

Betrachtet man nochmals die schon in Abb. 3.37 gezeigte Molekülstruktur, in der mit Ausnahme der Pyridylgruppen die organischen Liganden weggelassen wurden, so kann man eine helicale Struktur erkennen.

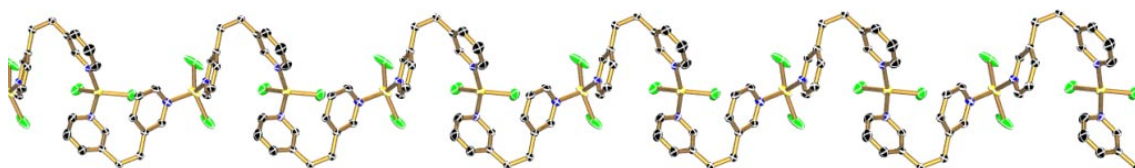


Abb. 3.38: Helicale Struktur von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$.

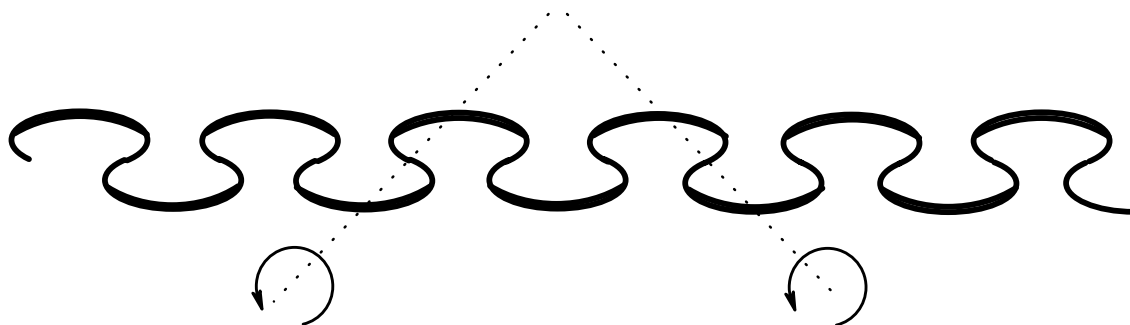


Abb. 3.39: Schematische Darstellung der verdrehten Helix von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$.

Um die Struktur dieser Helix besser zu verstehen, kann man den Vergleich mit einem Telefonkabel heranziehen. Dieses ist in ordnungsgemäßem Zustand eine ideale, sich um eine Drehachse windende Spirale (s. Abb. 3.40).

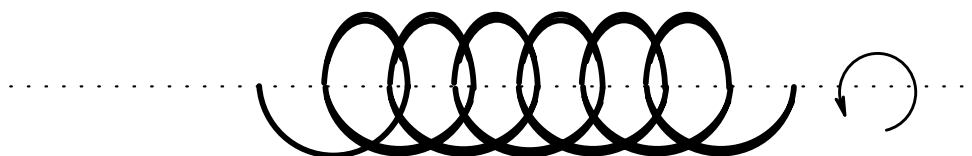


Abb. 3.40: Schematische Darstellung einer idealen Helix.

Verdreht man jedoch diese Spirale, so erhält man eine verdrehte Helix wie in Abb. 3.39, in der nicht mehr nur eine, sondern zwei Drehachsen vorliegen. Bei einer solchen verdrehten Helix haben diese beiden Drehachsen denselben Drehsinn. Bei entgegengesetztem Drehsinn handelt es sich schlicht um eine Zickzack-Struktur.

Auf chemische Begrifflichkeiten zurückgeführt, bedeutet das, dass sich bei gleicher Stereochemie der asymmetrischen Zentren wie im Fall von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ eine solche verdrehte Helix ausbilden kann, während bei abwechselnder Stereochemie der asymmetrischen Zentren stattdessen Zickzack-Strukturen entstehen würden (s. Bisheriger Kenntnisstand).

Die angesprochenen Drehachsen verlaufen in $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ jeweils durch ein Zink-Zentrum der asymmetrischen Einheit und teilen die Winkel N-Zn-N und Cl-Zn-Cl. Die Steighöhe der Helix, die angibt, wie schnell sich die Helix windet und die Wiederholung der Sequenz auftritt, beträgt bei $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ 1301.7 pm, was sich aus dem Abstand zweier gleicher Zink-Zentren zueinander ergibt.

Betrachtet man nun mehrere dieser Polymer-Ketten, so beobachtet man dasselbe Phänomen, das schon beim dem Cyclopentadienon-Platin-Komplex $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ auftritt, nämlich die Ausbildung von π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen Phenylgruppen und Cyclopentadienon-Einheiten benachbarter Ketten (s. Abb. 3.41).

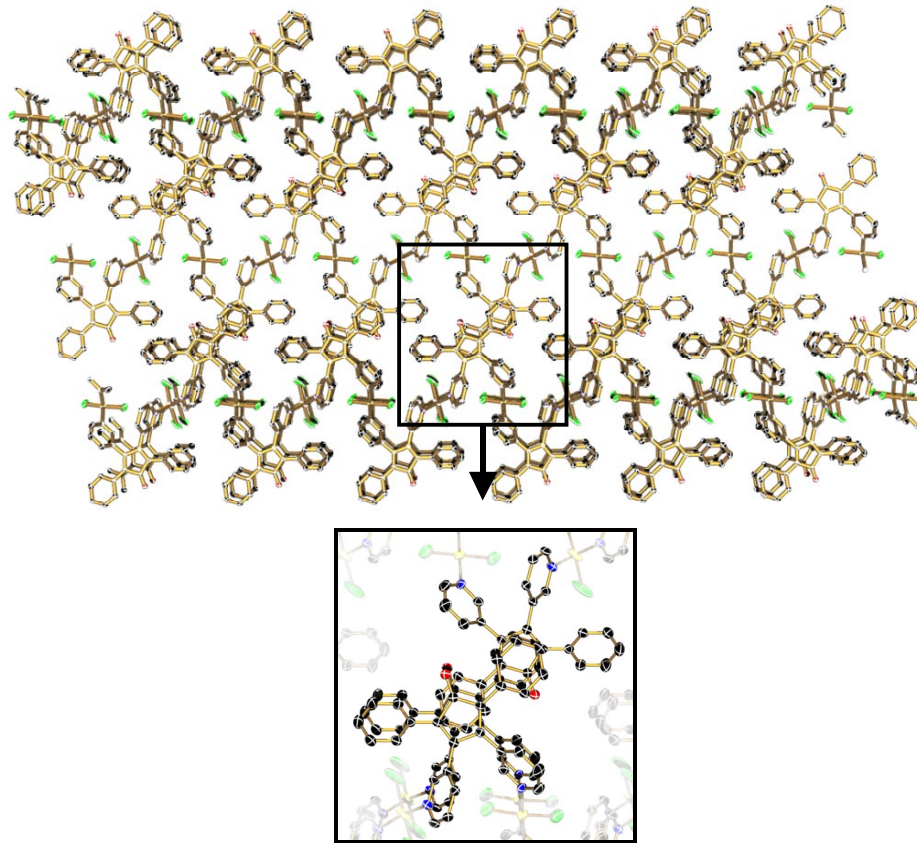


Abb. 3.41: Kristallpackung von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ und Ausschnittvergrößerung zur Verdeutlichung der π -Stapel-Wechselwirkungen.

Wie man an obiger Abbildung erkennen kann, bestehen π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten des Koordinationspolymers. Im Kristall kommt ein Phenylring eines Liganden zwischen zwei Cyclopentadienonringen einer benachbarten Kette zu liegen. Die Abstände der besten Ebenen durch diese Ringsysteme liegen zwischen 306 pm und 361 pm bei einem Diederwinkel zwischen den Ebenen von 11.5° , so dass man auch hier wie in $\mathbf{1} \cdot \text{PtCl}_2$ von attraktiven Wechselwirkungen sprechen kann. Bei einer seitlichen Ansicht wie in Abb. 3.42 lässt sich die Packung der einzelnen Koordinationspolymer-Ketten erkennen.

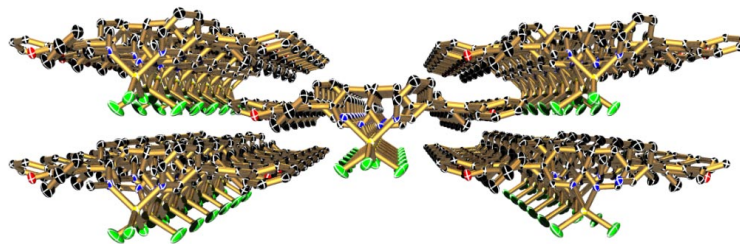


Abb. 3.42: Seitenansicht des Koordinationspolymers.

Analog zu den Kristallisationsversuchen mit Zink(II)chlorid wird das Cyclopentadienon **2** auch mit Quecksilber(II)bromid umgesetzt. Auch hier können durch vorsichtiges Überschichten zweier Lösungen Einkristalle erhalten werden, deren Festkörperstruktur eine zu dem eben beschriebenen Zink-Koordinationspolymer isostrukturelle Verbindung zeigen.

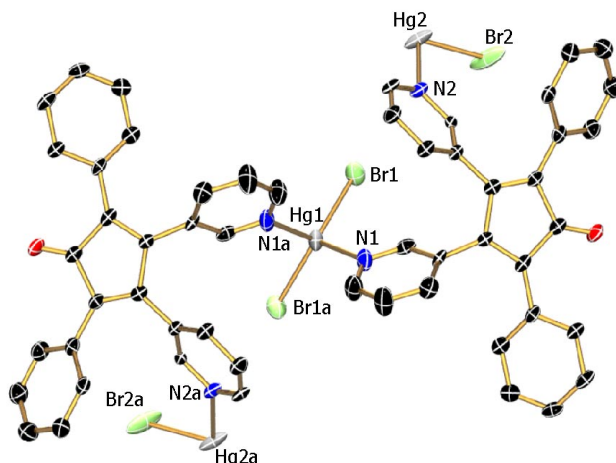


Abb. 3.43: Asymmetrische Einheit von $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$.

N1-Hg1-N1a	82.4(4)	N2-Hg2-N2a	82.0(3)
N1-Hg1-Br1	99.06(19)	N2-Hg2-Br2	99.65(17)
N1-Hg1-Br1a	113.32(19)	N2-Hg2-Br2a	113.74(17)
Br1-Hg1-Br1a	136.85(5)	Br2-Hg2-Br2a	135.58(9)
Hg1-N1	240.2(8)	Hg2-N2	239.2(7)
Hg1-Br1	248.85(10)	Hg2-Br2	244.77(13)

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$.

Ein Vergleich der strukturellen Parameter von $\mathbf{1}\cdot\text{HgBr}_2$ mit denen dieser polymeren Struktur zeigt keine großen Unterschiede bezüglich der Bindungslängen und -winkel. Der einzige erwähnenswerte Unterschied ist der in $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$ größere N-Hg-N-Winkel von 82° , der in der monomeren Struktur nur 78° beträgt.

Ein Vergleich der beiden Kettenstrukturen von $(\mathbf{2}\cdot\text{ZnCl}_2)_\infty$ und $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$ zeigt, dass es sich bei diesen Polymeren um dasselbe Enantiomer handelt, da die Helices den gleichen Drehsinn aufweisen. Die Steighöhe der Helix ist in der Quecksilber-Struktur entsprechend größer und beträgt 1338.3 pm.

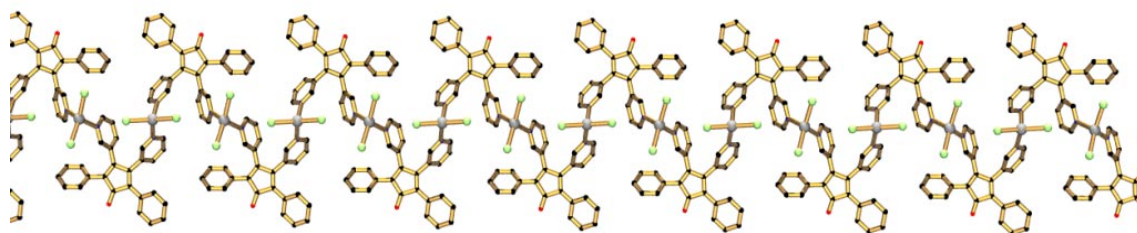


Abb. 3.44: Kettenstruktur von $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$.

Die Koordinationschemie des 3-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons **2** führt zu äußerst interessanten Koordinationspolymeren, deren Aufbau aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit nur mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden kann. Die beobachtete Enantioselektivität ist überraschend, beruht aber vermutlich auf der geringen Anzahl der vermessenen Kristalle. So sollten Messungen des Circular-Dichroismus verschiedener Kristallisationsansätze zeigen, ob es sich bei der Synthese der Koordinationspolymere um enantioselektive Synthesen handelt oder die erwartete 1:1-Verteilung der beiden Helices auftritt.

Fazit

Die Pyridylfunktionen der Cyclopentadienone **1** und **2** zeigen eine große Affinität zu verschiedenen zweiwertigen Übergangsmetall-Ionen. Wie zu erwarten war, zeigt das Cyclopentadienon **1** einen Chelateffekt und es bilden sich monomere Koordinationsverbindungen, bei denen beide Pyridylfunktionen des Cyclopentadienons an dasselbe Metall binden. Ein analoges Koordinationsverhalten kann man auch bei dem Cobalt-Komplex **11** beobachten, auch hier können ein Zink-, Platin- und Palladium-Komplex isoliert werden. Die Donorstärke der Pyridylfunktionen ist durch die Koordination an das Cobalt-Zentrum derart verändert, dass keine Cadmium- und Quecksilber-Komplexe dargestellt werden können.

Die Veränderung der Pyridylfunktionen von der 2- zur 3-Position führt zu einer dramatischen Veränderung des Koordinationsverhaltens. Es kann kein Chelat-Effekt mehr beobachtet werden, sondern die Pyridylfunktionen koordinieren an verschiedene Metall-Zentren. Dieses führt zur Bildung von Koordinationspolymeren, deren Festkörperstruktur eine helicale Chiralität aufweist. Die Verbindungen $(\mathbf{2}\cdot\text{ZnCl}_2)_\infty$ und $(\mathbf{2}\cdot\text{HgBr}_2)_\infty$ gehören zu den wenigen Beispielen für die Selbstorganisation achiraler Verbindungen zu chiralen Koordinationspolymeren.

Durch verschiedene Versuche kann gezeigt werden, dass das Cobaltoceniumsalz **15** keine Affinität zu Metall(II)-Ionen zeigt. Einerseits lässt sich **15** nicht mit Metall(II)-Salzen umsetzen, andererseits zeigt die Umsetzung von **11**·PdCl₂ mit Acetylchlorid, dass sich die Verbindung zersetzt.

Untersuchungen zum Schutzgruppencharakter eines koordinierten Metalls für den elektrophilen Angriff auf die Pyridylstickstoffe mittels UV-Vis-Titration mit methanolischer HCl liefern unterschiedliche Ergebnisse. Der Zink-Komplex **11**·ZnCl₂ ist gegenüber Säuren instabil und verhindert nicht die Protonierung der Pyridylstickstoffe. Der Palladium-Komplex **11**·PdCl₂ zeigt gegenüber methanolischer HCl ein ähnliches Verhalten wie gegenüber Acetylchlorid. Nach Zugabe von mehr als einem Äquivalent HCl zersetzt sich der Komplex zu nicht näher charakterisierbaren Produkten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR: Bruker Avance DRX 500 (500.132 MHz)
CHCl₃ δ = 7.15 ppm, CH₂Cl₂ δ = 5.32 ppm, CH₂D₂CN δ = 1.93 ppm,
DMSO-d₅ δ = 2.48 ppm, H₂O δ = 4.60 ppm.

TMS als externer Standard

¹³C-NMR: Bruker Avance DRX 500 (125.771 MHz)
CDCl₃ δ = 77.0 ppm, CD₂Cl₂ δ = 53.8 ppm,
CD₃CN δ = 1.3 ppm; 118.2 ppm,
DMSO-d₆ δ = 39.8 ppm.
Protonenbreitbandenkoppelt, TMS als externer Standard

Alle Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm.

Massenspektren:

PE Biosystems Voyager System 1161, es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben.

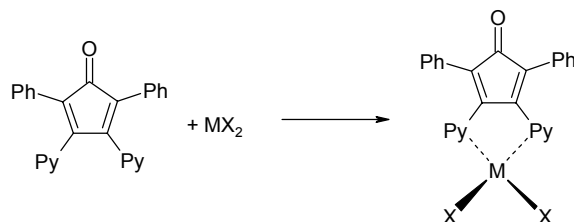
Elementaranalysen:

Perkin-Elmer-240 Elementaranalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

UV-Vis-Spektren

Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 40.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Metallkomplexen mit **1**:



Äquimolare Mengen von **1** und einem Metallsalz MX_2 werden in Ethanol (10 mL pro 100 mg **1**) im geschlossenen Kolben über Nacht auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Niederschlag durch Filtration abgetrennt, mit wenig Diethylether und Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

1· $ZnCl_2$

Als Metallsalz wird wasserfreies $ZnCl_2$ verwendet. Man erhält den Zinkkomplex als roten mikrokristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 72 %.

1H -NMR($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.23 (m, 12H), 7.58 (m, 2H), 7.70 (m, 2H), 9.06 (d, 2H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ(ppm) = 125.0, 128.4, 128.6, 129.0, 129.2, 130.3, 130.9, 140.4, 148.7, 149.5, 152.8.

Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kann die Resonanz des Carbonylkohlenstoffs nicht detektiert werden.

MS (ESI): 580.8 [M⁺ + NaCl].

C₂₇H₁₈N₂OCl₂Zn: ber.: C: 62.04 % H: 3.47 % N: 5.36 %
(522.76 g/mol) gef.: C: 62.00 % H: 3.44 % N: 5.33 %.

(1·CdCl₂)₂

Als Metallsalz wird wasserfreies CdCl₂ verwendet. Der Cadmiumkomplex fällt als violett-roter schwerlöslicher Feststoff in einer Ausbeute von 63 % an.

¹H-NMR(CD₃COCD₃): δ(ppm) = 7.21 (m, 6H), 7.29 (m, 6H), 7.40 (t, 2H), 7.70 (dt, 2H), 8.95 (m, 2H)

¹³C-NMR(CD₃COCD₃): δ(ppm) = 125.5, 127.8, 129.0, 129.4, 130.5, 131.0, 131.2, 140.8, 150.3, 151.4, 154.1.
Aufgrund des Lösungsmittels kann die Resonanz des Carbonylkohlenstoffs nicht detektiert werden.

¹¹³Cd-NMR(CD₃COCD₃): δ(ppm) = 357.4.

C₂₇H₁₈N₂OCl₂Cd: ber.: C: 56.91 % H: 3.18 % N: 4.92 %
(569.80 g/mol) gef.: C: 56.46 % H: 3.26 % N: 4.66 %.

1·HgBr₂

Als Edukt wird sublimiertes HgBr₂ verwendet. Nach dem Trocknen erhält man den Quecksilberkomplex als violettroten Feststoff in einer Ausbeute von 70 %.

¹H-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 7.20 (m, 6H), 7.28 (m, 6H), 7.39 (m, 2H), 7.63 (dd, 2H), 8.89 (d, 2H).

¹³C-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 124.9, 127.1, 128.7, 128.9, 129.8, 129.9, 130.4, 139.6, 149.2, 150.4, 153.3, 199.4.

C₂₇H₁₈N₂OBr₂Hg: ber.: C: 43.42 % H: 2.43 % N: 3.75 %.
(746.88 g/mol) Aufgrund von Amalgam-Bildung in der goldbeschichteten Messzelle des Geräts wurden keine CHN-Analysen von quecksilberhaltigen Verbindungen gemessen.

1·PdCl₂

Als Edukt wird wasserfreies PdCl₂ verwendet. Nach dem Trocknen erhält man den Palladiumkomplex als dunkelroten Feststoff in einer Ausbeute von 48 %.

¹H-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 7.13 (d, 2H), 7.33 (m, 10H), 7.39 (dt, 2H), 7.61 (dt, 2H), 9.07 (d, 2H).

¹³C-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 126.6, 127.9, 128.1, 128.7, 128.9, 129.1, 129.8, 140.3, 146.4, 153.3, 153.6, 198.9.

MS (ESI): m/z = 620.9 [M⁺ + NaCl].

C₂₇H₁₈N₂OCl₂Pd: ber.: C: 57.54 % H: 3.22 % N: 4.97 %.
563.60 g/mol gef.: C: 55.91 % H: 3.46 % N: 4.61%.

Die Abweichungen der gefundenen C-Werte von den berechneten sind möglicherweise auf Carbidbildung zurückzuführen.

1·PtCl₂

Als Edukt wird wasserfreies PtCl₂ verwendet. Der Platinkomplex fällt als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 29 % an.

¹H-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 7.10 (d, 2H), 7.33 (m, 12H), 7.58 (dt, 2H), 9.06 (d, 2H).

¹³C-NMR(CD₂Cl₂): δ(ppm) = 125.9, 127.1, 128.4, 128.8, 129.3, 129.6, 140.0, 147.2, 154.4, 154.5, 199.3.

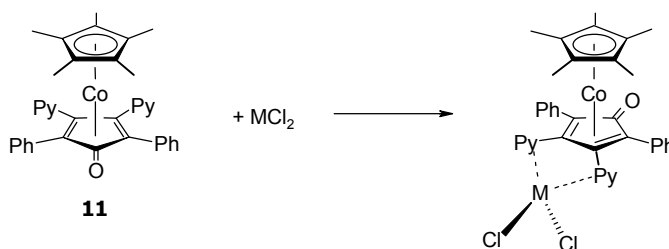
Aufgrund von Überlagerungen der Resonanzen im Bereich zwischen 120-130 ppm können nicht alle Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffe aufgelöst werden.

MS (ESI): m/z = 710.0 (M⁺ + NaCl).

C₂₇H₁₈N₂OClPt: ber.: C: 49.72 % H: 2.78 % N: 4.29 %.
 (652.31 g/mol) gef.: C: 46.62 % H: 2.57 % N: 3.95 %.

Die Abweichungen der gefundenen C-Werte von den berechneten sind möglicherweise auf Carbidbildung zurückzuführen.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Metallkomplexen mit **11**



Äquimolare Mengen von **11** und einem Metallsalz MX₂ werden in Ethanol (10 mL pro 100 mg **11**) im geschlossenen Kolben über Nacht auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Niederschlag durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether und Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

11·ZnCl₂

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ(ppm) = 1.52 (s, 15H, Cp*), 7.23 (m, 12H), 7.57 (m, 2H), 7.85 (m, 2H), 9.16 (m, 2H).

¹³C-NMR (CD₃CN): δ(ppm) = 9.2 (Cp-CH₃), 88.4, 97.4 (Cp-CH₃), 126.3, 127.7, 129.2, 129.6, 132.6, 133.0, 144.1, 149.7, 151.4.
Aufgrund der Überlagerung von Signalen im Bereich zwischen 120-140 ppm können nicht alle Signale aufgelöst werden.

MS (ESI): m/z = 755 [M⁺+Cl]

11·PdCl₂

¹H-NMR (CD₃OD): δ(ppm) = 1.56 (s, 15H, Cp*), 7.20 (d, 2H), 7.26 (m, 4H), 7.34 (m, 6H), 7.58 (m, 2H), 7.92 (m, 2H), 9.07 (d, 2H).

¹³C-NMR (CD₃OD): δ(ppm) = 7.2 (Cp-CH₃), 84.6, 92.2 (Cp-CH₃), 123.3, 126.3, 126.4, 129.2, 130.0, 136.1, 152.5, 153.7 (C=O).
Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der Überlagerung von Signalen im Bereich zwischen 120-140 ppm können nicht alle Signale aufgelöst werden.

MS (ESI): m/z = 817.0 [M⁺+NaCl], 781.0 [M⁺+Na⁺]

C₃₇H₃₃N₂OCl₂CoPd:
(757.76 g/mol)

ber.: C: 58.65 % H: 4.39 % N: 3.70 %

gef.: C: 54.74 % H: 4.16 % N: 3.56 %

Die Abweichungen der gefundenen C-Werte von den berechneten sind möglicherweise auf Carbid-Bildung zurückzuführen.

11·PtCl₂

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ(ppm) = 1.47 (s, 15H, Cp*), 7.02 (d, 2H), 7.27 (m, 10H), 7.40 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 9.14 (d, 2H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ(ppm) = 9.2 (Cp-CH₃), 94.4 (Cp-CH₃), 125.8, 128.3, 128.5, 131.1, 131.9, 137.7, 155.4.

Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der Überlagerung von Signalen im Bereich zwischen 120-140 ppm können nicht alle Signale aufgelöst werden.

C₃₇H₃₃N₂OCl₂CoPt:
(846.472 g/mol)

ber.: C: 52.5% H: 3.93% N: 3.31%.

gef.: C: 28.17% H: 2.30% N: 1.721%.

Es konnte von dieser Verbindung aufgrund von nicht abgetrennten Platinchlorid keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Literatur

- [1] J. Reedijk in: *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg. G. Wilkinson, R.D. Gilbert, J.A. McCleverty), Band 2, Pergamon Press, Oxford, **1987**, Kap. 13.2, 73.
- [2] M. Keeton, B.P. Lever, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 47.
- [3] A. McFarlane, J.R. Lusty, J.J. Fiol, A.Terron, E. Molins, C. Miravittles, V. Moreno, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 844.
- [4] E. Bayer, E.-G. Witte, *J. Coord. Chem.* **1977**, 7, 13.
- [5] S.C. Johannessen, R.G. Brisbois, J.P. Fischer, P.A. Grieco, A.E. Counterman, D.E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3818.
- [6] siehe z. B.: (a) S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
(b) J.A.R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 219.
- [7] siehe z. B.: J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [8] W.W. Ellis, M. Schmitz, A.A. Arif, P.J. Stang, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2547.
- [9] T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279.
- [10] W.S. Kipping, W.J. Pope, *J. Chem. Soc. Trans.* **1898**, 73, 606.
- [11] C.J. Matthews, W. Clegg, S.L. Heath, N.C. Martin, M.N.S. Hill, J.C. Lockhart, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 199.
- [12] J.E. Sheats, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 115.

Kapitel 4

Pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone als Redoxsensoren

Einleitung

Das Prinzip der Wirt/Gast-Chemie ist im allgemeinen eng mit der Proteinchemie verknüpft, in der dieser Begriff geprägt wurde und in der derartige Wechselwirkungen beispielsweise bei Enzymen eine große Rolle spielen. In den letzten Jahren hat sich, auch aufgrund der Verbesserung der elektrochemischen Analysemöglichkeiten, die Untersuchung solcher Wirt/Gast-Systeme in der metallorganischen Chemie zu einem stetig wachsenden Forschungsgebiet entwickelt. Die Anzahl und Vielfalt von Redoxsensoren ist groß. Auf Basis rein organischer Moleküle wie Chinonen oder Nitroaromaten bis hin zu Metallocen-basierten Systemen konnten Sensoren für Anionen, Kationen und Neutalmoleküle verschiedenster Art entwickelt werden.

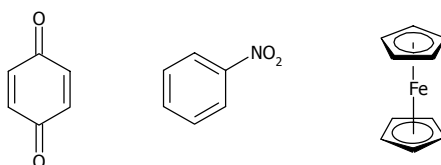


Abb. 4.1: Beispiele für redoxaktive Verbindungen als Basis für Redoxsensoren.

Der Aufbau des pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons **1** macht es zu einem aussichtsreichen Kandidaten als Redoxsensor für Metall-Kationen, denn es besitzt zum einen eine enge räumliche Verknüpfung von Donorfunktionen mit einem redoxaktiven Zentrum und zum anderen den im vorausgegangenen Kapitel dokumentierten Chelat-Effekt der Pyridylfunktionen.

Aus diesem Grunde werden, nachdem in den vorangegangenen beiden Kapiteln das Hauptaugenmerk auf die Synthese und Struktur von Cyclopentadienon-Komplexen gelegt wurde, in diesem Kapitel mögliche Anwendungen einer solchen Koordinationschemie näher betrachtet. Dafür wird im Folgenden eine kurze Einführung in die Grundlagen der Redoxsensorik gegeben, bevor anschließend einige markante Beispiele für solche Sensorsysteme vorgestellt werden. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf strukturell den pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon-Systemen verwandten Verbindungen.

Bisheriger Kenntnisstand

Das Prinzip eines Redoxschalters/Redoxsensors

Ein redoxaktives Wirtsmolekül, welches in Abhängigkeit von seinem elektronischen Zustand unterschiedliche Affinitäten zu einem Gast besitzt, wird als Redoxschalter bzw. Redoxsensor bezeichnet.

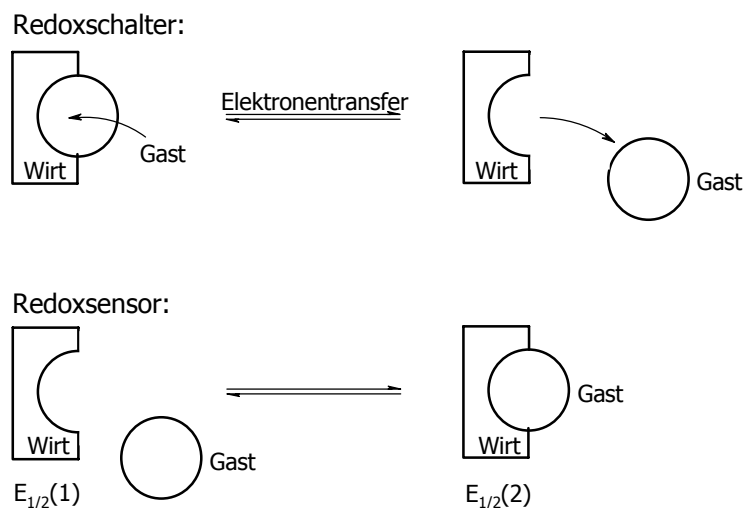


Abb. 4.2: Wirt/Gast-System als Redoxschalter bzw. Redoxsensor

Im Falle eines Redoxschalters führt die Veränderung des elektrochemischen Zustands des Wirts zu einer Veränderung der Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast, hier also zum Aufbrechen des Wirt/Gast-Komplexes. Im Gegensatz dazu kann bei einem Redoxsensor die Veränderung des elektrochemischen Potentials des Wirts durch Wechselwirkung mit einem Gast zur Detektion genutzt werden. Hier beeinflusst also eine chemische Reaktion die elektrochemischen Eigenschaften.

Betrachtet man Redoxsensoren genauer, so ist ihnen das Bauprinzip einer redoxaktiven Einheit, welche mit einem Rezeptor verbunden ist, gemeinsam.

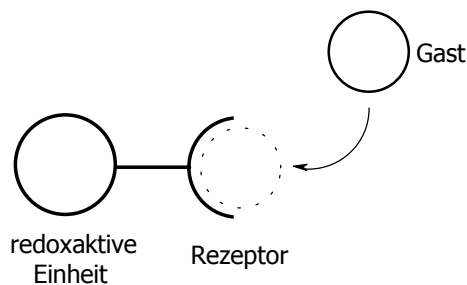


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau eines elektrochemischen Sensors.

Um ein Redoxsensor zu sein, muss dieses System aus redoxaktiver Einheit und Rezeptor in seiner oxidierten und reduzierten Form gegenüber einer Gastspezies unterschiedliche Affinitäten besitzen. Dazu ist es notwendig, dass auf der einen Seite die redoxaktive Einheit elektrochemisch reversibel oxidierbar bzw. reduzierbar ist und dass auf der anderen Seite der Rezeptor eine starke Wechselwirkung mit dem Gast eingeht. Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, geben die komplexierende und die freie Form des Sensors unterschiedliche Redoxsignale im Voltammogramm.

Ein elektrochemisch schaltbares System kann anhand eines einfachen Schemas aus Sensor und Gast erklärt werden. Dabei soll angenommen werden, dass der Sensor reversibel einfach reduzierbar ist und dass seine Affinität zum Gast in seiner reduzierten Form größer ist, es sich bei dem Gast also zum Beispiel um ein Metall-Kation handelt. Wie in Abb. 4.4 zu erkennen, ist der Sensor **S** sowohl als Neutalmolekül als auch als Monoanion in der Lage, mit dem Gast **G** einen Komplex zu bilden.

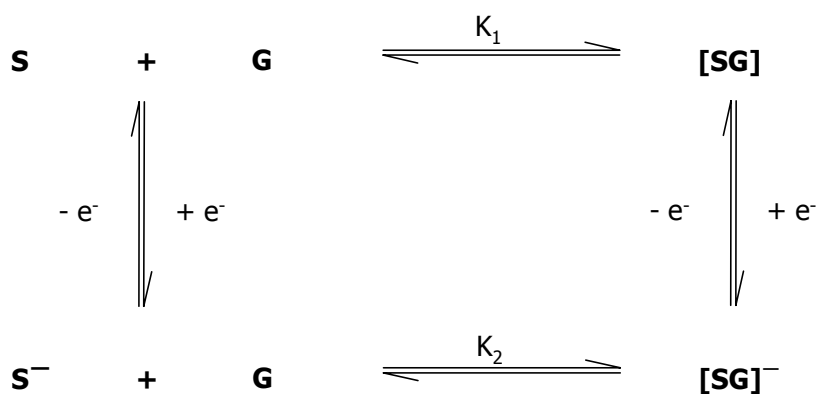


Abb. 4.4: Prinzip eines Redoxsensors.

Die Stabilität der Komplexe wird durch die Bindungskonstanten K_1 und K_2 charakterisiert. Da die Affinität des reduzierten Sensors zur Gastspezies größer ist als die der neutralen Form, ist K_2 viel größer als K_1 . Der Quotient aus K_1 und K_2 , K_1/K_2 , wird als Bindungsverstärkung bezeichnet. In einem voltametrischen Experiment entscheidet nun der Wert von K_1 , ob **S** oder **[SG]** an der Elektrodenoberfläche reduziert wird. Ist K_1 groß, so wird der Komplex **[SG]** reduziert. Im Falle eines kleinen K_1 -Wertes würde hingegen **S** reduziert.

Die Bindungsverstärkung lässt sich im Falle großer K_1 -Werte ($K_1 > 10^4 \text{ M}^{-1}$) mit Hilfe der Redoxpotentiale des Sensors $E_{1/2}(1)$ und des Sensor/Gast-Komplexes $E_{1/2}(2)$ ermitteln. Es gilt dabei folgender Zusammenhang:

$$(1) \quad \frac{K_1}{K_2} = \exp\left[\frac{F(E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2))}{RT}\right] = \exp\left[\frac{F\Delta E_{1/2}}{RT}\right]$$

In vielen Fällen ist die Wechselwirkung zwischen Sensor und Gast (meist Ionen) elektrostatischer Natur. Unter dieser Annahme kann man diese Wechselwirkung quantitativ mit Hilfe des Coulomb-Gesetzes^[1] erfassen. Die „Energieänderung“ des Sensorsystems beträgt demnach:

$$(2) \quad W = \Delta G = \frac{N_A Q_{\text{Gast}} \Delta Q_{\text{Sensor}}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d}$$

(W, ΔG: „Energieänderung“ des Sensorsystems; N_A: Avogadro-Konstante; Q_{gast}: Ladung der Gastspezies; ΔQ_{Sensor}: Änderung der Ladung des Sensors bei einer Redoxreaktion; ε₀: Dielektrizitätskonstante des Vakuums; ε: Dielektrizitätszahl des Mediums; d: Abstand der Punktladung der Gastspezies zum Redoxzentrum.)

Korreliert man diese Energieänderung mit den gemessenen Differenzen der Redoxpotentiale des komplexierenden und nicht komplexierenden Sensors, so ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$(3) \quad nF(\Delta E_{1/2}) = \frac{N_A Q_{\text{Gast}} \Delta Q_{\text{Sensor}}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d} = \Delta G$$

(n: Zahl der bei der Redoxreaktion übertragenen Elektronen; F: Faraday-Konstante; ΔE_{1/2}: Redoxpotentialdifferenz komplexierender und nicht komplexierender Sensor)

Obenstehende Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Redoxpotentials des Sensors und dem Abstand der Ladung der Gastspezies vom Redoxzentrum her. Qualitativ heißt das, je weiter ein geladenes Teilchen vom Redoxzentrum entfernt ist, desto weniger wird es das Halbstufenpotential des Wirtsmoleküls ändern. Neben dieser Abstandsabhängigkeit ist die Verschiebung des Redoxpotentials eines Redoxsensors auch von der Art des Gastmoleküls abhängig. Entscheidend ist hier die Stärke der Polarisierung, die er auf das Sensorsystem ausübt, welche wiederum bei geladenen Teilchen vom Verhältnis Ladung zu Radius abhängt. Ein Ion mit kleinem Radius und/oder hoher Ladung wirkt stärker polarisierend als ein Ion mit großem Radius und/oder niedriger Ladung.

Beispiele für Redoxsensoren

So vielfältig redoxaktive Verbindungen sind, so groß ist auch die Fülle an Redoxsensoren. Entscheidendes Kriterium für ein Redoxsensormaterial neben der wohldefinierten Redoxchemie der redoxaktiven Einheit ist die leichte Funktionalisierbarkeit derselben, um die entsprechenden Sensorgruppen anzufügen. Die wichtigsten Vertreter sind einerseits organische Systeme wie Nitroaromaten oder Chinone, andererseits Metallocene, unter denen die Ferrocene und Cobaltocene besonders wichtig sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur diejenigen Systeme Erwähnung finden, die strukturelle Ähnlichkeiten mit den pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen aufweisen.

Hierbei sind zunächst die Chinone zu nennen. Sie verfügen über zwei konjugierte Carbonylfunktionen, die unabhängig voneinander reduziert werden können. Dieses führt letztlich zu einem zweifach negativ geladenen Hydrochinon-Anion. Auf Basis der Chinone wurden einige Sensoren für Alkalimetallkationen entwickelt, die als Sensoreinheit Makrocyclen tragen. Bei solchen Kation-Sensoren führt eine Reduktion des Systems zu einer Bindungsverstärkung, da die Wechselwirkung eines negativ geladenen Wirts mit einem Anion aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung stärker ist als die eines Neutramoleküls.^[2]

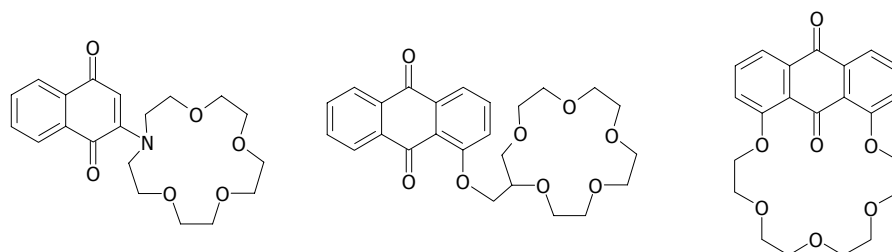


Abb. 4.5: Redoxsensoren mit Chinonen als redoxaktiver Einheit.^{[3],[4]}

Insbesondere die in Abb. 4.5 rechts abgebildete Verbindung zeichnet sich durch große Bindungsverstärkungen aus, da hier das Chinon selbst Bestandteil des Makrocyclus ist.^[4] Bei Zusatz von Alkalimetall-Kationen verschiebt sich das Halbstufenpotential des ersten Reduktionsschritts anodisch um 50 (Li^+), 120 (Na^+) bzw. 150 mV (K^+). Diese Unterschiede in der Verschiebung resultieren jedoch offensichtlich nicht aus dem eben angesprochenen Ladung/Radius-Verhältnis, sondern schlicht aus der „Passform“ des Makrocyclus für die verschiedenen Kationen. Die Beispiele für Redoxsensoren auf Basis von Chinonen sind allerdings rar, da die Synthese und Funktionalisierung von Chinonen oft sehr kompliziert ist.

Weitaus mehr Beispiele finden sich, wenn man nach pyridylfunktionalisierten Systemen sucht. Derartige Redoxsensoren sind hervorragend zur Koordination an Übergangsmetallkationen geeignet. Hier wird man bei Ferrocen-basierten Redoxsensoren fündig.

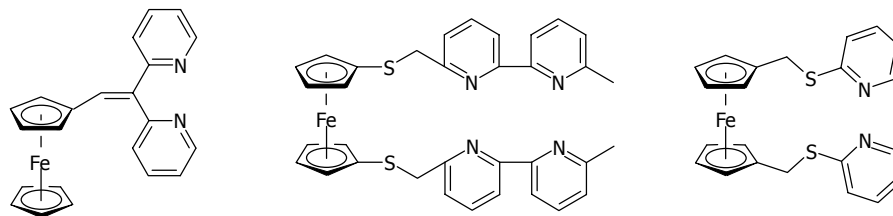


Abb. 4.6: Pyridylfunktionalisierte Ferrocene als Redoxsensoren.^[5]

Das in der Mitte abgebildete Sensorsystem mit Bipyridylfunktionalisierung zeigt bei Koordination von Ag^+ oder Cu^+ -Ionen eine Verschiebung des Halbstufenpotential von 180 mV. Das rechts abgebildete System weist bei der Koordination von Zn^{2+} -Ionen eine gleich große Verschiebung auf.

Ein interessantes Beispiel für einen pyridylfunktionalisierten Redoxsensor ist der in Abb. 4.7 links dargestellte Chelatligand.^[6] Wie an den angegebenen Halbstufenpotentialen zu erkennen, zeigt dieses Ferrocen eine enorme $E_{1/2}$ -Verschiebung von 850 mV bei Koordination eines Zn^{2+} -Ions. Plenio und Aberle konnten durch geschickte Kombination dieses Systems mit einem Cryptand-funktionalisierten Ferrocen einen molekularen Schalter aufbauen, der durch die unterschiedlichen Redoxpotentiale der beteiligten Spezies gesteuert wird.^[7]

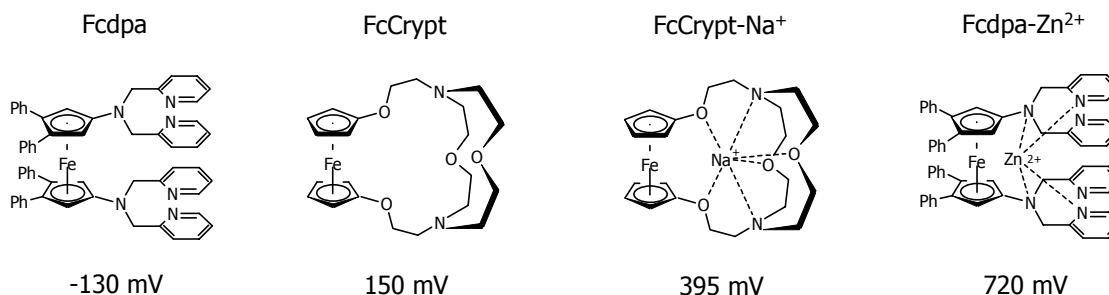


Abb. 4.7: Kombination von Redoxsensoren zu einem molekularen Schalter.

Wird zu einer äquimolaren Mischung von FcCrypt-Na^+ und Fcdpa^+ ein Äquivalent Zinktriflat gegeben, so bildet sich der $\text{Fcdpa}^+-\text{Zn}^{2+}$ -Komplex, der ein starkes Oxidationsmittel ist ($E_{1/2}=720$ mV) und quantitativ FcCrypt-Na^+ in $\text{FcCrypt}^+-\text{Na}^+$ umwandelt. Dieses oxidierte Ferrocen hat eine sehr viel geringere Affinität zu Na^+ -Ionen und setzt diese frei. Durch Zugabe eines starken Liganden (Cyclam) kann nun Zn^{2+} aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Das auf diese Weise freigesetzte Fcdpa ist ein Reduktionsmittel ($E_{1/2}=-130$ mV), welches FcCrypt^+ wieder in FcCrypt überführt, so

dass durch erneute Zugabe von Zinktriflat der Kreisprozess wieder eingeleitet werden kann. Insgesamt handelt es sich also um ein redoxgesteuertes System, bei dem die Zugabe von Zn^{2+} -Ionen zur Freisetzung von Na^+ -Ionen führt und die Abwesenheit von Zn^{2+} zur Komplexbildung von Na^+ .

Ebenfalls sehr gut bezüglich ihrer Sensoreigenschaften untersuchte pyridylsubstituierte Systeme sind die beiden in Abb. 4.8 gezeigten 1,1'-difunktionalisierten Ferrocene.^[8]

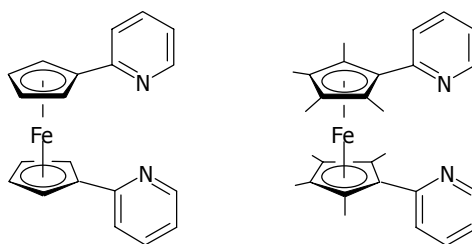


Abb. 4.8: 1,1'-Di(2-pyridyl)funktionalisierte Ferrocene.

Beide Ferrocene zeigen eine hohe Affinität zu Pd^{2+} - und Pt^{2+} -Verbindungen, wobei Verschiebungen des Halbstufenpotentials von ca. 120 mV erreicht werden.^{[9],[10]} Aufgrund der Orientierung der Pyridylfunktionen können nicht nur 1:1-Komplexe gebildet werden, sondern auch zwei Metall-Zentren koordiniert werden. Untersuchungen des octamethylsubstituierten Pyridylferrocens zeigen, dass die Koordination eines Cu^+ -Ions zu einer außergewöhnlich großen Verschiebung von $E_{1/2}$ von 460 mV führt.^[10] Dieses wird auf den geringen Abstand der beiden Metallzentren zurückgeführt. Ähnlich große Verschiebungen des Halbstufenpotentials von ca. 400 mV werden durch die Koordination verschiedener zweiwertiger Metall-Ionen wie Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+} erreicht.^[11] Diese Potentialänderungen gehören neben den gerade erwähnten zu den größten bislang beschriebenen und zeichnen damit 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen als einen äußerst effektiven Redoxsensor aus.

Es zeigt sich, dass es eine ganze Reihe effektiver Redoxsensoren für Übergangsmetall-Ionen gibt, die alle auf pyridylfunktionalisierten Ferrocenen beruhen. Die Anzahl von Chinon-basierten Systemen ist deutlich geringer, und es finden sich hier nur Redoxsensoren für Alkalimetall-Ionen. Vor diesem Hintergrund ist es vielversprechend, ein alternatives System wie ein pyridylfunktionalisiertes Cyclopentadienon auf sein Potential als Redoxsensor hin zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Cyclopentadienonen und ihren Koordinationsverbindungen

Nachdem in den Kapiteln 2 und 3 ausführlich die Strukturen der verschiedenen Metallkomplexe beschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe näher untersucht werden. Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie lassen sich diese Systeme detailliert studieren.

Zunächst werden in diesem Zusammenhang die Eigenschaften der beiden Cyclopentadienone **1** und **2** betrachtet. Beide Verbindungen lassen sich im elektrochemischen Experiment einfach reversibel reduzieren. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der strukturellen Ähnlichkeit von Chinonen und Cyclopentadienonen. Chinone lassen sich in zwei Schritten zum Hydrochinon-Dianion reduzieren.

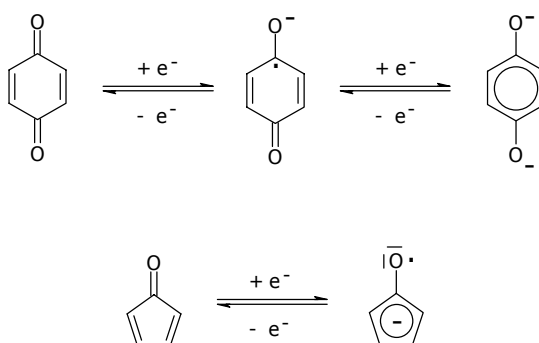


Abb. 1.1: Ähnlichkeit der Redoxchemie von Chinonen und Cyclopentadienonen.

Das 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **1** lässt sich in Dichlormethan bei einem Potential von -1.37 V reduzieren, während sich das 3-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **2** bereits bei einem Potential von -1.29 V reduzieren lässt. Dieser Unterschied der Halbstufenpotentiale der beiden Verbindungen ist mit 75 mV größer, als man es für zwei strukturell so ähnliche Verbindungen erwarten würde. Ob dieses Phänomen auf eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung im 2-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon zurückzuführen ist, lässt sich hier nicht endgültig klären.

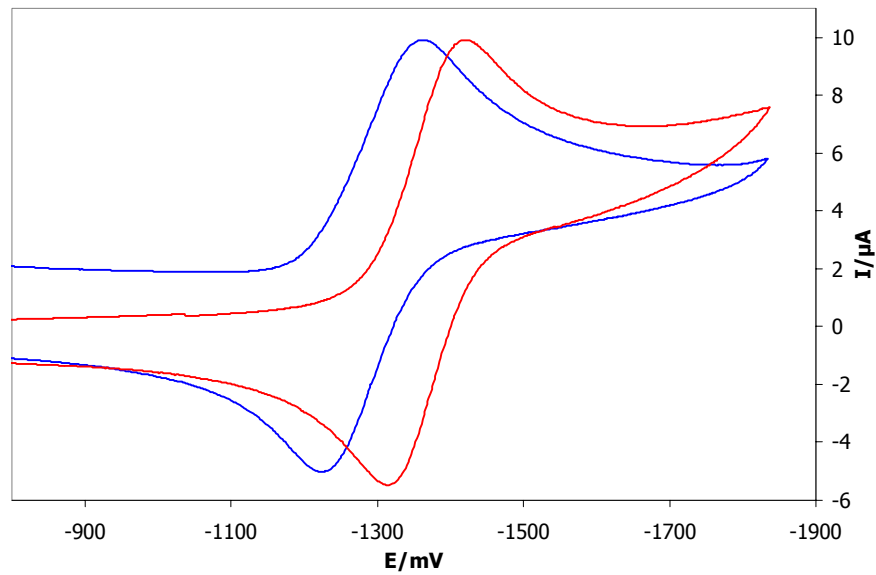


Abb. 1.2: Cyclovoltammogramme von **1** und **2**.
(CH_2Cl_2 , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF)

Durch die folgenden cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Cyclopentadienon-Metall-Komplexe $\mathbf{1}\cdot\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pd}, \text{Pt}$) kann nun festgestellt werden, ob diese Komplexe genau wie der freie Ligand über eine reversible Redoxchemie verfügen und somit das pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **1** als Redoxsensor verwendet werden kann.

Elektrochemische Untersuchungen an $\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2$ zeigen, dass sich diese Verbindung bei einem Potential von -1.03 V reduzieren lässt.

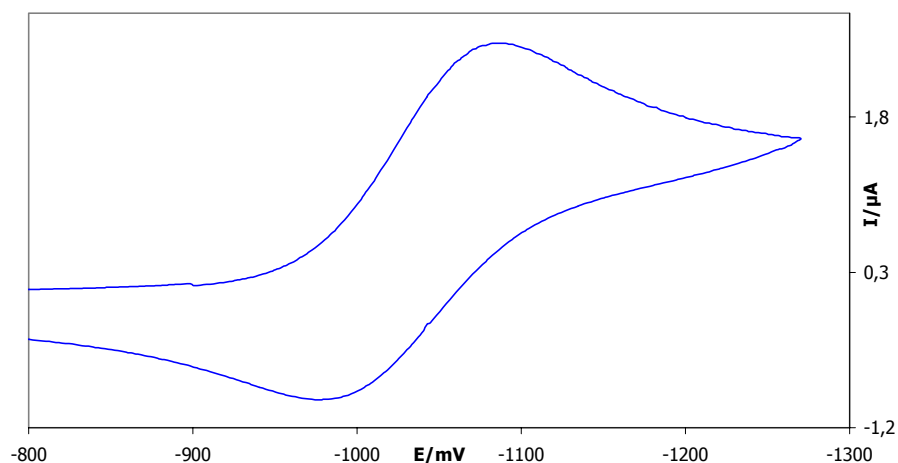


Abb. 4.9: Cyclovoltammogramm von $\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2$
(CH_2Cl_2 , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

Man beobachtet im Vergleich zum Liganden einen anodischen Shift der Redoxwelle um 340 mV. Diese Beobachtung beruht darauf, dass sich das Cyclopentadienon in Gegenwart eines Metallkations leichter reduzieren lässt.

Im Vergleich dazu zeigen cyclovoltammetrische Untersuchungen an $(\mathbf{1}\cdot\text{CdCl}_2)_2$ ein irreversibles Redoxverhalten der Verbindung. Es tritt nur eine sehr breite Reduktionswelle bei etwa -1.05 V auf. Ein Grund dafür kann ein Aufbrechen des Dimers bei Reduktion sein, so dass anschließend nicht das Dimer, sondern dessen Fragmente oxidiert werden. Signale für diese Bruchstücke können jedoch im Messbereich zwischen 0.5 V und -1.4 V nicht beobachtet werden.

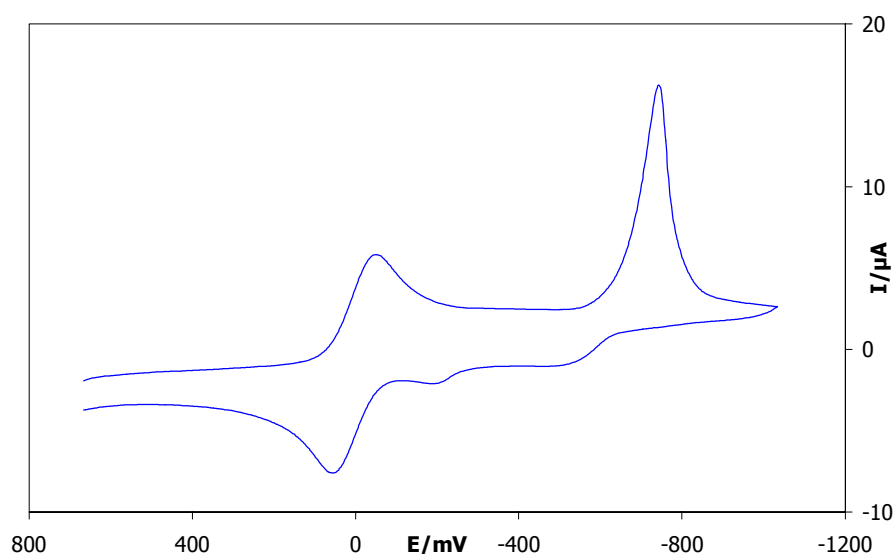


Abb. 4.10: Cyclovoltammogramm von $\mathbf{1}\cdot\text{HgBr}_2$ bis -1.1 V.
(CH_2Cl_2 , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

Auch die Quecksilberverbindungen weisen keine reversible Redoxchemie auf. Am Beispiel des oben gezeigten Cyclovoltammogramms von $\mathbf{1}\cdot\text{HgBr}_2$ sieht man eine irreversible Reduktion bei ca. -0.75 V. Die Form spricht für eine Reduktion und Abscheidung von Quecksilber auf der Elektrode. Anscheinend findet hier eine Redoxreaktion statt, bei der der Komplex zerstört und das Quecksilber reduziert wird. Ob der reduzierte Komplex instabil ist und nach der Reduktion zerfällt oder ob diese Beobachtung auf eine starke Komplexdissoziation zurückzuführen ist, kann nicht endgültig beantwortet werden. Allerdings konnte schon bei den UV-Vis-Untersuchungen in Kap. 3 festgestellt werden, dass die Form des Spektrums von $\mathbf{1}\cdot\text{HgBr}_2$ dem von $\mathbf{1}$ ähnelte, was auf eine starke Dissoziation des Komplexes zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu lassen sich die Palladium- und Platin-Komplexe elektrochemisch sehr wohl reversibel reduzieren. Das Cyclovoltammogramm von $\mathbf{1}\cdot\text{PdCl}_2$ weist ein

Halbstufenpotential von -1.05 V auf. Im Vergleich zum freien Liganden tritt hier eine deutliche anodische Verschiebung des Potentials um 320 mV auf.

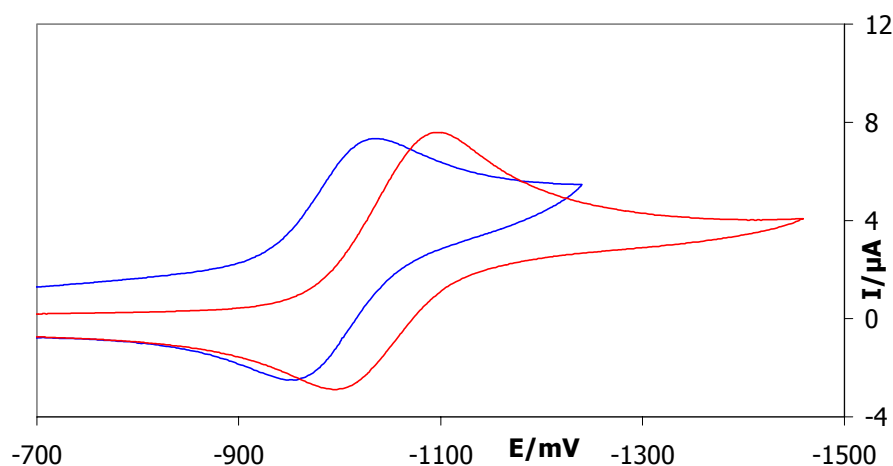


Abb. 4.11: Cyclovoltammogramm von **1**·PdCl₂ (rot) und **1**·PtCl₂ (blau) (CH₂Cl₂, gegen Fc/Fc⁺, 0.1 M TBAPF).

Auch **1**·PtCl₂ zeigt eine quasireversible Redoxchemie und lässt sich bei -1.00 V reduzieren, so dass hier das Halbstufenpotential im Vergleich zum freien Liganden um 370 mV anodisch verschoben ist.

Man kann feststellen, dass von den untersuchten Koordinationsverbindungen drei eine reversible Redoxchemie aufweisen und die gemessenen Halbstufenpotentiale abhängig vom komplexierten Metall sind. Eine Zusammenstellung der elektrochemischen Daten ist in Tab. 4.1 gegeben.

	1	1 ·ZnCl ₂	1 ·PdCl ₂	1 ·PtCl ₂
E _{1/2} (CH ₂ Cl ₂)	-1.37 V	-1.03 V	-1.05 V	-1.00 V
Δ E _{1/2}		340 mV	320 mV	370 mV
E _{1/2} (CH ₃ CN)	-1.23 V	-0.93 V		
Δ E _{1/2}		300 mV		

Tab. 4.1: Cyclovoltammetrische Ergebnisse der Cyclopentadienon-Metall-Komplexe.

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} (\text{Komplex}) - E_{1/2} (\text{Ligand})$$

Die beobachteten anodischen Verschiebungen der Halbstufenpotentiale sind mit Werten zwischen 320 und 370 mV im Vergleich zu den im Bisherigen Kenntnisstand vorgestellten Systemen verhältnismäßig groß. Nur das 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen

zeigt noch größere $E_{1/2}$ -Veränderungen. Damit ist auch das 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon als effektiver Redoxsensor für verschiedene Übergangsmetalle einzustufen.

Für die Unterschiede in den Halbstufenpotentialen der verschiedenen Metall-Komplexe kann es verschiedene Gründe geben. Wie schon im Bisherigen Kenntnisstand erläutert, spielen hier einerseits der Abstand des koordinierten Metalls zum Redoxzentrum und andererseits die „Härte“ des koordinierten Metalls eine Rolle. Da von Cyclopentadienon-Radikalen aus ESR-Untersuchungen^[12] bekannt ist, dass sie als Ketylradikale vorliegen, sollte bei den hier untersuchten Verbindungen $E_{1/2}$ eine Abhängigkeit vom Abstand des koordinierten Metalls zum Sauerstoff der Carbonylfunktion zeigen.

Aus den Festkörperstrukturen von **1**·ZnCl₂ und **1**·PtCl₂ lassen sich die Metall-Sauerstoff-Abstände bestimmen (s. Kapitel 3). Der Zn-O-Abstand beträgt 578 pm, der Pt-O-Abstand in den beiden unabhängigen Molekülen 584 bzw. 582 pm. Danach wäre ein größerer Shift der Redoxwelle bei der Zink-Verbindung zu erwarten gewesen. Da dieses nicht der Fall ist, sind die Verschiebungen anscheinend nicht allein vom Abstand des Metalls zum Redoxzentrum abhängig.

Das Verhältnis Ladung zu Radius bei den drei untersuchten Metallen kann ein anderer Grund für die unterschiedlichen Redoxpotentiale sein, auch wenn dieses Verhältnis für die drei untersuchten Metalle nicht stark differiert. Sowohl ein tetraedrisch umgebenes Zink(II)- als auch ein quadratisch planar umgebenes Pt(II)-Zentrum haben einen Radius von 60 pm. Für quadratisch planar umgebenes Pd(II) wird ein Wert von 64 pm angegeben. Da tatsächlich der Palladium-Komplex verhältnismäßig die kleinste Verschiebung im Redoxpotential aufweist, kann man auf eine Abhängigkeit vom Verhältnis Ladung/Radius schließen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen und ihren Koordinationsverbindungen

Neben der Redoxchemie der pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone wird in diesem Zusammenhang auch das elektrochemische Verhalten der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe und ihrer Koordinationsverbindungen untersucht.

Über die Redoxchemie von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe ist in der Literatur bislang wenig bekannt. Geiger et al. konnten mittels CV- und ESR-Untersuchungen

zeigen, dass sich die Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe von Tetracyclon und von Tetrakis(pentafluorphenyl)cyclopentadienon einfach reversibel reduzieren lassen und dass es sich bei den entstehenden Spezies um Cobalt-Radikalanionen handelt.^[13] Die Reduktion dieser Verbindungsklasse verläuft also metallzentriert.

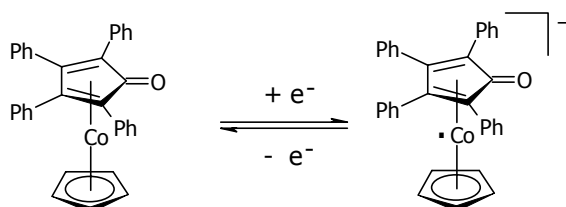


Abb. 4.12: Reversible Reduktion von $TcCoCp$.

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. J. Heinze in Freiburg konnten auch die hier dargestellten Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe cyclovoltammetrisch untersucht werden. Der Komplex **11**, der neben dem Cyclopentadienon **1** einen Penta-methylcyclopentadienyl-Liganden am Cobalt trägt, kann in Acetonitril bei einem Potential von -1.97 V gegen Ferrocen einfach reversibel reduziert werden. Demgegenüber beobachtet man bei der verwandten Verbindung **12**, die sich von **11** durch den unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden unterscheidet, eine merklich erleichterte Reduktion zum Monoanion bei -1.89 V.

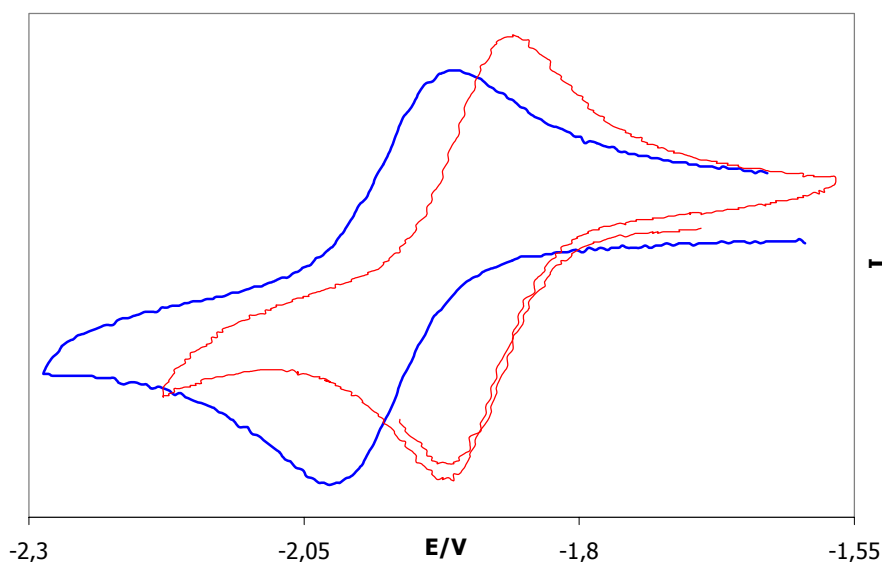


Abb. 4.13: Cyclovoltammogramm von **11** (blau) und **12** (rot) (CH_3CN , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

Im Gegensatz zu diesen beiden Verbindungen kann bei der elektrochemischen Untersuchung von **13**, welches aus dem 3-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienon **2** und

einem Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragment aufgebaut ist, eine zweifache Reduktion beobachtet werden, bei der allerdings nur der erste Schritt reversibel ist.

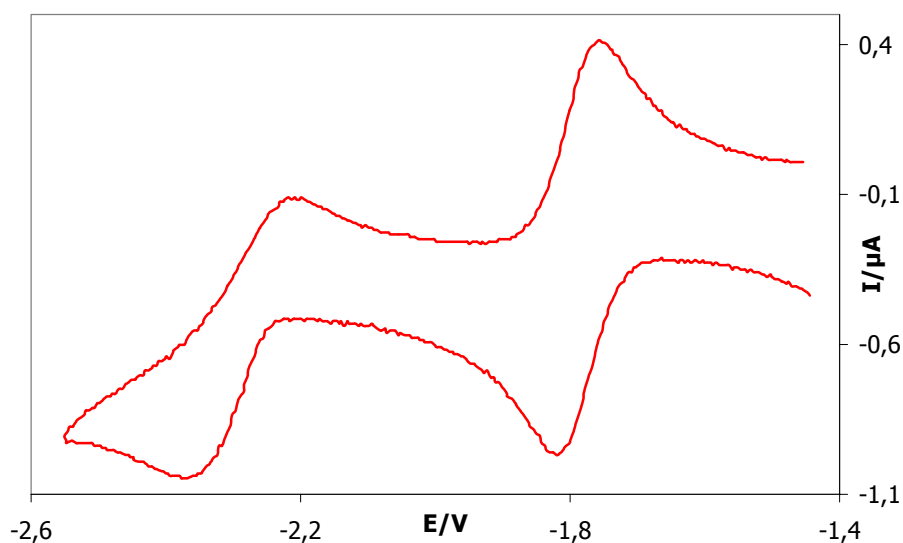


Abb. 4.14: Cyclovoltammogramm von **13**
(CH_3CN , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

Zusätzlich überraschend ist, dass der erste Reduktionsschritt von **13** bei einem Potential von -1.79 V beobachtet wird. Hier zeigt sich eine ähnliche Tendenz, wie sie schon bei den Halbstufenpotentialen der Cyclopentadienone **1** und **2** beobachtet wurde. Die Variation der Lage der Stickstoffe in den Pyridylsubstituenten scheint einen großen Einfluß auf das Redoxverhalten der Verbindungen zu haben.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten cyclovoltammetrischen Daten der Verbindungen **11-13** zusammengefasst.

	11	12	13	TcCoCp ^[13]	f-TcCoCp ^[13]
$E_{1/2}$	-1.97 V	-1.89 V	-1.79 V	-1,46 V	-1,02 V

Tab. 4.2: Cyclovoltammetrische Ergebnisse der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe.

(**11-13**: CH_3CN , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF; **TcCoCp**: THF, gegen SCE, 0,1 M TBAPF;

f-TcCoCp: CH_3CN , gegen SCE, 0,1 M TBAPF)

Ein Vergleich mit den beiden literaturbekannten Systemen zeigt eine gute Übereinstimmung, wenn man etwa 380 mV Differenz aufgrund der verschiedenen Referenzsysteme berücksichtigt.^[14]

Zu erkennen ist beim Vergleich aller Systeme der aus der Ferrocenchemie bekannte elektronenschiebende Effekt der Methylgruppen am Cyclopentadienyl-Liganden, der

dazu führt, dass **11** ein um 80 mV kathodisch verschobenes Halbstufenpotential hat als sein unmethyliertes Analogon **12**, sich also erwartungsgemäß schwerer reduzieren läßt.

Auffallend ist die Differenz von 100 mV, die **12** und **13** in ihren Halbstufenpotentialen aufweisen. Dass die Art der Pyridylfunktionalisierung am Cyclopentadienon einen größeren Effekt auf die Lage der Halbstufenpotentiale hat als die Methylgruppen am Cyclopentadienyl-Liganden, ist sehr verblüffend, insbesondere weil es sich bei den reduzierten Verbindungen um metallzentrierte Radikale handelt, die von der Funktionalisierung der Cyclopentadienone nur wenig beeinflusst werden sollten. Hier können ESR-Untersuchungen klären, ob die aus **11-13** resultierenden Radikalanionen tatsächlich wie die der beiden literaturbeschriebenen Verbindungen **TcCoCp** und **f-TcCoCp** metallzentrierte Radikale sind.

Auch die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Koordinationsverbindungen mit **11** als Liganden werden bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Hierbei lassen sich unterschiedliche Effekte beobachten. Das Cyclovoltammogramm von **11**·ZnCl₂ zeigt kein reversibles Redoxverhalten. Zwar läßt sich eine anodisch verschobene Reduktionswelle bei -1.34 V erkennen, im Oxidationsbereich findet sich jedoch nur eine große Oxidationswelle bei ca. -1.00 V, die für elementares Zink spricht. Anders verhält es sich bei **11**·PtCl₂, das sich bei einem Potential von -1.75 V reversibel reduzieren läßt und somit im Vergleich zum freien **11** eine Bindungsverstärkung von 220 mV aufweist. Ähnlich wie bei **13** tritt auch hier eine zweite irreversible Reduktionswelle auf.

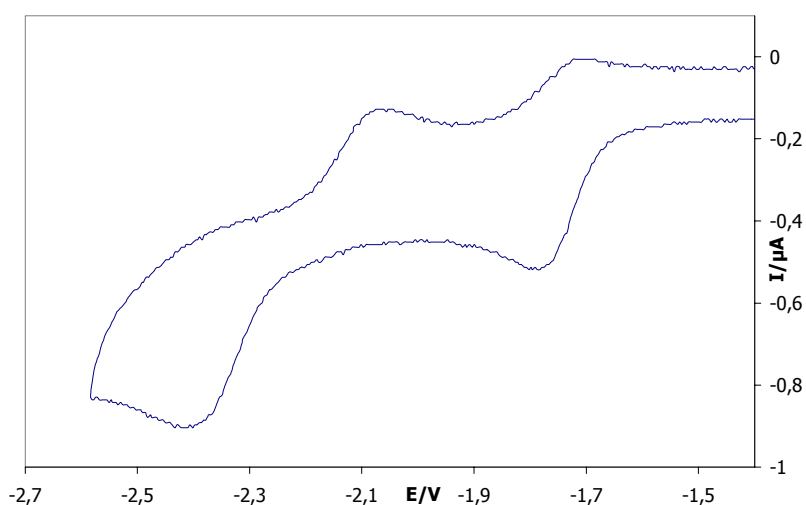


Abb. 4.15: Cyclovoltammogramm von **11**·PtCl₂
(CH₃CN, gegen Fc/Fc⁺, 0.1 M TBAPF).

Ein irreversibles Redoxverhalten wird bei **11**·PdCl₂ beobachtet. Neben der irreversiblen Reduktion des Komplexes bei -1.43 V tritt hier jedoch eine reversible Redoxwelle bei -2.12 V auf, die möglicherweise dem freien Liganden **11** zuzuordnen ist, wenn auch das Halbstufenpotential etwas kathodisch verschoben ist. Dieses würde zu dem Schluß führen, dass bei der irreversiblen Reduktion des Komplexes **11**·PdCl₂ das Palladium freigesetzt wird und die Redoxreaktion nicht am Liganden, sondern am komplexierten Metallsalz stattfindet.

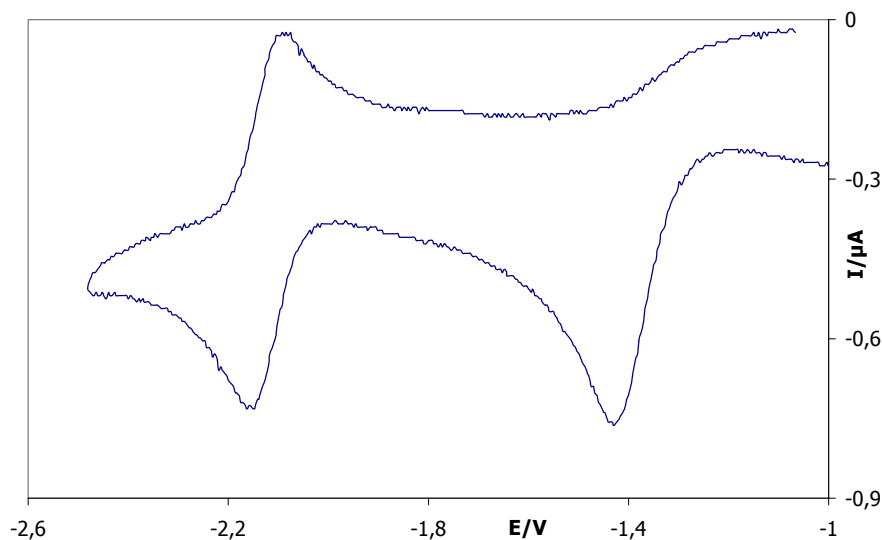


Abb. 4.16: Cyclovoltammogramm von **11**·PdCl₂
(CH₃CN, gegen Fc/Fc⁺, 0.1 M TBAPF).

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Koordinationsverbindungen **11**·MCl₂ sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

	11	11 ·ZnCl ₂	11 ·PdCl ₂	11 ·PtCl ₂
E _{1/2}	-1.97 V	-	-2.12 V	-1.75 V
E _{pc}	-	-1.36 V	-1.43 V	-2.47 V
E _{pa}	-	-1.00 V	-	-2.08 V
Δ E _{1/2}	-	-	-	220 mV

Tab. 4.3: Cyclovoltammetrische Ergebnisse der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe.

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} (\text{Komplex}) - E_{1/2} (\text{Ligand})$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass sich der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex **11** nur bedingt als Redoxsensor eignet, da nur in einem Fall, nämlich bei **11**·PtCl₂ tatsächlich ein reversibles Redoxverhalten im elektrochemischen Experiment beobachtet wer-

den kann. Die beiden anderen untersuchten Koordinationsverbindungen zeigen irreversibles Redoxverhalten. Eine Erklärung für dieses Verhalten findet sich einerseits in der großen Empfindlichkeit des Radikalanions, das sich bei der Reduktion von **11** bildet, zum anderen in der geringen Komplexstabilität der Verbindungen **11**·MCl₂.

Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie

In dem nun folgenden Abschnitt werden die in diesem und dem letzten Kapitel gewonnen Erkenntnisse zusammengeführt und zur thermodynamischen Beschreibung eines Redoxsensorsystems genutzt.

Am Beispiel des Systems **1**/Zinkchlorid lassen sich die Gleichgewichte, die in einem Redoxsensordsystem vorliegen, hervorragend näher untersuchen. Analog zu dem allgemeinen Schema (s. Bisheriger Kenntnisstand) lässt sich folgendes Gleichgewichtsmodell für die Komplexierungsreaktionen und Redoxreaktionen für dieses konkrete System aufstellen:

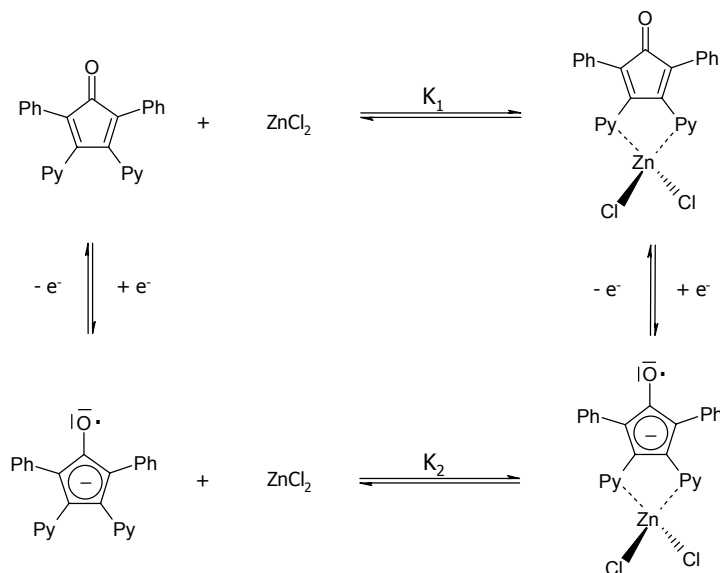


Abb. 4.17: Gleichgewichtsmodell für das System **1**/ ZnCl₂.

Dieses System erfüllt die im Kenntnisstand beschriebenen Voraussetzungen für ein Redoxsensordsystem, nämlich einerseits die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse und andererseits eine Bindungsverstärkung bei Reduktion des Redoxsensors, so dass eine Verschiebung des Redoxpotentials von ca. 300 mV in Dichlormethan gemessen werden kann.

Da die gemessenen Redoxpotentiale lösemittelabhängig sind, wird zunächst eine CV-Titration des Liganden mit Zinkchlorid in Acetonitril durchgeführt, um die Redoxpotentiale in diesem für die folgenden UV-Vis-Untersuchungen geeigneten Lösemittel zu bestimmen.

Eine sukzessive Zugabe von Zinkchlorid zu einer Lösung des Cyclopentadienons in Acetonitril liefert die in Abb. 4.18 gezeigten Square-Wave-Voltammogramme. Bei Zugabe von Zinkchlorid verringert sich die Intensität des Signals für den freien Liganden **1** bei -1.23 V, während ein um 300 mV verschobenes Redoxsignal für den Komplex **1**·ZnCl₂ bei -0.93 V auftritt. Bei Zugabe von einem Äquivalent Zinkchlorid ist das Redoxsignal des Liganden annähernd verschwunden, während die Intensität des Komplexes etwa die Anfangsintensität des Liganden erreicht hat.

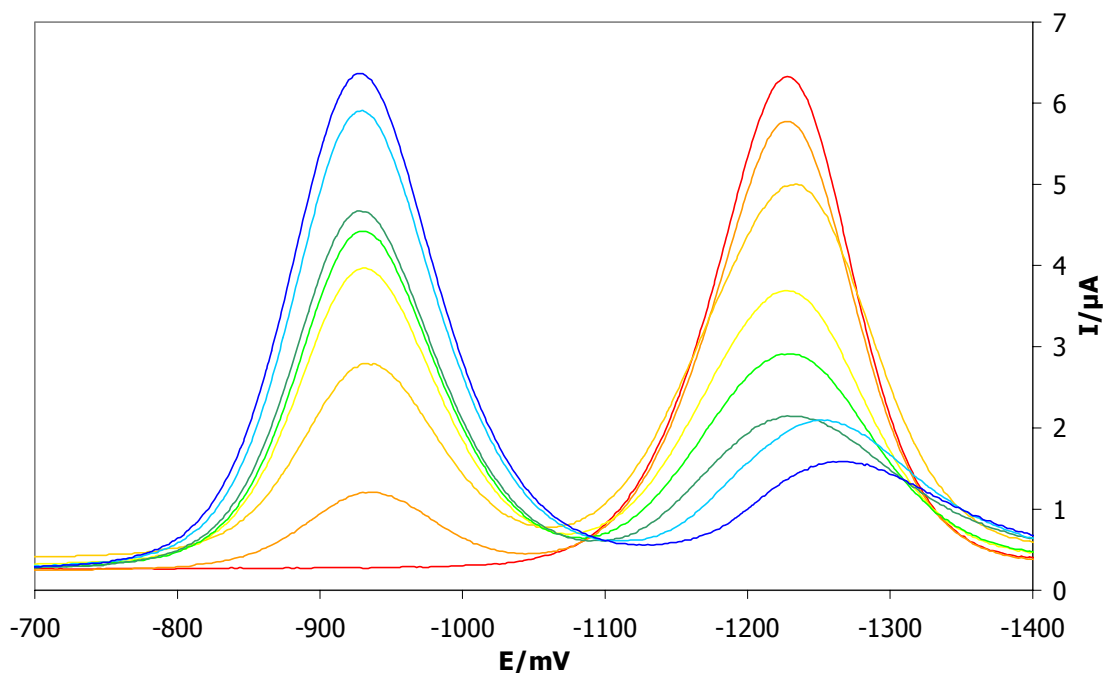


Abb. 4.18: Square-Wave-Voltammogramme von **1** in Anwesenheit verschiedener Äquivalente Zinkchlorid (rot: 0 Äq., h-grün: 0.5 Äq., d-blau: 1 Äq.).

Dass der Komplex denselben Stromfluß erzeugt wie der vorgelegte Ligand, ist ungewöhnlich, da die Stromstärke auch von der Diffusionsgeschwindigkeit und damit von der Größe des Teilchens abhängig ist. Der Grund kann eine Solvation der beteiligten Spezies durch das Lösemittel Acetonitril sein, so dass die Koordination eines Zn²⁺-Ions keine große Veränderung der Teilchengröße verursacht.

Die den oben gezeigten Square-Wave-Voltammogrammen entsprechenden Cyclovoltammogramme zeigen, dass in Acetonitril die Reversibilität der beobachteten Redoxprozesse nur noch bedingt gewährleistet ist, da das Peakstromverhältnis im Cyclovoltammogramm des Komplexes $\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2$ nicht ausgeglichen ist.^[15] Zudem läßt sich eine Veränderung des Halbstufenpotentials von $\mathbf{1}$ während der Messung erkennen, die sich im Square-Wave-Voltammogramm ebenfalls abzeichnet. Hierfür sind vermutlich Zersetzungsprozesse während der Messung verantwortlich, die sowohl das Lösemittel als auch die untersuchten Verbindungen betreffen.

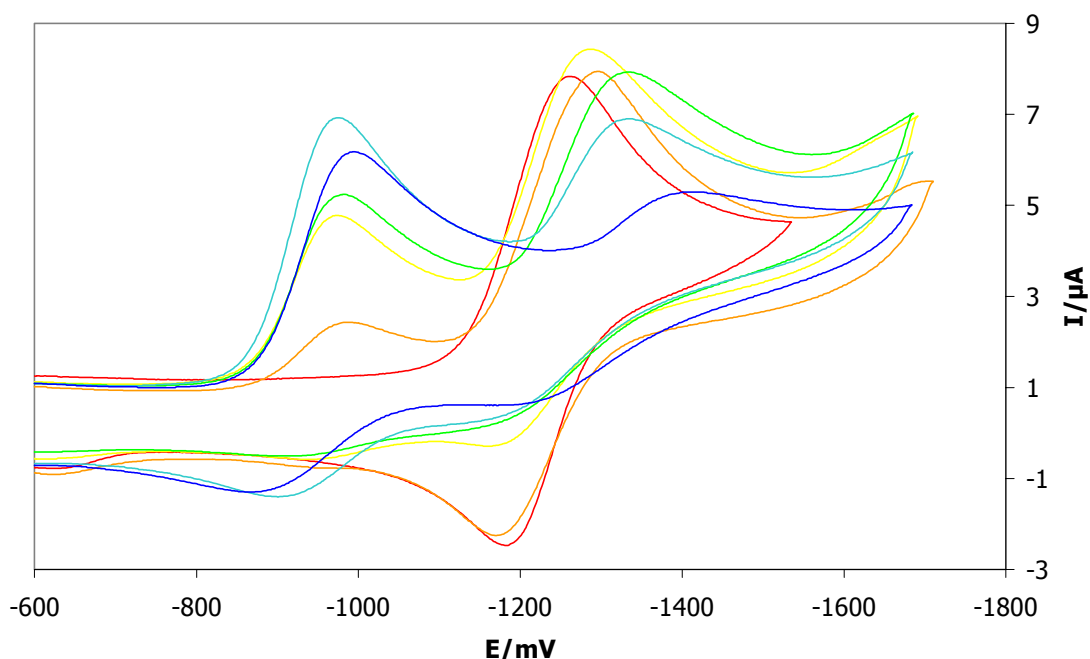


Abb. 4.19: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{1}$ in Anwesenheit verschiedener Äquivalente Zinkchlorid.

Auch im UV-Vis-Spektrum lässt sich die Bildung des Komplexes $\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2$ sehr gut verfolgen. Das UV-Vis-Spektrum des Liganden hat ein gut erkennbares Absorptionsmaximum bei 255 nm, welches bei Zugabe von Zinkchlorid an Intensität verliert. Währenddessen entsteht eine zweite, für die Bildung des Komplexes charakteristische Bande bei 297 nm. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes ist der Beleg für die Annahme, dass die Bildung des Komplexes tatsächlich einer einfachen Gleichgewichtsreaktion folgt und nur zwei Spezies daran beteiligt sind.

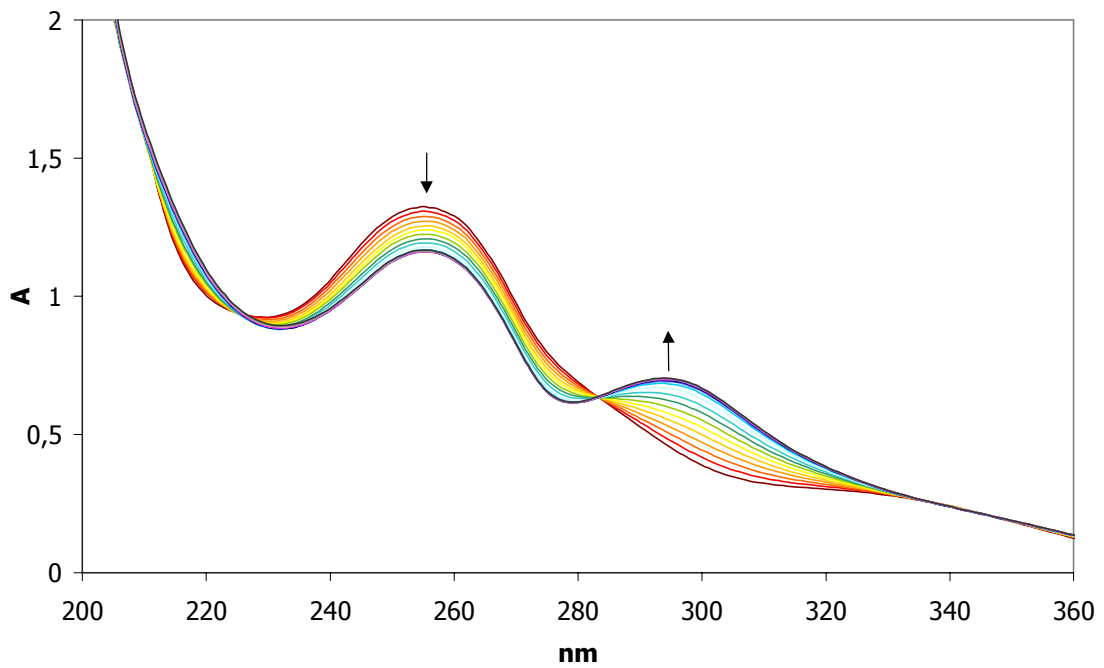


Abb. 4.20: UV-Vis-Titration von **1** mit Zinkchlorid.

Eine Auftragung der Absorption bei konstanter Wellenlänge gegen die zugegebene Menge an Zinkchlorid wie in Abb. 4.21 liefert eine Kurve, die ihre Sättigung bei Zugabe von etwa einem Äquivalent Zinkchlorid erreicht hat.

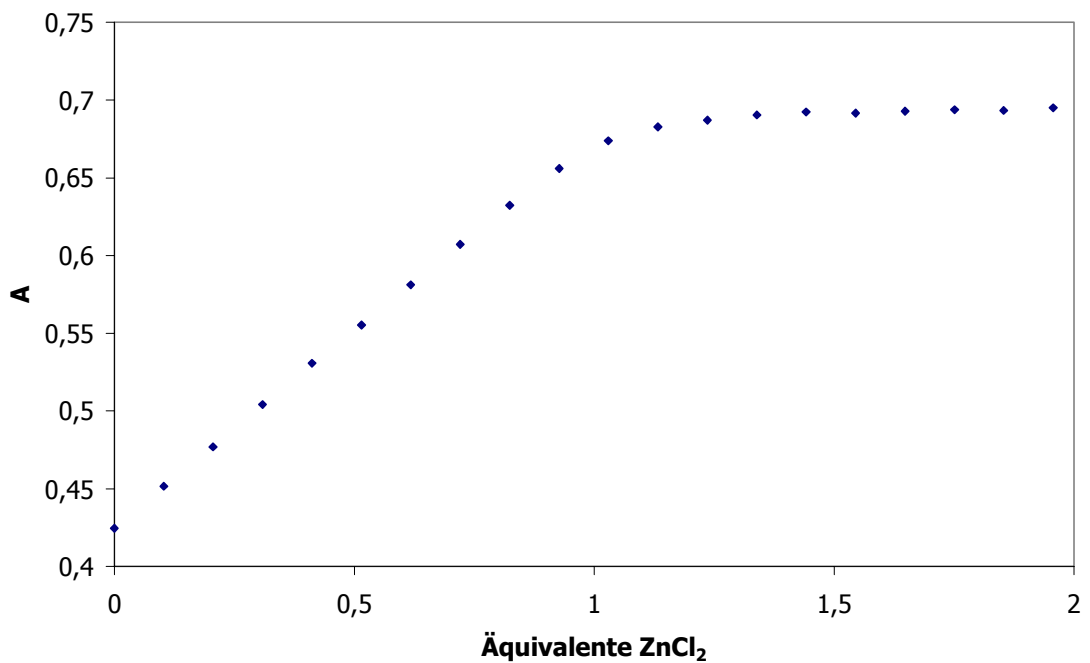


Abb. 4.21: Auftragung der Absorption bei 297 nm gegen die Zugabe an Zinkchlorid.

Aus diesen Daten lässt sich die oben angegebene Komplexbildungskonstante K_1 berechnen. Grundlegend dafür ist zum einen das Lambert-Beersche Gesetz (4) und das Massenwirkungsgesetz (5).

$$(4) \quad A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$(5) \quad K = \frac{[\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2]}{[\mathbf{1}] \cdot [\text{ZnCl}_2]}$$

Die Herleitung der aus obigen Gleichungen resultierenden Mehr-Parameter-Funktion wird im Anhang gegeben. Diese Funktion ist allgemeingültig und ist nicht nur für dieses System, sondern prinzipiell für alle Gleichgewichtsreaktionen mit zwei absorbierenden Spezies anwendbar.

Wichtige Parameter dieser Gleichungen sind zum einen die Extinktionskoeffizienten der beiden absorbierenden Spezies $\mathbf{1}$ und $\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2$ sowie die Anfangskonzentrationen von $\mathbf{1}$ und Zinkchlorid. Der Extinktionskoeffizient des Liganden lässt sich mittels einer Verdünnungsreihe bestimmen.

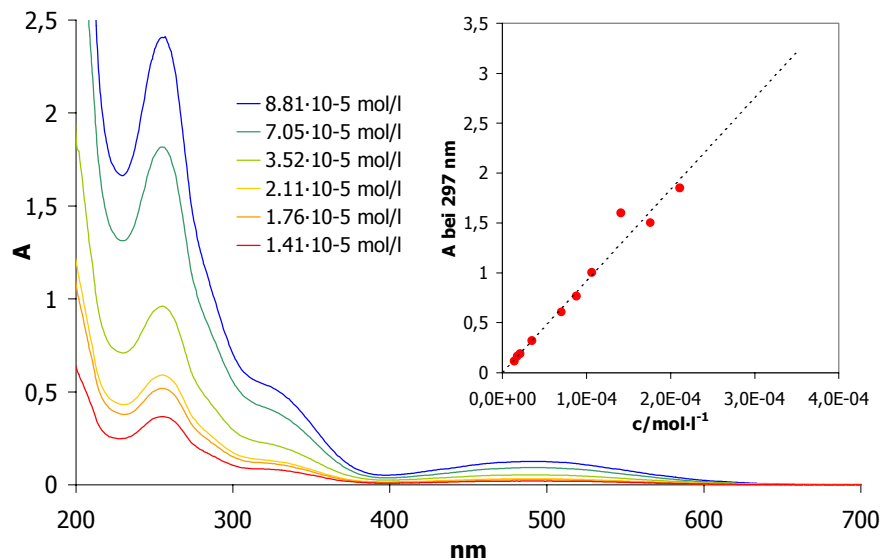


Abb. 4.22: Verdünnungsreihe zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von $\mathbf{1}$.

Bei 297 nm, der Wellenlänge, bei der die stärkste Absorptionsänderung bei der Titration zu beobachten ist, beträgt der Extinktionskoeffizient von $\mathbf{1}$ $\varepsilon = 9130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Extinktionskoeffizient des Komplexes kann durch Approximation aus der Titration ermittelt werden. Bei einem Überschuss Zinkchlorid kann man davon ausgehen, dass

tatsächlich die einzige noch absorbierende Spezies der Komplex ist. Aus dem Grenzwert lässt sich ein Extinktionskoeffizient des Komplexes von $\epsilon(\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2)= 14900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmen.

Eine Anpassung der Mehrparameter-Funktion an die Messdaten liefert folgende Werte für die Extinktionskoeffizienten und die Komplexbildungskonstante:

$$\epsilon(\mathbf{1})= 8997 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ und } \epsilon(\mathbf{1}\cdot\text{ZnCl}_2)= 14927 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_1 = \frac{[\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2]}{[\mathbf{1}] \cdot [\text{ZnCl}_2]} = 1.85 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$$

Man kann eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten und berechneten Extinktionskoeffizienten erkennen, die Differenz zwischen Messwert und berechnetem Wert beim $\epsilon(\mathbf{1})$ beträgt 2 %.

Die sich daraus ergebende Komplexbildungskonstante ist mit $1.85 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ sehr groß, was für eine hohe Affinität des Cyclopentadienons zu Zink spricht.

Im formulierten Gleichgewichtsschema ist somit das Gleichgewicht zwischen neutralem Cyclopentadienon $\mathbf{1}$ und Zinkchlorid beschrieben. Zusammen mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen, in denen die Halbstufenpotentiale des Liganden und des Zink-Komplexes bestimmt werden konnten, kann man nun über die Bindungsverstärkung auch die Komplexbildungskonstante des reduzierten Komplexes K_2 bestimmen.

$$K_2 = \frac{[\mathbf{1} \cdot \text{ZnCl}_2]^-}{[\mathbf{1}]^- \cdot [\text{ZnCl}_2]}$$

Wie bereits im Bisherigen Kenntnisstand erläutert, gilt nach Gleichung (1) folgender Zusammenhang zwischen Halbstufenpotentialen und Komplexbildungskonstanten:

$$(1) \quad \frac{K_1}{K_2} = \exp\left[\frac{F(E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2))}{RT}\right] = \exp\left[\frac{F\Delta E_{1/2}}{RT}\right] \Rightarrow K_2 = 2.19 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}$$

mit $K_1 = 1.85 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, $\Delta E_{1/2} = -0.3 \text{ V}$, $T = 300 \text{ K}$

Erwartungsgemäß ergibt sich für den reduzierten Redoxsensor eine deutlich größere Komplexbildungskonstante. Diese um fünf Größenordnungen erhöhte Bildungskonstante resultiert aus der immens größeren Affinität eines reduzierten Sensors zu einem Metall-Kation.

Zusammenfassend lässt sich das folgende Schema formulieren:

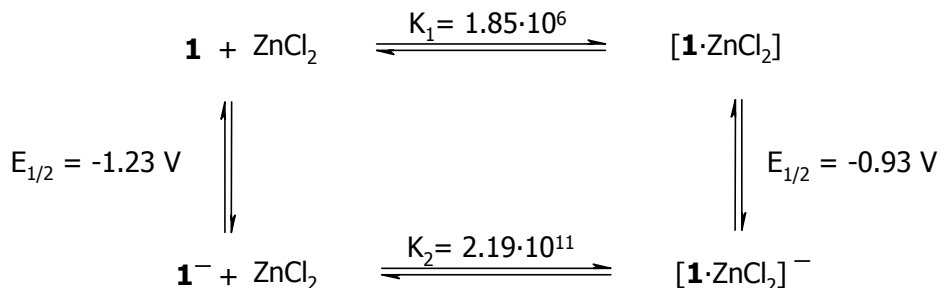


Abb. 4.23: Gleichgewichte des Redoxsensors **1** mit Zinkchlorid als Gastspezies.

Analoge Betrachtungen lassen sich an dem System **11**/ZnCl₂ durchführen. Auch hier kann man die Bildung des Zink-Komplexes durch Veränderungen der UV-Vis-Absorptionen verfolgen. Hier tritt eine ähnliche Verschiebung der Absorptionsbanden auf, die allerdings weniger ausgeprägt ist als bei **1**.

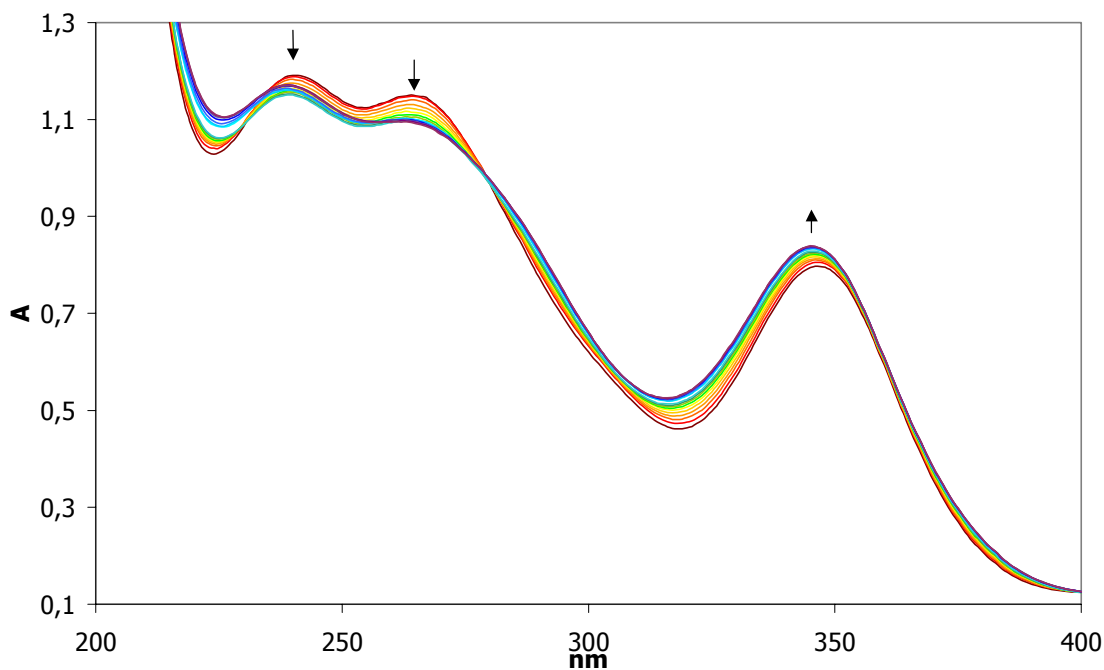


Abb. 4.24: UV-Vis-Titration von **11** mit Zinkchlorid.

Man beobachtet bei Zugabe von Zinkchlorid zu einer Lösung von **11** eine Zunahme und leichte Blauverschiebung des Absorptionsmaximums bei 348 nm, während die Absorptionsbanden bei 240 und 265 nm durch die Zugabe von Zinkchlorid an Intensität abnehmen und ebenfalls leicht blauverschoben werden. Es treten bei der Überlagerung der Spektren isosbestische Punkte auf, die bestätigen, dass es sich ebenfalls um ein einfaches Gleichgewicht zwischen zwei absorbierenden Spezies handelt.

Analoges Vorgehen wie bei **1**/ ZnCl_2 liefert bei der Auftragung der Absorption bei definierter Wellenlänge gegen die Menge an zugegebenem Zinkchlorid eine schwache Sättigungskurve. Auffallend ist, dass in diesem Fall die Zugabe von etwa zwei Äquivalenten Zinkchlorid notwendig ist, um eine vollständige Bildung des Komplexes und damit Sättigung zu erreichen. Aus diesem Befund lässt sich qualitativ ableiten, dass die Komplexbildungskonstante für **11**· ZnCl_2 deutlich geringer ist als für **1**· ZnCl_2 .

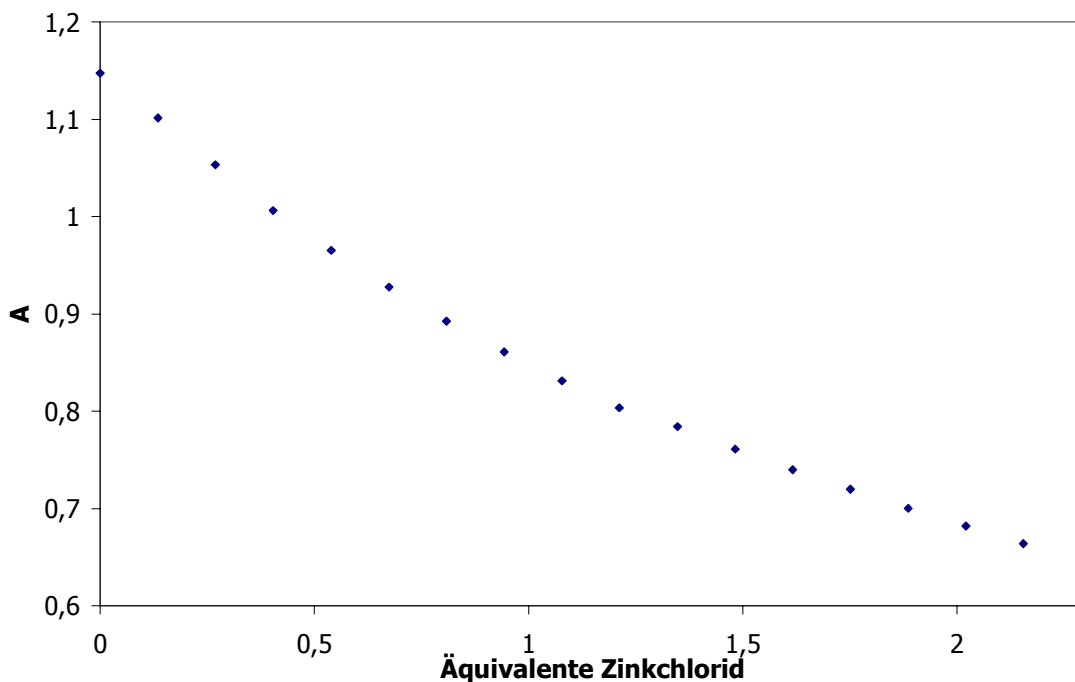


Abb. 4.25: Auftragung der Absorption bei 266 nm gegen die Zugabe an Zinkchlorid.

Auch diese Titration lässt sich mathematisch anpassen, obwohl keine vollständige Sättigung erreicht wird und aufgrund der sehr ähnlichen Extinktionskoeffizienten die Absorptionsdifferenzen nur klein sind.

Aus einer Verdünnungsreihe lässt sich auch für **11** der Extinktionskoeffizient berechnen.

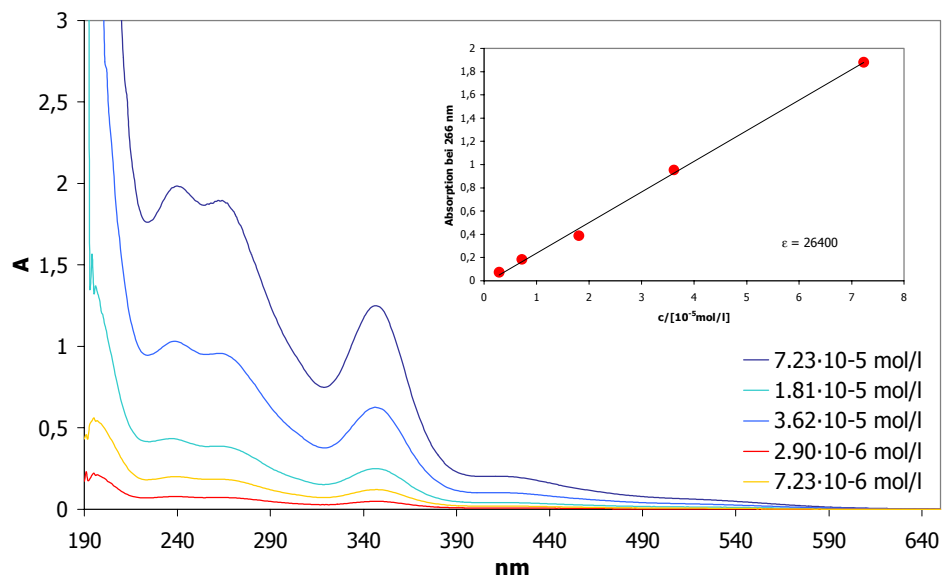


Abb. 4.26: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von **11** bei 266 nm.

Aus der Anpassung ergeben sich folgende Werte für die berechneten Extinktionskoeffizienten und die Gleichgewichtskonstante:

$$\varepsilon(\mathbf{11}) = 24700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(\mathbf{11} \cdot \text{ZnCl}_2) = 23200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_1 = \frac{[\mathbf{11} \cdot \text{ZnCl}_2]}{[\mathbf{11}] \cdot [\text{ZnCl}_2]} = 1.33 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$

Es lässt sich erkennen, dass mit 6% der Fehler im Extinktionskoeffizienten von **11** größer ist als bei der Titration von **1**. Der Extinktionskoeffizient des Komplexes wird nicht aus der Titration bestimmt, da die erforderliche Approximation für große Zink-Konzentrationen zu ungenau ist.

Man stellt fest, dass die Komplexbildungskonstante von **11**·ZnCl₂ etwa eine Zehnerpotenz kleiner ist als die von **1**·ZnCl₂. Möglicherweise erklärt diese kleinere Komplexbildungskonstante die zuvor beschriebenen Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen, nach denen zwar reversible Reduktion des Liganden **11** beobachtet werden kann, **11**·ZnCl₂ jedoch irreversibel reduziert wird.

Analoge Untersuchungen zu dem System **11**/ZnCl₂ mit Platin(II)-chlorid durchzuführen, werden durch die schlechte Löslichkeit von Platinchlorid in Acetonitril unmöglich gemacht.

Fazit

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigen, dass das Cyclopentadienon **1** ein hervorragender Sensor für Zn(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Ionen ist, da es eine sehr hohe Affinität zu diesen Ionen besitzt und aus diesem Grunde Verschiebungen des Halbstufenpotentials von bis zu 370 mV auftreten. Potentialverschiebungen in dieser Größenordnung sind nur für wenige Systeme bekannt.

Daneben zeigen die elektrochemischen Experimente, dass sich die drei Cobalt-Cyclopentadienon-Komplexe **11-13** reversibel zu ihren analogen Radikalanionen reduzieren lassen. Ihre Eignung als Redoxsensoren wird durch den Befund in Frage gestellt, dass sich einzig der Platin-Komplex **11**·PtCl₂ reversibel reduzieren läßt. Dieser weist eine Bindungsverstärkung von 220 mV auf.

Aufgrund der beobachteten hohen Affinität lassen sich die vorliegenden Koordinationsgleichgewichte am Beispiel des Zink-Komplexes **1**·ZnCl₂ sehr gut näher untersuchen. Mit Hilfe einer UV-Vis-spektroskopischen Titration läßt sich die Komplexbildungskonstante der Verbindung **1**·ZnCl₂ bestimmen. Diese ist mit $1.85 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ verhältnismäßig groß. Durch Kombination dieser Daten mit den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Halbstufenpotentialen des Cyclopentadienons **1** und seines Zink-Komplexes läßt sich auch die Bildungskonstante für den im elektrochemischen Experiment vorliegenden einfach reduzierten Komplex [**1**·ZnCl₂]⁻ bestimmen. Dieser ist aufgrund der höheren Affinität eines negativ geladenen Liganden zu einem positiv geladenen Metall-Zentrum mehrere Größenordnungen höher und beträgt $2.19 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}$.

Es ist auf diesem Wege möglich, ein solches Redoxsensoren-system thermodynamisch zu beschreiben. Diese ist keineswegs selbstverständlich, da häufig deutlich komplexere Gleichgewichte vorliegen, die nicht voneinander trennbar sind.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen von **11**·ZnCl₂ liefern für den Komplex eine Bildungskonstante von $1.33 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, die kleiner ist als für den Cyclopentadienon-Komplex **1**·ZnCl₂.

Experimenteller Teil

Elektrochemische Untersuchungen:

Potentiostat:	EG&G PARC Model 273 A, gesteuert über M250/270 Software.
Messzelle:	Eigenkonstruktion aus Glas mit eingeschmolzener Gegen- und Referenzelektrode.
Arbeitselektrode:	Platinscheibenelektrode (2 mm Durchmesser).
Gegenelektrode:	Platindraht.
Referenzelektrode:	Silberdraht (Pseudoreferenz).

Alle angegebenen $E_{1/2}$ -Werte wurden mittels Cyclovoltammetrie ($v = 100 \text{ mV/s}$) bzw. Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt, wobei Ferrocen als interne Referenz verwendet wurde. In Klammern sind jeweils die Messbedingungen angegeben (Lösungsmittel/Leitsalzkonzentration und verwendetes Leitsalz; Referenzsystem). Die Konzentration der redoxaktiven Spezies beträgt in der Regel $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Verbindungen **11-13** und der Koordinationsverbindungen **11**·MCl₂ wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heinze an der Universität Freiburg durchgeführt. Hierbei wurde unter Argon-Überdruck und mit über Aluminiumoxid getrocknetem Acetonitril gearbeitet.

UV-Spektroskopie:

Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 40. In den UV-Spektren sind die Absorptionswerte entsprechend der zunehmenden Verdünnung des Analyten während des Experiments korrigiert.

Literatur und Bemerkungen

- [1] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [2] A. E. Kaifer, S. Mendoza, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Vol. 1 (Hrsg. G. W. Gokel), Pergamon, Tarrytown, NY, **1996**.
- [3] (a) L. Echegoyen, D.A. Gustowski, V.J. Gatto, G.W. Gokel, *Chem. Commun.* **1986**, 220.
(b) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 74.
(c) M. Delgado, D.A. Gustowski, H.K. Yoo, V.J. Gatto, G.W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 119.
- [4] R.E. Wolf, S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4647.
- [5] (a) J. D. Carr, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, E. L. Munro, J. H. R. Tucker, J. Westwood, *Organometallics* **2000**, *19*, 3312.
(b) N. Sachsinger, C. D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 61.
(c) N. Sachsinger, C. D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 135.
- [6] (a) H. Plenio, D. Burth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 881.
(b) H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, *15*, 4054.
(c) H. Plenio, C. Aberle, *Organometallics* **1997**, *16*, 5950.
- [7] H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4438.
- [8] (a) U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 481-485.
(b) K. Schlögl, M. Fried, *Mh. Chem.* **1963**, *94*, 537.
- [9] J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, N. Veldman, A.L. Spek, J. Fraanje, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 125.
- [10] (a) U. Vorfeld, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**.
(b) B. Neumann, U. Siemeling, H.-G. Stammer, U. Vorfeld, J. G. P. Delis, P.W. N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, J. Fraanje, K. Goubitz, F. Fabrizi di Biani, P. Zanello, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1997**, 4705.
- [11] (a) A. Salmon, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**.
(b) U. Siemeling, A. Salmon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, im Druck.
- [12] (a) H.-T. Grunder, H.-J. Haink, H. Kurreck, W.J. Richter, W.-D. Woggon, *Z. Naturforsch. B* **1972**, *27*, 532.
(b) S. Oestreich, W. Broser, H. Kurreck, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 686.

- [13] H. van Willigen, W.E. Geiger, M.D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 581.
- [14] Das Halbstufenpotential von Fc/Fc^+ beträgt gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode (SCE) ca. 380 mV (Hier ist natürlich auch eine Lösemittelabhängigkeit zu bedenken).
- [15] Ein ausgeglichenes Peakstromverhältnis ist neben der Peakseparation ein Zeichen für einen reversiblen Elektronentransfer.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Koordinationschemie von 1,2-dipyridyl-funktionalisierten Cyclopentadienonen näher untersucht. Hierbei steht insbesondere ihre Nutzbarkeit als redoxaktive Sensoren für zweiwertige Übergangsmetallionen im Vordergrund, da sie aufgrund ihrer Funktionalisierung eine besonders große Nähe von Redoxzentrum und koordiniertem Metall aufweisen, die in ähnlichen literaturbekannten Systemen auf Metallocen-Basis nur schwer erreicht werden kann.

Hierzu wird zunächst eine neue Synthesemethode für bereits literaturbekannte pyridyl-funktionalisierte Cyclopentadienone entwickelt.

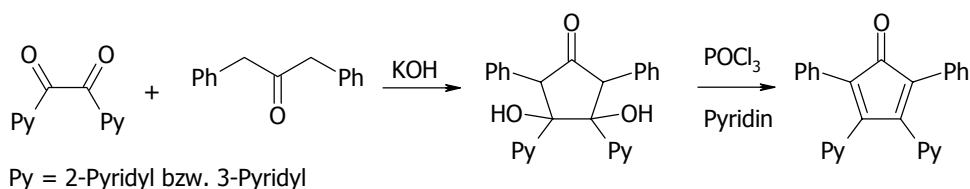


Abb. 5.1: Synthese pyridylfunktionalisierter Cyclopentadienone.

Durch basenkatalysierte Kondensation und anschließende Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid in Pyridin können so die beiden unten gezeigten Liganden in guten Ausbeuten synthetisiert werden.

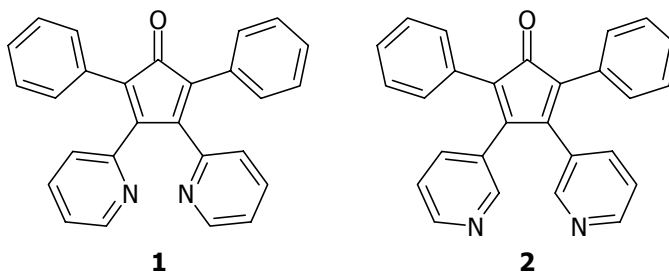


Abb. 5.2: Dipyridylfunktionalisierte Cyclopentadienone.

Entscheidender Unterschied dieser beiden Cyclopentadienone ist die Position ihrer Donoratome zueinander, so dass zu erwarten ist, dass sich bei der Untersuchung der Koordinationschemie der Pyridylfunktionen deutliche Differenzen ergeben würden.

Bei dem Versuch, neben diesen 3,4-dipyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen auch ein 2,5-di(2-pyridyl)funktionalisiertes Analogon darzustellen, wird überraschenderweise als Produkt der Reaktionssequenz ein Chinoliziniumsalz isoliert, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden kann.

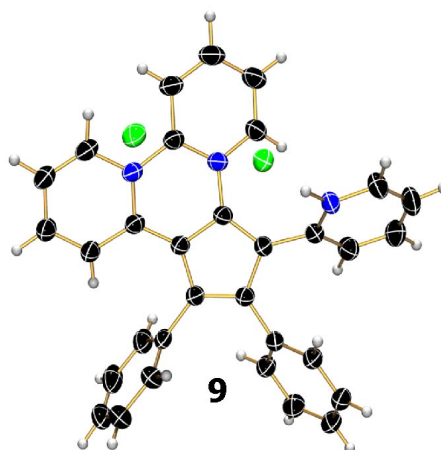


Abb. 5.3: Ein Chinoliziniumsalz - Nebenprodukt der Cyclopentadienonsynthese.

Hierbei handelt es sich um eine bislang unbekannte Art von Chinoliziniumverbindung, die zwei verschiedene Stickstoffzentren beinhaltet. Alle literaturbekannten Chinoliziniumsalze besitzen im allgemeinen nur ein Stickstoffatom.

Diese Verbindung entsteht aus dem Cyclopentadiolon **6c** vermutlich aufgrund der guten Stabilisierung eines Enol-Tautomers, welches durch Phosphoroxychlorid und Pyridin angegriffen werden kann.

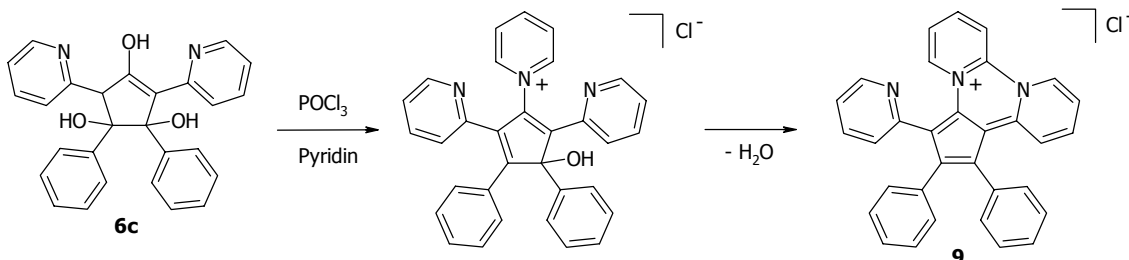


Abb. 5.4: Postulierte Reaktionssequenz zur Darstellung von **9**.

Möglicherweise ist ein als Zwischenprodukt postuliertes Cyclopentadienyl-Chlorid in der Lage, mit Pyridin unter Bildung eines Pyridiniumsalzes zu reagieren. Der abschließende Ringschluss mit einem benachbarten Pyridylsubstituenten erfolgt unter Abspaltung einer Hydroxygruppe.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wird die Koordinationschemie des Cyclopentadienon-Doppelbindungssystem untersucht, welches als 4π -Dien-Ligand fungieren kann. Hierbei können durch Umsetzung der Cyclopentadienone mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ drei entsprechende Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe isoliert werden.

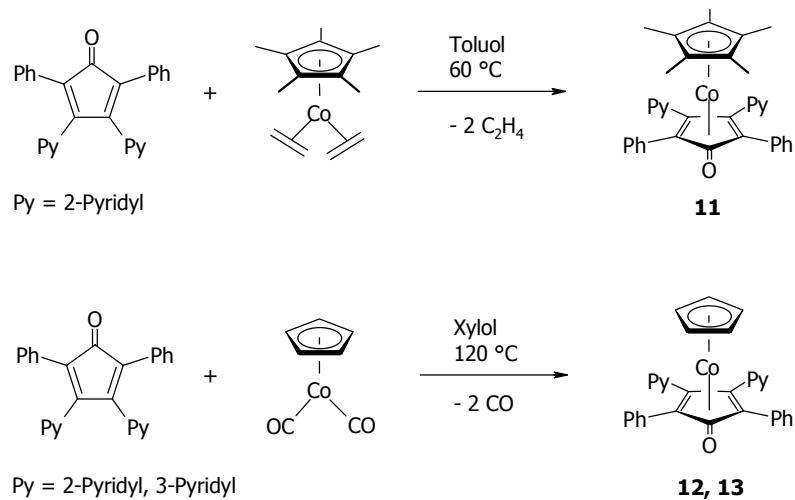


Abb. 5.5: Synthese von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen.

Bei den hier synthetisierten drei Sandwich-Verbindungen handelt es sich um die ersten Beispiele für dipyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe. Von allen diesen Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

Vergleichende Untersuchungen mit 4,5-Diazafluorenon, welches dasselbe Bauprinzip aufweist, dessen Doppelbindungen jedoch über das gesamte aromatische System delokalisiert sind, zeigen, dass auch dieser Ligand in gleicher Weise an ein einwertiges Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragment gebunden werden kann.

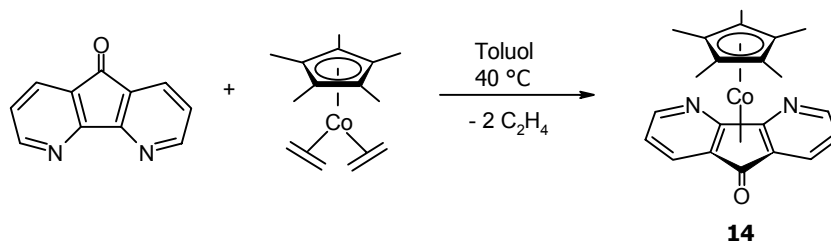


Abb. 5.6: Synthese eines Diazafluorenon-Cobalt-Komplexes.

Nähere Untersuchungen der Kristallstruktur zeigen π -Wechselwirkungen zwischen den koplanar zueinander angeordneten Diazafluorenon- und Cyclopentadienyl-Liganden, was zu einer ausgedehnten Stapelstruktur führt.

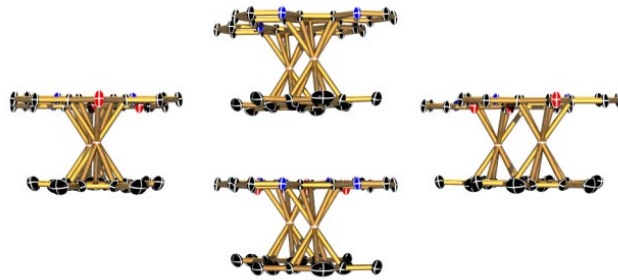


Abb. 5.7: Stapelwechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **14**.

Da sich Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe durch eine hohe Reaktivität ihres Carbonyl-kohlenstoffs aufgrund der Rückbindung des Metall-Komplexfragments in das π -System des Cyclopentadienons auszeichnen, wurde am Beispiel von **11** diese Chemie näher untersucht. Hierbei gelangt man durch Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen zu Cobaltoceniumsalzen, die formal ein zentrales Cobaltatom mit der Oxidationsstufe +III beinhalten.

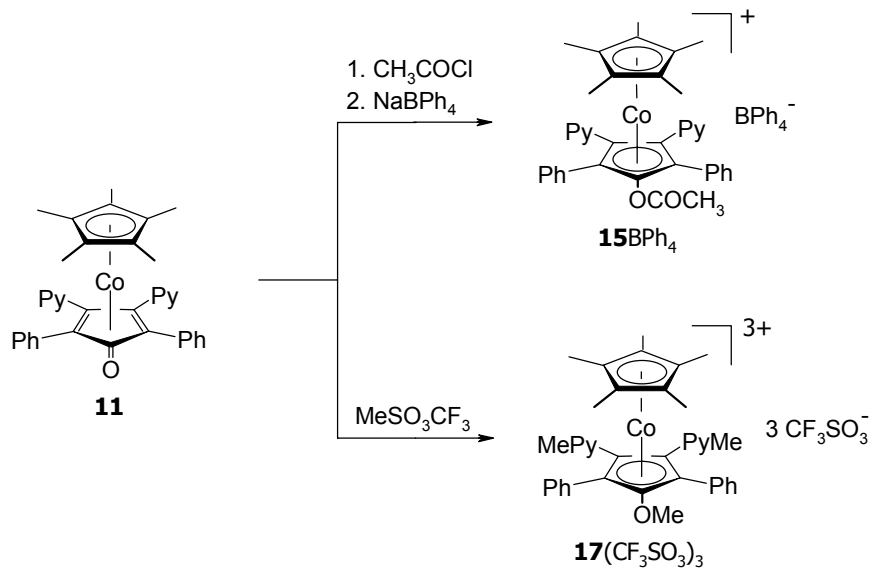


Abb. 5.8: Synthese von Cobaltoceniumsalzen durch Umsetzung von **11** mit verschiedenen Elektrophilen.

Im dritten Kapitel steht die Koordinationschemie der Pyridylfunktionen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Es kann gezeigt werden, dass das 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **1** zur Bildung chelatartiger Koordinationsverbindungen befähigt ist, deren Strukturen teilweise durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten.

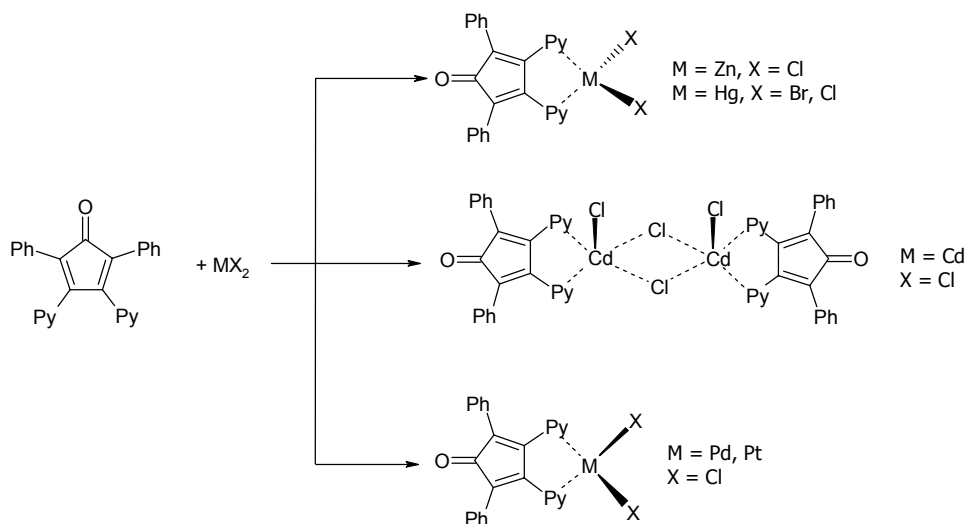


Abb. 5.9: Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit **1**.

Hierbei lässt sich eine hohe Flexibilität des Liganden in der Ausbildung verschiedener Koordinationsgeometrien beobachten. Neben tetraedrischen Geometrien bei Metallen wie Zink und Quecksilber wird eine quadratisch pyramidale Koordination beim Cadmium und eine quadratisch planare beim Platin beobachtet. Die Bildung des dimeren Cadmiumkomplexes ist ein rares Beispiel für eine fünffache Koordination am Cadmium mit quadratisch-pyramidale Umgebung.

Eine Besonderheit tritt in der Festkörperstruktur des Platin-Komplexes **1**·PtCl₂ auf. Hier lassen sich Stapelwechselwirkungen zwischen Phenylringen und Cyclopentadienon beobachten, die das erste Beispiel für π - π -Wechselwirkungen bei solchen Systemen sind.

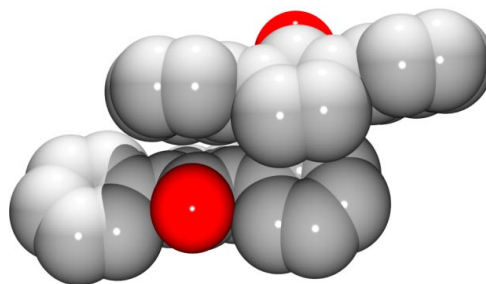


Abb. 5.10: Kalottenmodell zur Veranschaulichung der π -Stapel-Wechselwirkungen in **1**·PtCl₂.

Neben diesen Cyclopentadienon-Komplexen werden auch Untersuchungen zur Synthese heterobimetallischer Komplexe mit dem analogen Cobalt-Komplex **11** durchgeführt.

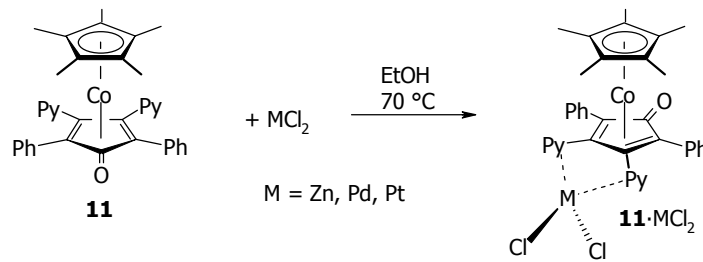


Abb. 5.11: Synthese heterobimetallischer Komplexe **11**·MCl₂.

Hierbei können die entsprechenden Zink-, Palladium- und Platin-Komplexe isoliert werden, von dem Erstgenannten kann eine Molekülstruktur im Festkörper erhalten werden.

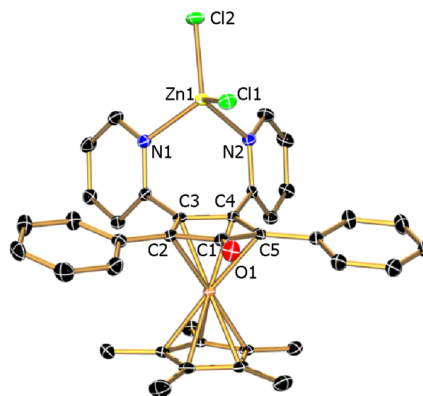


Abb. 5.12: Heterobimetallischer Zink-Komplex **11**·ZnCl₂.

Mit der Untersuchung der Koordinationschemie des 3-pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons wird die Grenze zur Supramolekularen Chemie überschritten. Durch Grenzschichtkristallisation können Koordinationspolymere der Zusammensetzung $(\mathbf{2} \cdot \text{MX}_2)_\infty$ ($\text{MX}_2 = \text{ZnCl}_2, \text{HgBr}_2$) erhalten werden, die aus homochiralen Polymerketten aufgebaut sind und in der chiralen Raumgruppe C2 kristallisieren.

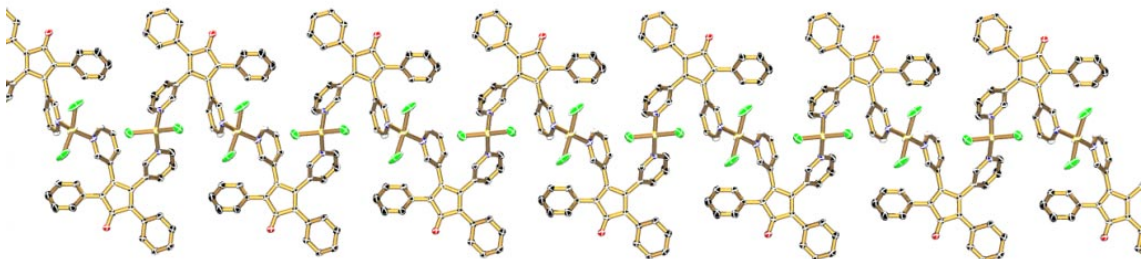


Abb. 5.13: Polymerkette im Festkörper von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$

Es handelt sich hierbei um helical-chirale Verbindungen, die zu den wenigen bislang bekannten Beispielen für die Bildung chiraler Koordinationspolymere aus achiralen Verbindungen gehören. Die Struktur dieser Verbindungen entspricht einer verdrillten Helix,

die ähnlich einem verdrehten Telefonkabel ist. Auch hier können die schon beim oben genannten Platin-Komplex angesprochenen Wechselwirkungen beobachtet werden, die in diesem Fall zur Übertragung der chiralen Information auf die nächste Polymerkette dienen.

Nach diesen detaillierten Untersuchungen zum Potential der pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone als Komplexliganden wird im letzten Kapitel dieser Arbeit die Elektrochemie dieser Verbindungen untersucht.

Während das freie 2-pyridylfunktionalisierte Cyclopentadienon **1** ein Halbstufenpotential von -1.37 V aufweist, stellt man bei Koordination eines Metall(II)-Salzes in den Pyridylfunktionen eine anodische Verschiebung des Potentials von bis zu 370 mV beim Platin fest. Hierbei handelt es sich um vergleichsweise große Potentialänderungen, die nur selten bei anderen Sensorsystemen beobachtet werden können.

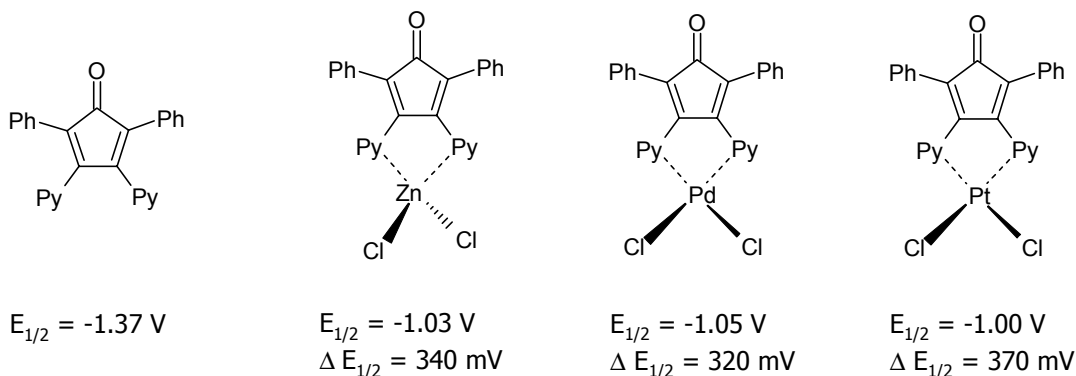


Abb. 5.14: Halbstufenpotentiale der untersuchten Verbindungen
(in CH_2Cl_2 , gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

Das Cyclopentadienon **1** ist also ein äußerst effektiver Redoxsensor für verschiedene Übergangsmetallionen.

Bei analogen Untersuchungen der Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexe **11-13** kann festgestellt werden, dass sich diese einfach zu den entsprechenden Radikalanionen reduzieren lassen. Bemerkenswert ist hierbei, dass sowohl die Substitution des Cyclopentadienylliganden als auch die Lage der Stickstoffe in den Pyridylsubstituenten der Cyclopentadienone einen Einfluß auf das Halbstufenpotential haben.

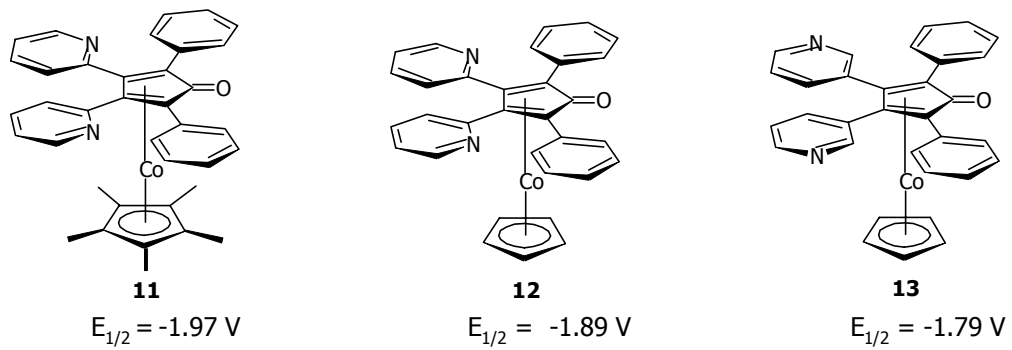


Abb. 5.15: Halbstufenpotentiale der untersuchten Cobalt-Komplexe
(in Acetonitril, gegen Fc/Fc^+ , 0.1 M TBAPF).

11 ist jedoch nicht als Redoxsensor auf Basis von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen geeignet, da bei der Untersuchung der Koordinationsverbindungen nur im Falle von **11**·PtCl₂ eine Verschiebung des Halbstufenpotentials von 220 mV ohne Zerstörung der Verbindung gemessen werden konnte.

Am Beispiel des Gleichgewichts zwischen **1** und **1**·ZnCl₂ werden die Komplexbildungskonstanten des neutralen Systems und der reduzierten Spezies durch Verknüpfung der cyclovoltammetrischen und UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen bestimmt. Die Komplexbildungskonstante für das neutrale System lässt sich aus einer UV-Vis-Komplextitration, bei der eine Lösung von **1** sukzessive mit Zinkchlorid versetzt wird, bestimmen.

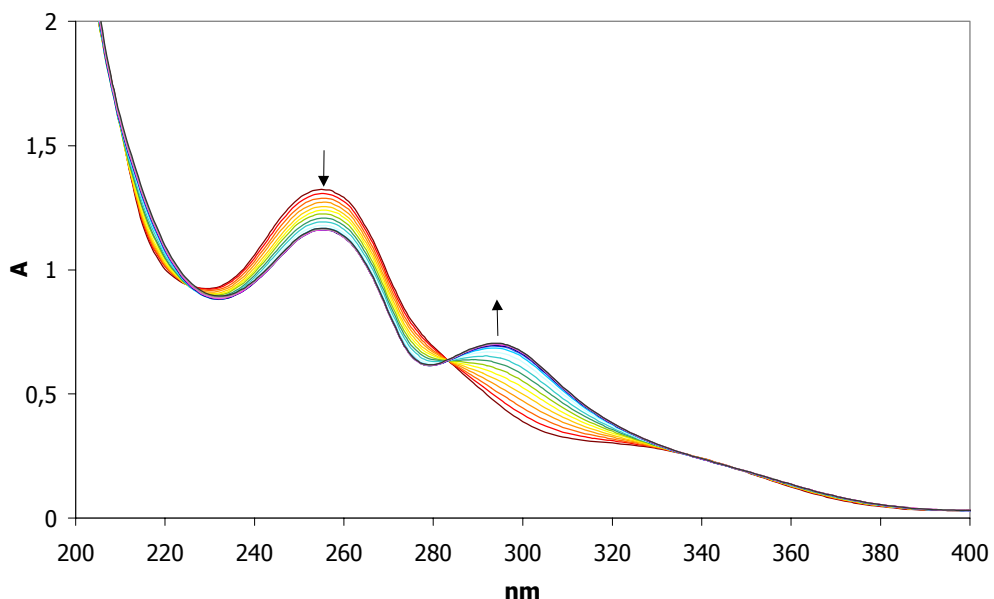


Abb. 5.16: UV-Vis-Titration von **1** mit Zinkchlorid.

Man erhält eine Bildungskonstante von $1.85 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, die erwartungsgemäß sehr groß ist. Durch den Zusammenhang von Komplexbildungskonstanten und Änderung des Halbstufenpotentials lässt sich aus den experimentell ermittelten Werten die Komplexbildungskonstante K_2 für den einfach reduzierten Komplex mit $2.19 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}$ errechnen. An diesem Beispiel ist es also gelungen, mit Hilfe spektroskopischer und elektrochemischer Untersuchungen ein Redoxsensormsystem thermodynamisch zu charakterisieren.

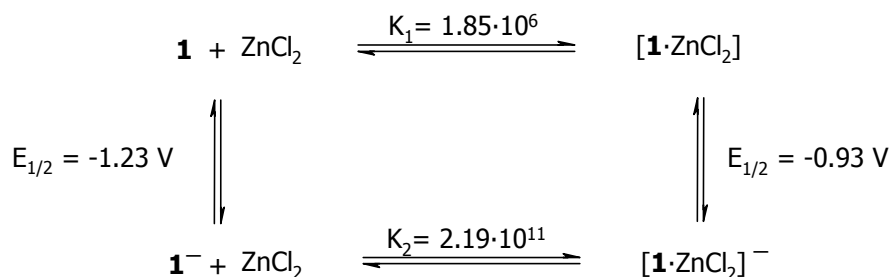


Abb. 5.17: Gleichgewichte im System **1** / ZnCl₂.

Ein analoges Vorgehen mit dem Cyclopentadienon-Cobalt-Komplex **11** und Zinkchlorid liefert eine Bildungskonstante für den Komplex **11**·ZnCl₂, die deutlich kleiner ist und $1.33 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ beträgt. Man kann an diesen thermodynamischen Daten also den Einfluß des Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments auf die Koordinationseigenschaften der Pyridylfunktionen des Cyclopentadienons ablesen.

Es kann im Rahmen dieser Arbeit also gezeigt werden, dass es sich bei den pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienonen um vielseitige, redoxaktive Komplexliganden handelt. Die Cyclopentadienone **1** und **2** sind in der Lage, Cobalt-Sandwich-Komplexe zu bilden, die in Cobaltoceniumverbindungen umgewandelt werden können.

Darüber hinaus kann aber sowohl für die Cyclopentadienone **1** und **2** als auch für den Cobalt-Komplex **11** gezeigt werden, dass sie hervorragende Komplexliganden für verschiedene Übergangsmetall(II)-Ionen sind. Es können sowohl monomere als auch polymere Koordinationsverbindungen je nach Wahl des Ligandensystems erhalten und charakterisiert werden. Die Anwendbarkeit des pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienons **1** als effektiver Redoxsensor kann durch elektrochemische und spektroskopische Experimente belegt werden.

Die Perspektiven dieser Arbeit sind vielfältig. Nachdem diese Arbeit das Potential der pyridylfunktionalisierten Cyclopentadienone deutlich gemacht hat, sind zwei Aspekte dieser Ergebnisse es wert, weiter untersucht zu werden.

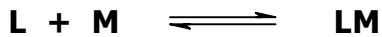
Zum einen eröffnen die 3-pyridylfunktionalisierten Systeme **2** und **13** einen faszinierenden Zugang zur Supramolekularen Chemie. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die ersten Erfolge durch die Charakterisierung von $(\mathbf{2} \cdot \text{ZnCl}_2)_\infty$ und $(\mathbf{2} \cdot \text{HgBr}_2)_\infty$ gezeigt werden. Bislang führten Versuche, auch mit **13** oligomere oder polymere Koordinationsverbindungen zu erhalten, nicht zum Erfolg. Hier können zukünftige Arbeiten zeigen, ob in diesem System der sterische Druck des Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragments tatsächlich die Bildung von größeren Aggregaten verhindert. Zudem sollte eine genaue Untersuchung der Materialeigenschaften dieser Koordinationspolymere erfolgen, da man von solchen Systemen durchaus interessante Effekte bezüglich ihrer elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften erwarten kann.

Eine Bereicherung dieser Chemie würde die Einführung von 4-pyridylfunktionalisierten Systeme bedeuten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich waren. Gerade diese weiterführende Variation im Substitutionsmuster könnte zu neuartigen Systemen bei der Selbstorganisation führen.

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit die Eignung des Cyclopentadienons **1** als Redoxsensor für Übergangsmetallionen gezeigt werden konnte und auch festgestellt werden musste, dass sich der Cobalt-Cyclopentadienon-Komplex **11** nicht als Redoxsensor eignet, stehen zum anderen detaillierte Untersuchungen der Koordinationschemie des Cobalt-Komplexes **12** noch aus. Möglicherweise bewirkt die Einführung des unmethylierten Cyclopentadienyl-Liganden Unterschiede im Koordinationsverhalten, die auch zu einer Entwicklung von Redoxsensoren auf Basis von Cyclopentadienon-Cobalt-Komplexen führen.

1. Herleitung der Formel zur Anpassung einer UV-Vis-Titration und zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Es liegt folgendes Gleichgewicht vor:



Für diese Reaktion gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{c}_L \cdot \mathbf{c}_M}{\mathbf{c}_{LM}} \quad \text{mit } \mathbf{c}_L, \mathbf{c}_M, \mathbf{c}_{LM} : \text{Gleichgewichtskonzentrationen von } \mathbf{L}, \mathbf{M} \text{ und } \mathbf{LM}.$$

Die Mengenbilanzen im Gleichgewicht sehen wie folgt aus:

$$\mathbf{c}_L^0 = \mathbf{c}_L + \mathbf{c}_{LM} \Rightarrow \mathbf{c}_L = \mathbf{c}_L^0 - \mathbf{c}_{LM}$$

mit \mathbf{c}_L^0 und \mathbf{c}_M^0 : Startkonzentrationen von \mathbf{L} und \mathbf{M} .

$$\mathbf{c}_M^0 = \mathbf{c}_M + \mathbf{c}_{LM} \Rightarrow \mathbf{c}_M = \mathbf{c}_M^0 - \mathbf{c}_{LM}$$

Einsetzen der Mengenbilanzen in das Massenwirkungsgesetz liefert:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{c}_L \cdot \mathbf{c}_M}{\mathbf{c}_{LM}} = \frac{(\mathbf{c}_L^0 - \mathbf{c}_{LM})(\mathbf{c}_M^0 - \mathbf{c}_{LM})}{\mathbf{c}_{LM}}$$

Umgeformt und aufgelöst nach \mathbf{c}_{LM} , der unbekanntem Konzentration des Produkts erhält man:

$$\mathbf{c}_{LM}^2 = (\mathbf{c}_L^0 + \mathbf{c}_M^0 + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{c}_{LM} + \mathbf{c}_L^0 \cdot \mathbf{c}_M^0$$

$$\mathbf{c}_{LM} = \frac{(\mathbf{c}_L^0 + \mathbf{c}_M^0 + \mathbf{K})}{2} - \sqrt{\left(\frac{(\mathbf{c}_L^0 + \mathbf{c}_M^0 + \mathbf{K})}{2}\right)^2 - \mathbf{c}_L^0 \cdot \mathbf{c}_M^0}$$

Bekannte Größen bei der Titration sind:

\mathbf{V}_p = Probenvolumen zu Beginn der Titration

\mathbf{c}_{Lp} = Anfangskonzentration von \mathbf{L} im Probevolumen

\mathbf{c}_{Mp} = Konzentration der Titerlösung mit \mathbf{M}

\mathbf{v} = zugegebenes Volumen der Titerlösung

Für die Mischung von \mathbf{L} und \mathbf{M} während der Titration gilt:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_p + \mathbf{v}$$

$$\mathbf{c}_L^0 = \mathbf{c}_{Lp} \cdot \frac{\mathbf{V}_p}{\mathbf{V}}$$

$$\mathbf{c}_M^0 = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{c}_{Mp}}{\mathbf{V}}$$

Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon \cdot c$$

Da im betrachteten System sowohl **L** als auch **LM** absorbieren, setzt sich die resultierende Absorption aus den Anteilen der beiden Spezies zusammen:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon_L \cdot c_L + \varepsilon_{LM} \cdot c_{LM}$$

Ersetzt man in dieser Formel c_L durch die Mengenbilanz $c_L = c_L^0 - c_{LM}$, so erhält man:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon_L \cdot (c_L^0 - c_{LM}) + \varepsilon_{LM} \cdot c_{LM} = \varepsilon_L \cdot c_L^0 + (\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L) \cdot c_{LM}$$

Mit Hilfe der oben hergeleiteten bekannten Größen lassen sich die Startkonzentrationen der Spezies **L** und **M** für jeden Zugabeschritt von Titerlösung ausdrücken:

$$c_L^0 = c_{Lp} \cdot \frac{V_p}{V_p + x}$$

$$c_M^0 = \frac{x \cdot c_{Mp}}{V_p + x}$$

Daraus ergibt sich folgende Fitting-Formel, mit der eine solche Titration angepasst werden kann:

$$y = \varepsilon_L \cdot c_L^0 + (\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L) \cdot c_{LM}$$

$$y = \varepsilon_L \cdot c_L^0 + (\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L) \cdot \frac{(c_L^0 + c_M^0 + K)}{2} - \sqrt{\left(\frac{(c_L^0 + c_M^0 + K)}{2}\right)^2 - c_L^0 \cdot c_M^0}$$

In dieser Gleichung sind die Extinktionskoeffizienten und die Gleichgewichtskonstante die einzigen Unbekannten.

Der Extinktionskoeffizient von **L** läßt sich durch eine Verdünnungsreihe experimentell bestimmen. Den Extinktionskoeffizienten des Produkts **LM** kann man durch Extrapolation der Titrationskurve erhalten, wenn man davon ausgeht, dass bei Zugabe eines Überschusses **M** das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Produkte verschoben wird und als einzige absorbierende Spezies nur noch **LM** vorliegt.

Durch eine Mehrparameteranpassung lassen sich auch alle drei Parameter durch obige Formel bestimmen.

2.1 Kristallstrukturdaten von 1

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp3

Identification code	schepp3	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O	
Formula weight	386.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 19.021(6) Å	alpha = 90 deg.
	b = 9.188(3) Å	beta = 99.28(2) deg.
	c = 11.532(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	1989.0(10) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.290 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹	
F(000)	808	
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.4 x 0.3 mm ³ , red needles	
Theta range for data collection	2.17 to 30.00 deg.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -12 ≤ k ≤ 0, 0 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected / unique	6053 / 5782 [R(int) = 0.0437]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5782 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F ²	1.011	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1236 [3241]	
R indices (all data)	R1 = 0.1381, wR2 = 0.1490	
Largest diff. peak and hole	0.315 and -0.297 e.Å ⁻³	
remarks		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp3.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2831(1)	7635(2)	5771(2)	37(1)
N(1)	3200(1)	1754(2)	5079(2)	23(1)
N(2)	1512(1)	2129(2)	4284(2)	24(1)
C(1)	2686(1)	6401(2)	5456(2)	23(1)
C(2)	3093(1)	5456(2)	4710(2)	21(1)
C(3)	2771(1)	4144(2)	4617(2)	20(1)
C(4)	2126(1)	4171(2)	5254(2)	19(1)
C(5)	2071(1)	5493(2)	5748(2)	20(1)
C(6)	3768(1)	5952(2)	4362(2)	21(1)
C(7)	4290(1)	6584(2)	5205(2)	26(1)
C(8)	4929(1)	7073(3)	4908(2)	32(1)
C(9)	5057(1)	6933(3)	3760(2)	33(1)
C(10)	4550(1)	6304(3)	2920(2)	31(1)
C(11)	3903(1)	5831(2)	3207(2)	27(1)
C(12)	3045(1)	2751(2)	4212(2)	18(1)
C(13)	3147(1)	2489(2)	3057(2)	23(1)
C(14)	3427(1)	1152(2)	2797(2)	26(1)
C(15)	3597(1)	128(3)	3680(2)	28(1)
C(16)	3470(1)	474(2)	4797(2)	27(1)
C(17)	1684(1)	2857(2)	5305(2)	19(1)
C(18)	1490(1)	2390(2)	6359(2)	24(1)
C(19)	1129(1)	1073(3)	6364(2)	31(1)
C(20)	960(1)	299(3)	5332(2)	35(1)
C(21)	1151(1)	876(3)	4316(2)	30(1)
C(22)	1532(1)	6121(2)	6392(2)	21(1)
C(23)	804(1)	5893(2)	6010(2)	25(1)
C(24)	299(1)	6538(3)	6592(2)	30(1)
C(25)	508(1)	7422(3)	7562(2)	30(1)
C(26)	1228(1)	7645(3)	7950(2)	31(1)
C(27)	1739(1)	7012(2)	7371(2)	26(1)

2.2 Kristallstrukturdaten für 9

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp20.

Identification code	schepp20	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ Cl Cl + C H Cl ₃ + 1.35 H ₂ O	
Formula weight	664.12	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.1440(2) Å	alpha = 86.0470(7) deg.
	b = 10.0050(2) Å	beta = 84.4110(8) deg.
	c = 18.4450(5) Å	gamma = 68.8670(8) deg.
Volume	1565.44(6) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.409 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.50 mm ⁻¹	
F(000)	683	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.18 x 0.08 mm ³ , red rhomb	
Theta range for data collection	2.93 to 27.49 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected / unique	33726 / 7099 [R(int) = 0.038]	
Completeness to theta = 27.49	99.1%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9613 and 0.8653	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7099 / 1 / 493	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1487 [5383]	
R indices (all data)	R1 = 0.0778, wR2 = 0.1633	
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.961 e.Å ⁻³	
Remarks	Disorder of Cl ₄ /Cl ₅ on 3 positions (40:32:28). Hydrogens were refined isotropically except the disordered ones. Partial occupation of O ₂ near an inversion center of 0.35. Positions of nitrogens were refined in former refinements with free occupation factor.	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for schepp20.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	4699(1)	-317(1)	6785(1)	37(1)
Cl(2)	1683(1)	6616(1)	5249(1)	55(1)
N(1)	1186(3)	315(2)	6819(1)	34(1)
N(2)	4117(2)	4217(2)	6460(1)	32(1)
N(3)	2553(2)	2897(2)	6167(1)	32(1)
C(1)	1691(3)	3210(2)	6846(1)	30(1)
C(2)	542(3)	2738(3)	7194(1)	31(1)
C(3)	-126(3)	3653(3)	7809(1)	32(1)
C(4)	647(3)	4614(3)	7834(1)	32(1)
C(5)	1828(3)	4327(3)	7237(1)	31(1)
C(6)	50(3)	1577(3)	7014(1)	32(1)
C(7)	-1505(3)	1670(3)	7022(2)	41(1)
C(8)	-1856(4)	526(4)	6818(2)	49(1)
C(9)	-660(4)	-718(4)	6601(2)	50(1)
C(10)	865(4)	-806(3)	6605(2)	43(1)
C(11)	-1416(3)	3561(3)	8340(1)	33(1)
C(12)	-1371(3)	2263(3)	8688(2)	37(1)
C(13)	-2625(4)	2194(3)	9159(2)	45(1)
C(14)	-3928(4)	3414(3)	9294(2)	47(1)
C(15)	-3979(3)	4715(3)	8970(2)	45(1)
C(16)	-2723(3)	4787(3)	8493(2)	38(1)
C(17)	351(3)	5705(3)	8391(1)	36(1)
C(18)	952(4)	5347(4)	9070(2)	50(1)
C(19)	693(5)	6411(4)	9574(2)	62(1)
C(20)	-169(4)	7819(4)	9396(2)	62(1)
C(21)	-761(4)	8191(4)	8727(2)	58(1)
C(22)	-518(4)	7142(3)	8226(2)	46(1)
C(23)	3058(3)	4827(3)	7050(1)	32(1)
C(24)	3340(3)	5882(3)	7430(2)	36(1)
C(25)	4606(3)	6277(3)	7246(2)	39(1)
C(26)	5684(3)	5605(3)	6666(2)	40(1)
C(27)	5429(3)	4618(3)	6290(2)	39(1)
C(28)	3831(3)	3301(3)	5994(1)	33(1)
C(29)	4781(4)	2814(3)	5357(2)	42(1)
C(30)	4397(4)	2004(3)	4892(2)	46(1)
C(31)	3000(4)	1750(3)	5030(2)	44(1)
C(32)	2090(4)	2215(3)	5659(1)	39(1)
O(1)	-945(3)	5321(3)	5915(1)	59(1)
O(2)	821(11)	124(10)	5072(5)	82(4)
Cl(3)	2566(1)	-1030(1)	8694(1)	59(1)
Cl(4)	5491(3)	-1293(3)	9224(2)	45(1)
Cl(5)	3210(4)	1568(3)	8753(3)	46(1)
Cl(4B)	5644(4)	-1244(4)	8911(3)	64(1)
Cl(5B)	3092(4)	1483(4)	9009(3)	56(1)
Cl(4C)	5292(4)	-888(6)	9386(2)	56(1)
Cl(5C)	3558(8)	1539(6)	8595(3)	77(2)
C(33)	4030(4)	-262(3)	8609(2)	48(1)

2.3 Kristallstrukturdaten für 11

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp22.

Identification code	schepp22
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₃ Co N ₂ O
Formula weight	580.58
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.27500(10) Å alpha = 90 deg. b = 10.80400(10) Å beta = 95.1240(7) deg. c = 21.2930(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2812.57(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.371 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.644 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.15 x 0.04 mm ³ , red irregular
Theta range for data collection	3.07 to 27.50 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	48577 / 6428 [R(int) = 0.062]
Completeness to theta = 27.50	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9747 and 0.8504
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6428 / 0 / 502
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0935 [4940]
R indices (all data)	R1 = 0.0582, wR2 = 0.1034
Largest diff. peak and hole	0.542 and -0.513 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp22.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	6198(1)	1478(1)	3581(1)	20(1)
O(1)	7572(1)	1024(1)	2401(1)	27(1)
N(1)	6355(1)	4132(2)	4552(1)	26(1)
N(2)	3958(1)	3501(2)	3153(1)	28(1)
C(1)	7168(2)	1782(2)	2756(1)	23(1)
C(2)	7652(2)	2291(2)	3362(1)	22(1)
C(3)	6898(2)	3164(2)	3598(1)	21(1)
C(4)	5907(2)	3157(2)	3180(1)	22(1)
C(5)	6041(2)	2274(2)	2689(1)	22(1)
C(6)	8770(2)	2008(2)	3639(1)	23(1)
C(7)	9574(2)	1667(2)	3243(1)	26(1)
C(8)	10644(2)	1437(2)	3494(1)	31(1)
C(9)	10924(2)	1506(2)	4135(1)	31(1)
C(10)	10138(2)	1820(2)	4532(1)	30(1)
C(11)	9071(2)	2072(2)	4286(1)	26(1)
C(12)	7105(2)	4047(2)	4127(1)	22(1)
C(13)	8023(2)	4793(2)	4155(1)	31(1)
C(14)	8202(2)	5646(2)	4635(1)	37(1)
C(15)	7446(2)	5736(2)	5078(1)	33(1)
C(16)	6543(2)	4975(2)	5012(1)	29(1)
C(17)	4964(2)	4001(2)	3216(1)	23(1)
C(18)	5147(2)	5270(2)	3282(1)	28(1)
C(19)	4248(2)	6049(2)	3277(1)	34(1)
C(20)	3206(2)	5550(2)	3205(1)	36(1)
C(21)	3107(2)	4281(2)	3146(1)	35(1)
C(22)	5297(2)	2081(2)	2111(1)	24(1)
C(23)	4824(2)	3096(2)	1787(1)	31(1)

C(24)	4178(2)	2943(2)	1224(1)	36(1)
C(25)	3991(2)	1765(2)	973(1)	34(1)
C(26)	4468(2)	756(2)	1287(1)	30(1)
C(27)	5120(2)	914(2)	1847(1)	27(1)
C(28)	5891(2)	-397(2)	3568(1)	25(1)
C(29)	6655(2)	-100(2)	4088(1)	24(1)
C(30)	6143(2)	770(2)	4485(1)	24(1)
C(31)	5070(2)	1009(2)	4204(1)	23(1)
C(32)	4906(2)	291(2)	3633(1)	24(1)
C(33)	6133(2)	-1281(2)	3054(1)	33(1)
C(34)	7759(2)	-672(2)	4203(1)	33(1)
C(35)	6607(2)	1264(2)	5109(1)	30(1)
C(36)	4255(2)	1839(2)	4472(1)	30(1)
C(37)	3863(2)	237(2)	3210(1)	31(1)

2.4 Kristallstrukturdaten für 12

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp21.

Identification code	schepp21	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₃ Co N ₂ O + 0.5 CHCl ₃	
Formula weight	570.14	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21	
Unit cell dimensions	a = 9.53200(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 30.7260(5) Å	beta = 111.8831(8) deg.
	c = 9.59000(10) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2606.34(6) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.453 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.842 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.05 x 0.04 mm ³ , red needle	
Theta range for data collection	3.03 to 25.00 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -36 ≤ k ≤ 35, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected / unique	30621 / 8980 [R(int) = 0.067]	
Completeness to theta = 25.00	99.6%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9671 and 0.8234	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8980 / 29 / 742	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1010 [6665]	
R indices (all data)	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1142	
Absolute structure parameter	-0.013(15)	
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.285 e.Å ⁻³	
Remarks	Disorder of CHCl ₃ on 3 positions (26:42:32). No higher symmetry was found between the two identically molecules.	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for schepp21. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	489(1)	4452(1)	4667(1)	27(1)
O(1)	1463(4)	4862(1)	8031(4)	40(1)
N(1)	-3124(5)	4621(1)	1850(4)	34(1)
N(2)	676(4)	5174(1)	1979(4)	28(1)
C(1)	693(6)	4879(2)	6659(5)	26(1)
C(2)	-784(5)	4684(2)	5859(5)	26(1)
C(3)	-1338(5)	4833(2)	4308(5)	25(1)
C(4)	-108(5)	5065(2)	4090(5)	24(1)
C(5)	1157(5)	5061(2)	5475(5)	26(1)
C(6)	-1638(5)	4410(2)	6548(5)	27(1)
C(7)	-1465(5)	4489(2)	8042(5)	33(1)
C(8)	-2263(6)	4245(2)	8712(6)	41(1)
C(9)	-3237(7)	3923(2)	7945(6)	44(1)
C(10)	-3414(6)	3841(2)	6441(6)	42(2)
C(11)	-2617(6)	4085(2)	5782(6)	34(1)
C(12)	-2893(5)	4792(2)	3224(5)	26(1)
C(13)	-4092(6)	4928(2)	3621(6)	32(1)
C(14)	-5557(6)	4905(2)	2584(6)	35(1)
C(15)	-5791(7)	4734(2)	1192(6)	48(2)
C(16)	-4564(6)	4599(2)	884(6)	41(1)
C(17)	-277(5)	5290(2)	2653(5)	24(1)
C(18)	-1346(5)	5606(2)	2107(5)	30(1)
C(19)	-1474(6)	5826(2)	808(6)	36(1)
C(20)	-521(6)	5713(2)	86(5)	32(1)
C(21)	516(6)	5386(2)	703(5)	34(1)
C(22)	2666(5)	5274(2)	5838(5)	26(1)
C(23)	2808(6)	5670(2)	5212(5)	29(1)
C(24)	4211(6)	5871(2)	5661(5)	30(1)
C(25)	5464(6)	5678(2)	6730(5)	33(1)
C(26)	5325(6)	5281(2)	7332(5)	32(1)
C(27)	3923(6)	5080(2)	6897(5)	33(1)
C(28)	2090(6)	3977(2)	5469(7)	43(1)
C(29)	630(7)	3797(2)	4935(7)	38(2)
C(30)	-81(7)	3897(2)	3379(6)	38(1)
C(31)	944(7)	4146(2)	2972(6)	42(2)
C(32)	2270(7)	4199(2)	4254(7)	44(2)
Co(2)	7425(1)	2354(1)	3025(1)	31(1)
O(2)	8525(4)	1977(1)	6411(4)	48(1)
N(3)	7643(4)	1628(1)	360(4)	30(1)
N(4)	3834(5)	2130(1)	255(4)	30(1)
C(33)	7728(6)	1940(2)	5061(6)	34(1)
C(34)	8170(5)	1746(2)	3864(5)	26(1)
C(35)	6872(6)	1734(2)	2485(5)	26(1)

C(36)	5663(5)	1963(1)	2736(5)	24(1)
C(37)	6205(5)	2121(2)	4246(5)	28(1)
C(38)	9650(5)	1543(2)	4219(5)	27(1)
C(39)	10953(6)	1734(2)	5266(5)	32(1)
C(40)	12341(6)	1525(2)	5737(6)	38(1)
C(41)	12466(6)	1117(2)	5150(5)	32(1)
C(42)	11196(6)	932(2)	4088(5)	29(1)
C(43)	9816(5)	1137(2)	3620(5)	28(1)
C(44)	6719(5)	1505(2)	1068(5)	26(1)
C(45)	5686(6)	1176(2)	566(5)	33(1)
C(46)	5574(6)	952(2)	-739(5)	38(1)
C(47)	6474(6)	1078(2)	-1483(5)	36(1)
C(48)	7510(6)	1406(2)	-900(5)	33(1)
C(49)	4069(5)	1983(2)	1631(5)	23(1)
C(50)	2909(5)	1844(2)	2062(5)	26(1)
C(51)	1437(6)	1864(2)	1049(6)	34(1)
C(52)	1168(6)	2017(2)	-382(6)	36(1)
C(53)	2399(6)	2139(2)	-705(5)	35(1)
C(54)	5350(5)	2378(2)	4958(5)	28(1)
C(55)	4306(6)	2705(2)	4143(6)	34(1)
C(56)	3468(6)	2930(2)	4824(7)	42(1)
C(57)	3652(7)	2852(2)	6288(7)	45(2)
C(58)	4692(6)	2545(2)	7107(6)	44(2)
C(59)	5543(6)	2313(2)	6465(5)	35(1)
C(60)	9029(7)	2829(2)	3756(7)	47(2)
C(61)	9085(8)	2624(2)	2455(8)	56(2)
C(62)	7690(9)	2682(2)	1261(7)	59(2)
C(63)	6766(7)	2923(2)	1826(9)	55(2)
C(64)	7569(8)	3010(2)	3357(9)	51(2)
C(65)	10642(10)	3391(3)	9047(8)	103(3)
CI(1A)	9740(6)	3061(12)	7460(3)	540(4)
CI(2A)	10379(18)	3314(5)	10649(12)	86(5)
CI(3A)	11412(12)	3862(3)	9034(9)	90(3)
CI(1B)	9686(19)	3018(5)	7585(17)	70(4)
CI(2B)	10810(3)	3221(5)	10819(14)	144(9)
CI(3B)	12487(19)	3527(7)	9220(2)	320(2)
CI(1C)	9600(2)	2972(7)	7890(2)	70(5)
CI(2C)	11550(2)	3174(5)	10996(10)	88(5)
CI(3C)	12404(7)	3479(3)	9012(9)	63(4)

2.5 Kristallstrukturdaten für 13

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp16.

Identification code	schepp16
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₃ Co N ₂ O
Formula weight	510.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a
Unit cell dimensions	a = 12.58900(10) Å alpha = 90 deg. b = 15.0000(2) Å beta = 90 deg. c = 25.0350(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	4727.48(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.434 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.755 mm ⁻¹
F(000)	2112
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.16 x 0.15 mm ³ , red irregular
Theta range for data collection	3.17 to 27.48 deg.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 19, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	45156 / 5378 [R(int) = 0.092]
Completeness to theta = 27.48	99.2%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8951 and 0.8395
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5378 / 0 / 320
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0980 [4627]
R indices (all data)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1029
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.481 e.Å ⁻³
Remarks	Disordering of C(17)-C(21):C(17A)-C(21A) 42:58 C(17)- C(21A) were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for schepp16. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2878(1)	2060(1)	6775(1)	18(1)
O(1)	3345(1)	4177(1)	6596(1)	24(1)
N(1)	3978(2)	860(1)	4767(1)	35(1)
C(1)	3033(1)	3446(1)	6421(1)	20(1)
C(2)	1960(1)	3066(1)	6466(1)	20(1)
C(3)	1902(1)	2267(1)	6153(1)	19(1)
C(4)	2962(1)	2051(1)	5976(1)	19(1)
C(5)	3672(1)	2723(1)	6175(1)	20(1)
C(6)	3167(2)	2169(1)	7585(1)	27(1)
C(7)	2266(2)	1618(1)	7488(1)	27(1)
C(8)	2602(2)	878(1)	7174(1)	33(1)
C(9)	3692(2)	984(1)	7067(1)	36(1)
C(10)	4040(2)	1783(2)	7321(1)	33(1)
C(11)	1039(1)	3530(1)	6707(1)	20(1)
C(12)	973(2)	3707(1)	7258(1)	26(1)
C(13)	79(2)	4123(1)	7469(1)	31(1)
C(14)	-748(2)	4367(1)	7134(1)	33(1)
C(15)	-685(2)	4219(1)	6594(1)	31(1)
C(16)	201(2)	3796(1)	6379(1)	25(1)
C(17)	925(7)	1801(6)	5949(4)	21(3)
C(18)	254(5)	1371(5)	6395(3)	21(2)
C(19)	-656(6)	947(6)	6251(3)	27(2)
C(20)	-847(7)	943(6)	5612(5)	40(3)
N(2)	-279(5)	1325(5)	5316(2)	28(2)
C(21)	624(6)	1739(6)	5488(3)	27(2)
C(17A)	924(5)	1775(4)	6026(3)	18(2)
C(18A)	163(4)	1515(4)	6342(2)	28(2)
N(2A)	-737(4)	1086(4)	6198(2)	31(2)
C(20A)	-913(4)	933(3)	5719(2)	18(1)
C(19A)	-183(5)	1164(5)	5286(2)	31(2)
C(21A)	723(4)	1620(4)	5434(2)	23(1)
C(22)	3215(1)	1303(1)	5610(1)	20(1)
C(23)	2879(2)	428(1)	5703(1)	25(1)
C(24)	3109(2)	-214(1)	5325(1)	31(1)
C(25)	3652(2)	25(1)	4871(1)	33(1)
C(26)	3758(2)	1478(1)	5135(1)	26(1)
C(27)	4847(1)	2741(1)	6122(1)	21(1)
C(28)	5449(2)	1958(1)	6136(1)	26(1)
C(29)	6549(2)	1988(1)	6101(1)	29(1)
C(30)	7071(2)	2794(2)	6044(1)	33(1)
C(31)	6480(2)	3573(2)	6031(1)	39(1)
C(32)	5379(2)	3553(1)	6071(1)	30(1)

2.6 Kristallstrukturdaten für 14

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp 11

Identification code	schepp11
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₁ Co N ₂ O x 6H ₂ O
Formula weight	484.42
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P m n 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 18.76700(10) Å alpha = 90 deg. b = 9.11100(10) Å beta = 90 deg. c = 6.7660(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1156.89(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.391 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.785 mm ⁻¹
F(000)	512
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.22 x 0.10 mm ³ , dark-brown needles
Theta range for data collection	3.20 to 29.98 deg.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -12 ≤ k ≤ 12, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected / unique	17475 / 3229 [R(int) = 0.033]
Completeness to theta = 29.98	98.9%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9257 and 0.7987
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3229 / 1 / 183
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0654 [3097]
R indices (all data)	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0663
Absolute structure parameter	0.530(12)
Largest diff. peak and hole	0.335 and -0.323 e.Å ⁻³
Remarks	Fehlordnung Co(1): Co(1a) 95:5 H(12A)-H(12C) sind aufgrund der Symmetrie fehlgeordnet(50:50).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp11. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0	1404(1)	3581(1)	14(1)
Co(1A)	0	1406(5)	-1216(17)	18(2)
O(1)	0	4365(1)	1191(3)	25(1)
N(1)	850(1)	-688(1)	988(2)	17(1)
C(1)	384(1)	478(1)	1064(2)	14(1)
C(2)	616(1)	1988(1)	1153(2)	16(1)
C(3)	1359(1)	2289(1)	1171(2)	20(1)
C(4)	1813(1)	1118(2)	1082(3)	22(1)
C(5)	1531(1)	-347(1)	1003(3)	21(1)
C(6)	0	2966(2)	1160(3)	17(1)
C(7)	377(1)	2425(2)	6083(3)	26(1)
C(8)	610(1)	915(2)	6011(3)	27(1)
C(9)	0	-3(2)	6004(4)	26(1)
C(10)	843(1)	3754(2)	6133(4)	49(1)
C(11)	1367(1)	392(3)	5951(3)	50(1)
C(12)	0	-1660(3)	5975(5)	51(1)
O(2)	3937(1)	3707(1)	-3752(2)	24(1)
O(3)	2821(1)	3769(1)	-6483(4)	35(1)
O(4)	2940(1)	3675(2)	-594(2)	35(1)

2.7 Kristallstrukturdaten für 15

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp4

Identification code	schepp4	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C ₆₃ H ₅₈ B Co N ₂ O ₂	
Formula weight	944.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 17.520(9) Å	alpha = 90 deg.
	b = 14.882(5) Å	beta = 112.16(5) deg.
	c = 20.277(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	4896(3) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.282 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.399 mm ⁻¹	
F(000)	1992	
Crystal size, colour and habit	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³ , yellow irregular	
Theta range for data collection	1.90 to 22.54 deg.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	6533 / 6282 [R(int) = 0.0773]	
Absorption correction	Empirical from psi-scans	
Max. and min. transmission	0.710 and 0.653	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6282 / 0 / 430	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1592 [3400]	
R indices (all data)	R1 = 0.1759, wR2 = 0.1961	
Largest diff. peak and hole	0.565 and -0.461 e.Å ⁻³	
remarks		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for schepp4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2934(1)	7625(1)	1046(1)	20(1)
O(1)	3889(3)	8684(3)	2408(3)	29(1)
O(2)	3861(4)	8248(5)	3459(3)	53(2)
N(1)	2625(4)	5248(5)	877(4)	36(2)
N(2)	858(4)	7036(4)	908(4)	32(2)
C(1)	2291(5)	7419(6)	-29(4)	27(2)
C(2)	2165(5)	8313(6)	170(4)	27(2)
C(3)	2957(5)	8756(5)	454(4)	23(2)
C(4)	3563(5)	8135(6)	441(4)	25(2)
C(5)	3165(5)	7299(5)	145(4)	24(2)
C(6)	1627(5)	6751(6)	-405(4)	36(2)
C(7)	1366(5)	8754(6)	42(4)	33(2)
C(8)	3124(6)	9709(5)	658(4)	34(2)
C(9)	4444(5)	8388(6)	610(5)	36(2)
C(10)	3548(5)	6475(6)	-25(4)	35(2)
C(11)	3054(5)	6497(5)	1673(4)	21(2)
C(12)	2316(5)	6974(5)	1606(4)	23(2)
C(13)	2537(5)	7873(5)	1883(4)	23(2)
C(14)	3412(5)	7922(5)	2107(4)	20(2)
C(15)	3746(5)	7091(5)	2005(4)	24(2)
C(16)	3102(5)	5533(5)	1518(4)	26(2)
C(17)	3595(6)	4960(6)	2027(5)	41(3)
C(18)	3578(7)	4057(6)	1880(5)	52(3)
C(19)	3082(6)	3763(6)	1229(5)	44(3)
C(20)	2605(6)	4374(6)	733(5)	38(2)
C(21)	1479(5)	6585(5)	1369(4)	27(2)
C(22)	1357(5)	5788(6)	1674(4)	33(2)
C(23)	563(6)	5446(7)	1487(5)	49(3)
C(24)	-70(6)	5931(6)	1006(6)	47(3)
C(25)	93(6)	6721(6)	721(5)	43(3)
C(26)	2012(3)	8566(3)	2029(3)	23(2)
C(27)	1455(3)	8297(3)	2330(3)	27(2)
C(28)	1020(3)	8937(4)	2546(3)	32(2)
C(29)	1141(3)	9846(3)	2462(3)	38(2)
C(30)	1698(4)	10115(3)	2161(3)	37(2)
C(31)	2133(3)	9475(3)	1945(3)	31(2)
C(32)	4647(2)	6892(4)	2281(3)	21(2)
C(33)	5047(3)	6792(4)	3013(2)	28(2)
C(34)	5895(3)	6659(4)	3307(2)	44(3)
C(35)	6342(2)	6626(4)	2869(3)	48(3)
C(36)	5942(3)	6726(4)	2137(3)	47(3)

C(37)	5094(3)	6859(4)	1843(2)	35(2)
C(38)	4071(5)	8774(6)	3121(5)	34(2)
C(39)	4597(6)	9596(5)	3416(5)	44(3)
B(1)	2174(6)	11670(6)	-1220(5)	22(2)
C(40)	2830(3)	12538(3)	-889(2)	24(2)
C(41)	2612(3)	13396(3)	-1168(2)	28(2)
C(42)	3136(3)	14117(3)	-878(3)	36(2)
C(43)	3879(3)	13980(3)	-310(3)	38(2)
C(44)	4097(2)	13122(3)	-31(2)	31(2)
C(45)	3573(3)	12401(3)	-320(2)	30(2)
C(46)	2643(3)	10681(3)	-1241(3)	22(2)
C(47)	3461(3)	10635(3)	-1175(3)	37(2)
C(48)	3819(2)	9807(4)	-1192(3)	47(3)
C(49)	3360(3)	9024(3)	-1276(3)	43(2)
C(50)	2542(3)	9069(3)	-1341(3)	38(2)
C(51)	2183(2)	9897(3)	-1324(3)	32(2)
C(52)	1534(3)	11926(4)	-2068(2)	27(2)
C(53)	1728(3)	11631(3)	-2636(3)	34(2)
C(54)	1237(4)	11879(4)	-3328(2)	47(3)
C(55)	551(3)	12421(4)	-3451(2)	50(3)
C(56)	356(3)	12716(4)	-2883(3)	43(2)
C(57)	847(3)	12468(4)	-2192(2)	38(2)
C(58)	1609(3)	11528(3)	-705(2)	25(2)
C(59)	841(3)	11115(4)	-987(2)	25(2)
C(60)	416(2)	10915(3)	-549(3)	35(2)
C(61)	759(3)	11128(4)	171(2)	31(2)
C(62)	1526(3)	11541(4)	453(2)	32(2)
C(63)	1951(2)	11741(3)	15(2)	26(2)

2.8 Kristallstrukturdaten für 17

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp10

Identification code	schepp10	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₂ Co N ₂ O x 3CF ₃ SO ₃	
Formula weight	1072.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 19.2730(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 10.70900(10) Å	beta = 114.8440(5) deg.
	c = 23.9510(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	4485.87(8) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.589 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹	
F(000)	2200	
Crystal size, colour and habit	0.23 x 0.21 x 0.07 mm ³ , orange plates	
Theta range for data collection	2.98 to 27.50 deg.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 13, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected / unique	81348 / 10249 [R(int) = 0.049]	
Completeness to theta = 27.50	99.6%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.9579 and 0.8705	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10249 / 0 / 781	
Goodness-of-fit on F ²	1.011	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0753 [8090]	
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.0828	
Largest diff. peak and hole	0.495 and -0.460 e.Å ⁻³	
Remarks	Alle Wasserstoffpositionen wurden isotrop verfeinert.	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp10. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2351(1)	7902(1)	2744(1)	15(1)
O(1)	1193(1)	9890(1)	2783(1)	20(1)
N(1)	3457(1)	10383(1)	1884(1)	18(1)
N(2)	1494(1)	8153(1)	711(1)	17(1)
C(1)	2062(1)	6487(2)	3206(1)	19(1)
C(2)	2609(1)	6007(2)	2998(1)	19(1)
C(3)	3284(1)	6743(2)	3271(1)	20(1)
C(4)	3163(1)	7674(2)	3647(1)	19(1)
C(5)	2405(1)	7520(2)	3607(1)	18(1)
C(6)	1313(1)	5884(2)	3080(1)	25(1)
C(7)	2525(1)	4814(2)	2653(1)	28(1)
C(8)	4041(1)	6460(2)	3266(1)	29(1)
C(9)	3756(1)	8531(2)	4076(1)	29(1)
C(10)	2089(1)	8260(2)	3975(1)	25(1)
C(11)	1334(1)	8507(2)	1999(1)	16(1)
C(12)	1958(1)	8345(2)	1825(1)	15(1)
C(13)	2571(1)	9170(2)	2187(1)	16(1)
C(14)	2346(1)	9839(2)	2611(1)	17(1)
C(15)	1574(1)	9425(2)	2474(1)	17(1)
C(16)	557(1)	7990(2)	1630(1)	17(1)
C(17)	-56(1)	8823(2)	1376(1)	20(1)
C(18)	-778(1)	8392(2)	993(1)	23(1)
C(19)	-895(1)	7133(2)	848(1)	24(1)
C(20)	-288(1)	6302(2)	1086(1)	22(1)
C(21)	437(1)	6727(2)	1478(1)	19(1)
C(22)	1883(1)	7616(2)	1275(1)	15(1)
C(23)	1372(1)	7522(2)	191(1)	21(1)
C(24)	1619(1)	6315(2)	210(1)	22(1)
C(25)	2024(1)	5756(2)	772(1)	22(1)
C(26)	2155(1)	6423(2)	1303(1)	19(1)
C(27)	1206(1)	9447(2)	652(1)	23(1)
C(28)	3260(1)	9274(2)	2058(1)	16(1)
C(29)	3676(1)	8219(2)	2064(1)	18(1)
C(30)	4299(1)	8277(2)	1919(1)	21(1)
C(31)	4501(1)	9422(2)	1769(1)	22(1)
C(32)	4069(1)	10455(2)	1751(1)	22(1)
C(33)	2982(1)	11526(2)	1771(1)	24(1)
C(34)	2799(1)	10764(2)	3082(1)	19(1)
C(35)	3583(1)	10890(2)	3253(1)	23(1)
C(36)	4021(1)	11719(2)	3712(1)	28(1)
C(37)	3685(1)	12416(2)	4019(1)	32(1)
C(38)	2907(1)	12319(2)	3850(1)	31(1)
C(39)	2462(1)	11518(2)	3381(1)	25(1)

C(40)	544(1)	9218(2)	2792(1)	24(1)
S(1)	4243(1)	4531(1)	1599(1)	21(1)
S(2)	2706(1)	5042(1)	5092(1)	25(1)
S(3)	597(1)	2567(1)	1395(1)	21(1)
O(2)	4485(1)	3250(1)	1675(1)	37(1)
O(3)	4857(1)	5424(1)	1822(1)	30(1)
O(4)	3614(1)	4806(2)	1755(1)	36(1)
O(5)	2669(1)	3704(1)	5071(1)	42(1)
O(6)	2802(1)	5589(2)	5669(1)	38(1)
O(7)	2148(1)	5665(1)	4560(1)	33(1)
O(8)	1105(1)	1524(1)	1644(1)	29(1)
O(9)	831(1)	3722(1)	1725(1)	37(1)
O(10)	-204(1)	2278(2)	1190(1)	31(1)
C(41)	3838(1)	4751(2)	765(1)	31(1)
C(42)	3613(1)	5390(2)	5052(1)	29(1)
C(43)	682(1)	2871(2)	673(1)	26(1)
F(1)	3239(1)	4009(1)	476(1)	44(1)
F(2)	3602(1)	5919(1)	612(1)	45(1)
F(3)	4359(1)	4511(2)	548(1)	54(1)
F(4)	4186(1)	4674(1)	5435(1)	40(1)
F(5)	3819(1)	6581(1)	5199(1)	45(1)
F(6)	3571(1)	5207(1)	4486(1)	38(1)
F(7)	1410(1)	2997(1)	766(1)	43(1)
F(8)	312(1)	3906(1)	395(1)	37(1)
F(9)	388(1)	1927(1)	275(1)	32(1)

2.9 Kristallstrukturdaten für 1-ZnCl₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp7

Identification code	schepp7	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O Zn + C H Cl ₃	
Formula weight	642.07	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 6.87600(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 21.4650(2) Å	beta = 96.3740(4) deg.
	c = 18.8700(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2767.87(6) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.541 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.395 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size, colour and habit	0.34 x 0.08 x 0.05 mm ³ , dark red needle	
Theta range for data collection	2.17 to 30.00 deg.	
Index ranges	-9<=h<=9, -29<=k<=29, -26<=l<=26	
Reflections collected / unique	15732 / 8043 [R(int) = 0.0231]	
Completeness to theta = 30.00	99.7%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9335 and 0.6484	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8043 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0680 [6332]	
R indices (all data)	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0743	
Largest diff. peak and hole	0.661 and -0.699 e.Å ⁻³	
remarks		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp7.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	7971(1)	1561(1)	5399(1)	16(1)
Cl(1)	8758(1)	2259(1)	6245(1)	26(1)
Cl(2)	10213(1)	1091(1)	4823(1)	21(1)
O(1)	3043(2)	2920(1)	7146(1)	21(1)
N(1)	5825(2)	1886(1)	4632(1)	16(1)
N(2)	6304(2)	858(1)	5753(1)	15(1)
C(1)	3240(2)	2549(1)	6676(1)	16(1)
C(2)	3335(2)	2696(1)	5902(1)	15(1)
C(3)	3882(2)	2172(1)	5586(1)	15(1)
C(4)	4089(2)	1647(1)	6130(1)	15(1)
C(5)	3669(2)	1865(1)	6766(1)	16(1)
C(6)	3029(2)	3336(1)	5635(1)	17(1)
C(7)	1513(2)	3693(1)	5864(1)	21(1)
C(8)	1281(3)	4311(1)	5648(1)	26(1)
C(9)	2514(3)	4570(1)	5196(1)	27(1)
C(10)	4009(3)	4217(1)	4965(1)	25(1)
C(11)	4289(2)	3605(1)	5190(1)	21(1)
C(12)	4125(2)	2120(1)	4818(1)	15(1)
C(13)	2656(2)	2327(1)	4304(1)	19(1)
C(14)	2916(3)	2280(1)	3590(1)	23(1)
C(15)	4652(3)	2036(1)	3400(1)	24(1)
C(16)	6071(3)	1849(1)	3935(1)	21(1)
C(17)	3770(3)	1573(1)	7470(1)	20(1)
C(18)	2270(3)	1681(1)	7894(1)	28(1)
C(19)	2403(4)	1456(1)	8587(1)	40(1)
C(20)	4033(4)	1119(1)	8859(1)	43(1)
C(21)	5513(3)	997(1)	8439(1)	37(1)
C(22)	5396(3)	1225(1)	7748(1)	27(1)
C(23)	4601(2)	987(1)	6018(1)	15(1)
C(24)	3411(2)	513(1)	6226(1)	18(1)
C(25)	3993(2)	-102(1)	6170(1)	21(1)
C(26)	5756(2)	-231(1)	5910(1)	20(1)
C(27)	6865(2)	259(1)	5703(1)	18(1)
C(28)	-249(3)	-684(1)	7815(1)	31(1)
Cl(3)	-2596(1)	-815(1)	8072(1)	70(1)
Cl(4)	-198(1)	-891(1)	6917(1)	27(1)
Cl(5)	411(1)	104(1)	7947(1)	46(1)

2.10 Kristallstrukturdaten für (1·CdCl₂)₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp14

Identification code	schepp14	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₅₄ H ₃₆ Cd ₂ Cl ₄ N ₄ O ₂ x C ₃ H ₆ O	
Formula weight	1197.55	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.0220(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 21.0170(3) Å	beta = 94.3850(7) deg.
	c = 20.3800(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5134.27(14) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.549 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.085 mm ⁻¹	
F(000)	2400	
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.06 x 0.05 mm ³ , dark-red needles	
Theta range for data collection	3.08 to 27.50 deg.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -27 ≤ k ≤ 27, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected / unique	88169 / 11771 [R(int) = 0.068]	
Completeness to theta = 27.50	99.7%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.9477 and 0.7807	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11771 / 0 / 783	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0738 [8643]	
R indices (all data)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.0833	
Largest diff. peak and hole	1.074 and -0.661 e.Å ⁻³	
Remarks	H(7) - H(54) were refined isotropically	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for schepp14. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	4833(1)	6396(1)	7343(1)	20(1)
Cd(2)	3816(1)	7356(1)	8749(1)	20(1)
Cl(1)	3466(1)	6039(1)	6494(1)	29(1)
Cl(2)	4051(1)	6169(1)	8462(1)	27(1)
Cl(3)	4756(1)	7574(1)	7665(1)	25(1)
Cl(4)	1915(1)	7694(1)	8522(1)	36(1)
O(1)	8038(2)	7113(1)	9468(1)	26(1)
O(2)	571(2)	8458(1)	10459(1)	29(1)
N(1)	5926(2)	5487(1)	7505(1)	21(1)
N(2)	6404(2)	6697(1)	6786(1)	21(1)
N(3)	4722(2)	8267(1)	9179(1)	20(1)
N(4)	4476(2)	7029(1)	9830(1)	21(1)
C(1)	7882(2)	6851(1)	8941(1)	20(1)
C(2)	7551(2)	6162(1)	8827(1)	19(1)
C(3)	7299(2)	6094(1)	8170(1)	19(1)
C(4)	7518(2)	6720(1)	7827(1)	19(1)
C(5)	7888(2)	7162(1)	8272(1)	19(1)
C(6)	7492(2)	5703(1)	9369(1)	21(1)
C(7)	8288(2)	5719(2)	9903(2)	23(1)
C(8)	8237(3)	5293(2)	10424(2)	26(1)
C(9)	7373(3)	4854(2)	10417(2)	26(1)
C(10)	6569(3)	4838(2)	9893(2)	26(1)
C(11)	6628(2)	5258(1)	9370(2)	22(1)
C(12)	6930(2)	5490(1)	7849(1)	20(1)
C(13)	7561(3)	4940(2)	7936(2)	25(1)
C(14)	7137(3)	4372(2)	7675(2)	30(1)
C(15)	6099(3)	4368(2)	7331(2)	28(1)
C(16)	5525(3)	4937(2)	7253(2)	26(1)
C(17)	7406(2)	6817(1)	7103(1)	20(1)
C(18)	8289(3)	7057(2)	6772(2)	24(1)
C(19)	8138(3)	7184(2)	6108(2)	27(1)
C(20)	7100(3)	7064(2)	5782(2)	26(1)
C(21)	6269(3)	6818(2)	6142(2)	25(1)
C(22)	8207(2)	7833(1)	8188(1)	21(1)
C(23)	7637(3)	8225(2)	7720(2)	24(1)
C(24)	7956(3)	8852(2)	7640(2)	31(1)
C(25)	8852(3)	9102(2)	8028(2)	33(1)
C(26)	9415(3)	8721(2)	8499(2)	33(1)
C(27)	9094(2)	8093(2)	8582(2)	25(1)
C(28)	1507(2)	8311(1)	10339(1)	20(1)
C(29)	2318(2)	8705(1)	9981(1)	19(1)

C(30)	3231(2)	8347(1)	9931(1)	17(1)
C(31)	3079(2)	7708(1)	10254(1)	17(1)
C(32)	2074(2)	7684(1)	10500(1)	19(1)
C(33)	2050(2)	9344(1)	9735(1)	20(1)
C(34)	1550(2)	9795(1)	10133(2)	21(1)
C(35)	1240(2)	10381(2)	9881(2)	25(1)
C(36)	1407(3)	10536(2)	9236(2)	29(1)
C(37)	1906(3)	10102(2)	8841(2)	32(1)
C(38)	2232(3)	9511(2)	9086(2)	25(1)
C(39)	4298(2)	8579(1)	9685(1)	18(1)
C(40)	4838(2)	9102(1)	9984(2)	21(1)
C(41)	5855(2)	9301(2)	9768(2)	24(1)
C(42)	6281(2)	8979(2)	9249(2)	25(1)
C(43)	5698(2)	8475(2)	8972(2)	23(1)
C(44)	3964(2)	7228(1)	10357(1)	20(1)
C(45)	4275(2)	6999(1)	10988(1)	21(1)
C(46)	5145(3)	6576(2)	11078(2)	26(1)
C(47)	5696(2)	6390(2)	10538(2)	26(1)
C(48)	5325(2)	6617(2)	9928(2)	23(1)
C(49)	1538(2)	7160(1)	10838(1)	20(1)
C(50)	1468(2)	6553(1)	10571(2)	23(1)
C(51)	933(2)	6070(2)	10888(2)	26(1)
C(52)	456(3)	6191(2)	11474(2)	26(1)
C(53)	541(3)	6792(2)	11753(2)	28(1)
C(54)	1077(3)	7279(2)	11436(2)	26(1)
O(3)	251(3)	5284(1)	8046(2)	63(1)
C(55)	579(3)	5822(2)	8078(2)	34(1)
C(56)	572(3)	6191(2)	8707(2)	40(1)
C(57)	1016(3)	6156(2)	7505(2)	47(1)

2.11 Kristallstrukturdaten für 1-HgCl₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp15

Identification code	schepp15
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ Hg N ₂ O
Formula weight	657.92
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a
Unit cell dimensions	a = 13.0660(8) Å alpha = 90.000(4) deg. b = 14.8700(8) Å beta = 90.000(4) deg. c = 23.5860(10) Å gamma = 90.000(5) deg.
Volume	4582.6(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.907 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.974 mm ⁻¹
F(000)	2528
Crystal size, colour and habit	0.16 x 0.14 x 0.09 mm ³ , black needles
Theta range for data collection	2.70 to 30.00 deg.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected / unique	78864 / 6676 [R(int) = 0.0786]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.521 and 0.338
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6676 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.083
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0702 [5344]
R indices (all data)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.0751
Largest diff. peak and hole	1.537 and -1.804 e.Å ⁻³
Remarks	Restelektronendichte unklar

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp15.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	5348(1)	919(1)	3895(1)	18(1)
Cl(1)	4389(1)	2262(1)	3882(1)	25(1)
Cl(2)	6939(1)	281(1)	4147(1)	26(1)
O(1)	1335(2)	2176(2)	3173(1)	22(1)
N(1)	5085(2)	191(2)	2987(1)	16(1)
N(2)	4203(2)	-284(2)	4146(1)	17(1)
C(1)	1931(3)	1562(2)	3203(2)	15(1)
C(2)	2759(3)	1342(2)	2777(1)	15(1)
C(3)	3311(3)	664(2)	2994(1)	15(1)
C(4)	2875(3)	398(2)	3567(1)	13(1)
C(5)	2049(3)	905(2)	3686(2)	16(1)
C(6)	2893(3)	1873(2)	2261(2)	16(1)
C(7)	2046(3)	2164(3)	1950(2)	19(1)
C(8)	2160(3)	2670(3)	1463(2)	21(1)
C(9)	3128(3)	2917(3)	1285(2)	21(1)
C(10)	3978(3)	2660(3)	1593(2)	22(1)
C(11)	3862(3)	2135(2)	2075(2)	18(1)
C(12)	4173(3)	197(2)	2718(2)	16(1)
C(13)	4051(3)	-236(3)	2200(2)	21(1)
C(14)	4862(3)	-698(3)	1963(2)	26(1)
C(15)	5791(3)	-713(3)	2248(2)	23(1)
C(16)	5872(3)	-259(3)	2752(2)	21(1)
C(17)	3255(3)	-347(2)	3934(1)	15(1)
C(18)	2618(3)	-1068(2)	4061(2)	19(1)
C(19)	2971(3)	-1745(3)	4415(2)	22(1)
C(20)	3949(3)	-1683(3)	4631(2)	22(1)
C(21)	4539(3)	-945(3)	4488(2)	19(1)
C(22)	1373(3)	939(2)	4181(2)	15(1)
C(23)	1758(3)	878(2)	4731(2)	17(1)
C(24)	1107(3)	954(2)	5196(2)	19(1)
C(25)	65(3)	1086(2)	5113(2)	19(1)
C(26)	-328(3)	1146(2)	4568(2)	18(1)
C(27)	321(3)	1067(2)	4107(2)	17(1)

2.12 Kristallstrukturdaten für 1·HgBr₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp13

Identification code	schepp13
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Br ₂ Hg N ₂ O x 0.5 C ₃ H ₆ O
Formula weight	775.88
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c n
Unit cell dimensions	a = 27.08400(10) Å alpha = 90 deg. b = 13.34100(10) Å beta = 90 deg. c = 14.5320(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	5250.81(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.963 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.933 mm ⁻¹
F(000)	2944
Crystal size, colour and habit	0.32 x 0.30 x 0.08 mm ³ , black plates
Theta range for data collection	3.05 to 25.00 deg.
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	72990 / 4592 [R(int) = 0.065]
Completeness to theta = 25.00	99.5%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.5351 and 0.1622
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4592 / 0 / 390
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0797 [4033]
R indices (all data)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0829
Largest diff. peak and hole	2.141 and -1.684 e.Å ⁻³
Remarks	H(7)-H(27) wurden isotrop verfeinert. Maximale Restelektronendichte 0.96Å neben Hg(1).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp13. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	6235(1)	7909(1)	7(1)	21(1)
Br(1)	6157(1)	6969(1)	1476(1)	26(1)
Br(2)	5996(1)	9591(1)	-596(1)	33(1)
O(1)	6875(1)	3901(2)	1141(2)	25(1)
N(1)	6044(1)	6837(3)	-1271(2)	19(1)
N(2)	7041(1)	7713(2)	-680(2)	19(1)
C(1)	6849(2)	4526(3)	542(3)	20(1)
C(2)	6439(2)	4650(3)	-160(3)	19(1)
C(3)	6535(2)	5497(3)	-621(3)	19(1)
C(4)	7022(2)	5940(3)	-300(3)	18(1)
C(5)	7212(2)	5377(3)	385(3)	19(1)
C(6)	6020(2)	3948(3)	-227(3)	21(1)
C(7)	6093(2)	2928(3)	-47(3)	23(1)
C(8)	5701(2)	2257(4)	-79(3)	32(1)
C(9)	5231(2)	2598(4)	-300(4)	35(1)
C(10)	5156(2)	3602(4)	-475(3)	32(1)
C(11)	5543(2)	4280(4)	-438(3)	26(1)
C(12)	6232(1)	5912(3)	-1385(3)	19(1)
C(13)	6134(2)	5344(4)	-2162(3)	24(1)
C(14)	5827(2)	5735(4)	-2842(3)	29(1)
C(15)	5629(2)	6667(3)	-2724(3)	25(1)
C(16)	5735(2)	7202(3)	-1933(3)	23(1)
C(17)	7264(2)	6814(3)	-744(3)	18(1)
C(18)	7709(2)	6702(4)	-1210(3)	25(1)
C(19)	7919(2)	7527(4)	-1634(3)	32(1)
C(20)	7685(2)	8449(4)	-1573(3)	28(1)
C(21)	7252(2)	8508(3)	-1090(3)	23(1)
C(22)	7657(2)	5513(3)	947(3)	19(1)
C(23)	7827(2)	6467(3)	1169(3)	21(1)
C(24)	8252(2)	6585(3)	1700(3)	24(1)
C(25)	8502(2)	5766(3)	2020(3)	24(1)
C(26)	8335(2)	4812(3)	1815(3)	25(1)
C(27)	7916(2)	4679(3)	1288(3)	23(1)
O(2)	5000	8937(4)	-2500	60(2)
C(28)	5000	9818(5)	-2500	30(2)
C(29)	4753(3)	10382(7)	-1761(6)	109(4)

2.13 Kristallstrukturdaten von 1·PtCl₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp8b

Identification code	schepp8b	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O Pt x 2 CH ₂ Cl ₂	
Formula weight	822.28	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic P n a 21	
Unit cell dimensions	a = 20.085(4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 11.399(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 26.266(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	6014(2) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.816 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.226 mm ⁻¹	
F(000)	3184	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.27 x 0.20 mm ³ , black irregular	
Theta range for data collection	2.05 to 30.00 deg.	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -16 ≤ k ≤ 16, -36 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected / unique	16869 / 16869 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.00	99.7%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.4212 and 0.3031	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16869 / 1 / 704	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0566 [16070]	
R indices (all data)	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0580	
Absolute structure parameter	0.493(3)	
Largest diff. peak and hole	1.450 and -1.462 e.Å ⁻³	
Remarks	Maximale Restelektronendichte 0.73A neben Pt(2). Racemischer Zwilling. Die Lösungsmittellagen erfüllen keine höhere Symmetrie.	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp8b. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	393(1)	11932(1)	284(1)	14(1)
Cl(1)	324(1)	13939(1)	249(1)	22(1)
Cl(2)	1533(1)	11925(1)	183(1)	19(1)
O(1)	262(2)	11314(3)	2480(1)	24(1)
N(1)	-597(2)	11843(3)	377(1)	15(1)
N(2)	403(1)	10179(3)	310(2)	17(1)
C(1)	531(2)	9515(4)	-93(2)	22(1)
C(2)	534(2)	8297(4)	-67(2)	23(1)
C(3)	400(2)	7758(4)	392(2)	23(1)
C(4)	267(2)	8443(4)	814(2)	19(1)
C(5)	276(2)	9653(3)	774(2)	16(1)
C(6)	-1021(2)	12046(4)	-15(2)	21(1)
C(7)	-1700(2)	12015(4)	48(2)	23(1)
C(8)	-1963(2)	11798(4)	530(2)	23(1)
C(9)	-1527(2)	11609(3)	932(2)	18(1)
C(10)	-843(2)	11613(3)	844(1)	15(1)
C(11)	-359(2)	11366(3)	1253(2)	16(1)
C(12)	162(2)	10410(3)	1225(1)	14(1)
C(13)	450(2)	10284(3)	1683(1)	15(1)
C(14)	137(2)	11162(3)	2039(2)	18(1)
C(15)	-371(2)	11821(4)	1727(2)	16(1)
C(16)	977(2)	9462(3)	1840(2)	18(1)
C(17)	1519(2)	9227(4)	1526(2)	23(1)
C(18)	1987(2)	8384(4)	1663(2)	27(1)
C(19)	1921(2)	7782(4)	2119(2)	28(1)
C(20)	1394(2)	8030(4)	2442(2)	23(1)
C(21)	927(2)	8870(4)	2310(2)	19(1)
C(22)	-816(2)	12738(4)	1933(2)	17(1)
C(23)	-1091(2)	12600(4)	2414(2)	20(1)
C(24)	-1586(2)	13386(4)	2584(2)	25(1)
C(25)	-1803(2)	14276(4)	2266(2)	30(1)
C(26)	-1509(2)	14447(4)	1794(2)	27(1)
C(27)	-1012(2)	13688(4)	1629(2)	20(1)
Pt(2)	286(1)	7112(1)	3675(1)	14(1)
Cl(3)	1419(1)	7100(1)	3799(1)	20(1)
Cl(4)	211(1)	9125(1)	3693(1)	24(1)
O(2)	220(2)	6217(3)	1485(1)	23(1)
N(3)	301(1)	5331(3)	3658(2)	16(1)
N(4)	-701(2)	7053(3)	3562(1)	17(1)
C(28)	433(2)	4749(4)	4099(2)	21(1)
C(29)	462(2)	3550(4)	4108(2)	22(1)
C(30)	354(2)	2921(3)	3670(2)	20(1)
C(31)	219(2)	3527(4)	3221(2)	19(1)

C(32)	202(2)	4746(4)	3225(2)	15(1)
C(33)	-1136(2)	7427(4)	3917(2)	23(1)
C(34)	-1809(2)	7455(4)	3829(2)	25(1)
C(35)	-2046(2)	7103(4)	3360(2)	22(1)
C(36)	-1603(2)	6727(4)	2993(2)	19(1)
C(37)	-930(2)	6714(3)	3100(2)	16(1)
C(38)	88(2)	5441(3)	2759(1)	15(1)
C(39)	-435(2)	6387(3)	2705(2)	15(1)
C(40)	-436(2)	6803(4)	2221(2)	16(1)
C(41)	82(2)	6117(3)	1936(1)	15(1)
C(42)	396(2)	5267(3)	2306(2)	16(1)
C(43)	941(2)	4486(3)	2164(2)	15(1)
C(44)	1480(2)	4298(4)	2489(2)	21(1)
C(45)	1981(2)	3540(4)	2357(2)	25(1)
C(46)	1965(2)	2953(4)	1892(2)	28(1)
C(47)	1445(2)	3143(4)	1562(2)	25(1)
C(48)	938(2)	3917(4)	1690(2)	20(1)
C(49)	-870(2)	7703(4)	1997(2)	20(1)
C(50)	-1060(2)	8703(4)	2277(2)	26(1)
C(51)	-1537(2)	9444(4)	2086(2)	37(1)
C(52)	-1833(2)	9252(4)	1624(2)	36(1)
C(53)	-1612(2)	8326(5)	1322(2)	34(1)
C(54)	-1130(2)	7547(4)	1506(2)	24(1)
C(55)	-2132(2)	5000(5)	258(3)	43(1)
CI(5)	-2559(1)	6351(1)	265(1)	46(1)
CI(6)	-1276(1)	5164(1)	376(1)	39(1)
C(56)	-2889(3)	6517(5)	-1122(2)	40(1)
CI(7)	-3672(1)	6041(1)	-1344(1)	43(1)
CI(8)	-2290(1)	5391(1)	-1160(1)	42(1)
C(57)	1811(3)	294(4)	3769(3)	47(2)
CI(9)	1772(1)	1193(2)	3211(1)	53(1)
CI(10)	1659(1)	1091(2)	4319(1)	53(1)
C(58)	-1789(3)	15028(5)	4764(3)	67(2)
CI(11)	-1860(1)	14144(1)	5301(1)	89(1)
CI(12)	-1423(1)	14291(1)	4241(1)	76(1)

2.14 Kristallstrukturdaten für 11·ZnCl₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp9

Identification code	schepp9	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₃ Cl ₂ Co N ₂ O Zn + C H ₂ Cl ₂	
Formula weight	801.78	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.08600(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 21.9900(3) Å	beta = 94.6140(5) deg.
	c = 17.2380(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3433.01(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.551 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.528 mm ⁻¹	
F(000)	1640	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.06 x 0.06 mm ³ , red needle	
Theta range for data collection	2.20 to 30.00 deg.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -30 ≤ k ≤ 30, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected / unique	19109 / 9996 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 30.00	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9139 and 0.6571	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9996 / 0 / 429	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0656 [7752]	
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0724	
Largest diff. peak and hole	0.411 and -0.489 e.Å ⁻³	
remarks		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp9. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	38(1)	1979(1)	6843(1)	13(1)
Co(1)	2730(1)	3790(1)	6241(1)	10(1)
Cl(1)	-1638(1)	2416(1)	6028(1)	18(1)
Cl(2)	-665(1)	1083(1)	7283(1)	21(1)
O(1)	-578(1)	3988(1)	5400(1)	19(1)
N(1)	2051(2)	1835(1)	6364(1)	13(1)
N(2)	1147(2)	2412(1)	7773(1)	14(1)
C(1)	4926(2)	3995(1)	6595(1)	14(1)
C(2)	4686(2)	3995(1)	5765(1)	14(1)
C(3)	3585(2)	4447(1)	5544(1)	16(1)
C(4)	3142(2)	4720(1)	6234(1)	16(1)
C(5)	3951(2)	4435(1)	6885(1)	16(1)
C(6)	6047(2)	3615(1)	7067(1)	22(1)
C(7)	5522(2)	3646(1)	5198(1)	22(1)
C(8)	3073(2)	4620(1)	4729(1)	23(1)
C(9)	2104(2)	5246(1)	6282(1)	26(1)
C(10)	3848(2)	4625(1)	7715(1)	25(1)
C(11)	1386(2)	3225(1)	5506(1)	12(1)
C(12)	321(2)	3666(1)	5798(1)	13(1)
C(13)	643(2)	3682(1)	6654(1)	12(1)
C(14)	1643(2)	3192(1)	6868(1)	12(1)
C(15)	2094(2)	2911(1)	6165(1)	12(1)
C(16)	1496(2)	3092(1)	4671(1)	14(1)
C(17)	2216(2)	2573(1)	4417(1)	19(1)
C(18)	2321(2)	2462(1)	3629(1)	23(1)
C(19)	1705(2)	2861(1)	3072(1)	22(1)
C(20)	962(2)	3368(1)	3313(1)	23(1)
C(21)	851(2)	3484(1)	4099(1)	19(1)
C(22)	-128(2)	4079(1)	7181(1)	14(1)
C(23)	-935(2)	4581(1)	6879(1)	19(1)
C(24)	-1699(2)	4956(1)	7354(1)	22(1)
C(25)	-1693(2)	4841(1)	8146(1)	21(1)
C(26)	-911(2)	4345(1)	8456(1)	22(1)
C(27)	-139(2)	3967(1)	7982(1)	18(1)
C(28)	2896(2)	2317(1)	6198(1)	11(1)
C(29)	4379(2)	2241(1)	6080(1)	16(1)
C(30)	4984(2)	1663(1)	6106(1)	19(1)
C(31)	4103(2)	1168(1)	6250(1)	20(1)
C(32)	2649(2)	1275(1)	6386(1)	18(1)
C(33)	1990(2)	2903(1)	7642(1)	12(1)
C(34)	3097(2)	3092(1)	8188(1)	14(1)
C(35)	3344(2)	2775(1)	8884(1)	18(1)
C(36)	2467(2)	2279(1)	9019(1)	20(1)
C(37)	1382(2)	2111(1)	8452(1)	19(1)
Cl(3)	541(1)	867(1)	4650(1)	39(1)
Cl(4)	-2608(1)	597(1)	4696(1)	43(1)
C(38)	-973(3)	836(1)	5232(1)	39(1)

2.15 Kristallstrukturdaten für (2·ZnCl₂)_∞

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp18

Identification code	schepp18	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O Zn + 0.6 CH ₃ CN	
Formula weight	547.34	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic C 2	
Unit cell dimensions	a = 27.4530(8) Å	alpha = 90 deg.
	b = 7.1250(3) Å	beta = 104.4730(15) deg.
	c = 13.0170(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2465.36(16) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.475 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.239 mm ⁻¹	
F(000)	1117	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.06 x 0.04 mm ³ , orange needle	
Theta range for data collection	2.96 to 25.00 deg.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 32, -8 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	12389 / 4198 [R(int) = 0.064]	
Completeness to theta = 25.00	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9521 and 0.7075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4198 / 2 / 323	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0841 [3602]	
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0911	
Absolute structure parameter	-0.021(14)	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.437 e.Å ⁻³	
Remarks	The carbon atoms of 0.6 CH ₃ CN are disordered on two positions (33:27).	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp18.

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	0	-1451(1)	5000	35(1)
Zn(2)	0	-2176(1)	0	49(1)
Cl(1)	-69(1)	-2993(2)	6438(1)	58(1)
Cl(2)	-684(1)	-3771(3)	11(2)	103(1)
O(1)	2725(1)	679(4)	3245(2)	39(1)
N(1)	571(1)	489(5)	5247(3)	30(1)
N(2)	230(1)	-152(5)	1163(3)	33(1)
C(1)	2306(1)	1057(5)	3334(3)	26(1)
C(2)	2155(1)	1394(6)	4364(3)	27(1)
C(3)	1650(1)	1565(5)	4092(3)	26(1)
C(4)	1456(1)	1403(5)	2902(3)	26(1)
C(5)	1835(1)	1132(5)	2440(3)	27(1)
C(6)	2522(1)	1323(6)	5404(3)	29(1)
C(7)	3028(1)	1833(6)	5517(3)	30(1)
C(8)	3374(1)	1675(6)	6489(3)	33(1)
C(9)	3231(2)	1055(6)	7368(3)	36(1)
C(10)	2734(2)	548(6)	7274(3)	34(1)
C(11)	2383(1)	652(6)	6308(3)	33(1)
C(12)	1300(1)	1747(6)	4781(3)	29(1)
C(13)	1325(2)	3196(6)	5512(3)	39(1)
C(14)	969(2)	3294(7)	6095(4)	50(1)
C(15)	597(2)	1925(7)	5938(4)	45(1)
C(16)	914(1)	449(6)	4682(3)	31(1)
C(17)	910(1)	1431(6)	2365(3)	27(1)
C(18)	585(1)	2838(6)	2494(3)	30(1)
C(19)	86(1)	2756(7)	1940(3)	36(1)
C(20)	-75(1)	1264(6)	1294(3)	35(1)
C(21)	712(1)	-51(6)	1691(3)	29(1)
C(22)	1838(1)	1061(6)	1312(3)	29(1)
C(23)	1514(1)	2209(7)	576(3)	34(1)
C(24)	1515(2)	2159(8)	-481(3)	49(1)
C(25)	1844(2)	1034(9)	-827(4)	58(1)
C(26)	2171(2)	-113(9)	-114(4)	57(2)
C(27)	2166(2)	-103(7)	956(3)	40(1)
N(3)	3588(3)	3297(13)	3280(6)	69(2)
C(28A)	3579(5)	2640(2)	2559(10)	27(3)
C(29A)	3504(9)	1460(4)	1652(18)	98(7)
C(28B)	3764(10)	2830(4)	2575(19)	69(7)
C(29B)	3837(10)	2210(4)	1660(2)	83(7)

2.16 Kristallstrukturdaten für (2·HgBr₂)_∞

Table 1. Crystal data and structure refinement for schepp23.

Identification code	schepp23	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ Br ₂ Hg N ₂ O x CH ₃ CN	
Formula weight	787.90	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic C 2	
Unit cell dimensions	a = 27.7870(13) Å	alpha = 90.000(3) deg.
	b = 7.3490(3) Å	beta = 104.891(4) deg.
	c = 13.3830(7) Å	gamma = 90.000(4) deg.
Volume	2641.1(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.981 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.881 mm ⁻¹	
F(000)	1496	
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.18 x 0.08 mm ³ , brown needles	
Theta range for data collection	3.04 to 24.99 deg.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -8 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	26541 / 4631 [R(int) = 0.0672]	
Completeness to theta = 24.99	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.5368 and 0.2454	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4631 / 1 / 312	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0947 [4503]	
R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0958	
Absolute structure parameter	0.031(11)	
Largest diff. peak and hole	2.463 and -1.689 e.Å ⁻³	
Remarks	Largest diff. peak 0.94Å near Br(2)	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schepp23. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	5000	-3287(1)	0	32(1)
Hg(2)	5000	-4108(1)	5000	46(1)
Br(1)	4945(1)	-4532(1)	1697(1)	45(1)
Br(2)	4188(1)	-5367(2)	5025(1)	82(1)
N(1)	4416(3)	-827(12)	-156(6)	37(2)
N(2)	4736(2)	-1652(10)	3812(5)	27(2)
O(1)	2265(2)	-873(9)	1689(5)	33(1)
C(1)	2680(3)	-509(11)	1627(6)	22(2)
C(2)	2840(3)	-123(10)	643(6)	22(2)
C(3)	3341(3)	55(10)	949(6)	18(2)
C(4)	3525(3)	-145(10)	2097(6)	20(2)
C(5)	3142(3)	-450(11)	2513(6)	21(2)
C(6)	2487(3)	-197(10)	-387(6)	22(2)
C(7)	1993(3)	319(10)	-514(6)	22(2)
C(8)	1655(3)	174(11)	-1486(7)	27(2)
C(9)	1802(3)	-491(12)	-2321(6)	29(2)
C(10)	2292(3)	-1039(11)	-2206(7)	29(2)
C(11)	2633(3)	-891(11)	-1236(7)	26(2)
C(12)	3695(3)	281(11)	290(6)	21(2)
C(13)	3669(3)	1737(14)	-387(7)	35(2)
C(14)	4038(4)	1884(17)	-910(9)	53(3)
C(15)	4389(4)	562(15)	-802(8)	45(2)
C(16)	4076(3)	-966(12)	352(6)	28(2)
C(17)	4059(3)	-119(10)	2632(6)	19(2)
C(18)	4380(3)	1250(11)	2523(6)	25(2)
C(19)	4879(3)	1159(13)	3069(7)	33(2)
C(20)	5038(3)	-327(14)	3700(6)	31(2)
C(21)	4252(3)	-1566(11)	3297(5)	20(2)
C(22)	3128(3)	-591(11)	3607(6)	23(2)
C(23)	3444(3)	516(11)	4351(6)	24(2)
C(24)	3440(3)	400(14)	5366(7)	35(2)
C(25)	3120(4)	-811(15)	5684(8)	42(2)
C(26)	2809(4)	-1876(14)	4958(7)	39(2)
C(27)	2810(3)	-1785(13)	3921(7)	32(2)
N(3)	1379(6)	2010(3)	1671(12)	104(4)
C(28)	1430(5)	960(2)	2334(11)	73(4)
C(29)	1509(7)	-300(3)	3144(13)	93(5)