

Ferrocenylsubstituierte Metallacyclen des Titanocens – Oligocyclopentadienylkomplexe mit vielversprechenden Eigenschaften**

Katharina Kaleta, Alexander Hildebrandt, Frank Strehler, Perdita Arndt, Haijun Jiao, Anke Spannenberg, Heinrich Lang* und Uwe Rosenthal*

Professor Gerhard Erker zum 65. Geburtstag gewidmet

Chemiker sind oftmals nicht allein von den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten neuer Verbindungen fasziniert, sondern auch von der Ästhetik einiger hochsymmetrischer Moleküle. 1952 veröffentlichten Eiland und Pepinsky die Molekülstruktur von Ferrocen ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) und damit das erste Beispiel eines Sandwichmoleküls.^[1] Seitdem wurden zahlreiche weitere Metallocenkomplexe synthetisiert und fanden breite Anwendung.^[2] 2006 beschrieben Vollhardt et al. die Synthese und Molekülstruktur von Hexaferrocenylbenzol (C_6Fc_6 , $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{FeCp}$)^[3] und dem Penta(ferrocenyl)-cyclopentadienyl-Mangantricarbonylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Fc}_5)\text{-Mn}(\text{CO})_3]$.^[4] Die Besonderheit dieser Verbindungen wegen ihrer möglichen Verwendung in der Elektronik, Optik und Katalyse wurde herausgestellt. Ähnliche interessante Molekülstrukturen zeigen Verbindungen wie Hexakis(4-ferrocenylphenyl)benzol ($\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{Fc})_6$), Hexakis(ferrocenylethynyl)benzol ($\text{C}_6(\text{C}\equiv\text{Fc})_6$, $\text{Fc}' = \text{substituiertes Ferrocenyl}$) und $[(\text{FcCp})_3(\text{trindenyl})]$.^[5] Perferrocenylsubstituierte fünfgliedrige Heterocyclus ($\text{C}_4\text{Fc}_4\text{X}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$), die erstmals 2011 vorgestellt wurden, sind weitere Beispiele reizvoller Verbindungen.^[6] Ihre interessanten elektronischen Eigenschaften wurden intensiv mittels spektroelektrochemischer Messungen untersucht.

Aufgrund unserer Kenntnisse und Erfahrungen im Bereich sterisch gespannter Metallacyclen der 4. Gruppe waren wir daran interessiert, die Verfügbarkeit und Stabilität analoger ferrocenylsubstituierter Komplexe zu untersuchen. Diese sollten wiederum durch die mögliche Wechselwirkung der verschiedenen Metallzentren interessante elektrochemische Eigenschaften zeigen.^[7] Der kleinste Vertreter dieser Gruppe ist das Metallacyclopropen, das formal durch die Addition eines Alkins an ein Metallzentrum gebildet wird.^[8]

Komplexe monoferrocenylsubstituierter Alkine sind bereits in einigen Metallcarbonylen realisiert und strukturell charakterisiert worden.^[9] Außerdem synthetisierten King und Mitarbeiter 1967 den Diferrocenylacetylenkomplex eines Cobaltcarbonyls, dessen Molekülstruktur jedoch nicht durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt ist.^[10] Mach et al. wiederum beschreiben Titanocenkomplexe der monoferrocenylsubstituierten Alkine $\text{FcC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Ph), die vollständig charakterisiert wurden.^[11]

Hier stellen wir die Synthese, Struktur und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** vor, die formal durch die Addition von Titanocenfragmenten an Diferrocenylacetylen ($\text{FcC}\equiv\text{Cfc}$)^[12] oder 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin ($\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Cfc}$)^[13] entstehen. Deren physikalische und chemische Eigenschaften wurden intensiv untersucht und mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen untermauert.

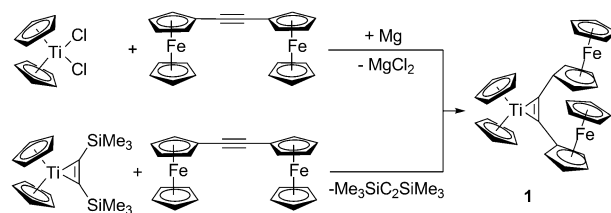
In Schema 1 ist die Synthese von **1** dargestellt, das entweder durch die Reduktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit Magnesium in Gegenwart von $\text{FcC}\equiv\text{Cfc}$ oder durch den etwas langsameren Alkinaustausch mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ^[14] entsteht. Durch Umkristallisieren aus Toluol bei -78°C wurden braune Kristalle erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 1). Aus den zentralen Kohlenstoffatomen C1 und C2 des koordinierten Alkins wird ein Titanacyclopropen gebildet. Beide Ferrocenylgruppen zeigen parallel in die gleiche Richtung, woraus sich eine symmetrische Anordnung dreier Metallocenfragmente ergibt. Wegen des großen Ti-Fe-Abstands von 4.9 \AA kann eine intermetallische Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

Die C1-C2-Bindung liegt mit $1.288(8) \text{ \AA}$ im Bereich einer typischen C=C-Bindung in Cyclopropenen.^[15] Durch die Ferrocenylgruppen wird der Ti-C-Abstand in **1** verkürzt ($d(\text{Ti-C}) = 2.076(5), 2.088(5) \text{ \AA}$). Dies wird durch den Vergleich mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($2.073(2) \text{ (Fc)}, 2.115(2) \text{ (SiMe}_3)$;

[*] K. Kaleta, Dr. P. Arndt, Dr. H. Jiao, Dr. A. Spannenberg, Prof. Dr. U. Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: uwe.rosenthal@katalysis.de
A. Hildebrandt, F. Strehler, Prof. Dr. H. Lang
Technische Universität Chemnitz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (RO 1269/8-1) und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105248> zu finden.



Schema 1. Synthese des ferrocenylsubstituierten Titanacyclus **1**.

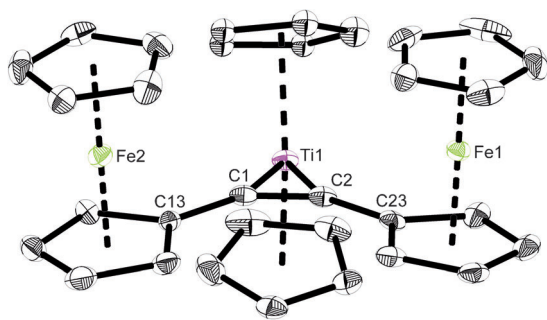


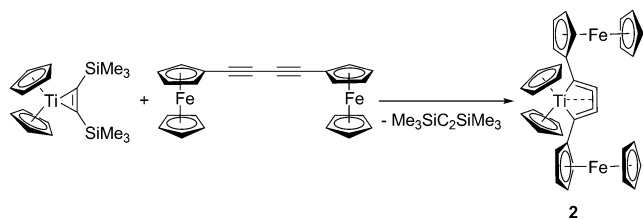
Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.288(8), C1–C13 1.460(7), C2–C23 1.446(7), Ti1–C1 2.076(5), Ti1–C2 2.088(5); C1–Ti1–C2 36.0(2), Ti1–C1–C13 142.2(4), Ti1–C2–C23 144.4(4).

$\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ^[11] und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (2.136(5), 2.139(4))^[16] deutlich.

Die Kohlenstoffatome C1 und C2 sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum magnetisch äquivalent und liegen bei $\delta_{\text{C}} = 191.8$ ppm. Die Ferrocenylgruppen zeigen drei ^{13}C -Signale ($\delta_{\text{C}} = 68.1, 69.2, 86.3$ ppm), wobei das Signal der frei drehbaren C_5H_5 -Bausteine mit einem Signal der C_5H_4 -Einheit zusammenfällt. In Lösung ist daher die C-Fc-Bindung frei drehbar. Durch den Austausch der SiMe_3 -Gruppe mit Ferrocenylsubstituenten ist im Vergleich zum Spektrum von $[\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\delta_{\text{C}} = 210.9, 217.8$ ppm)^[11] und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\delta_{\text{C}} = 244.7$ ppm)^[14] das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal in **1** zu deutlich höherem Feld verschoben.

Analog zu **1** sollte es möglich sein, eine Verlängerung des konjugierten Systems in einem ferrocenylsubstituierten Titanacyclopenta-2,3,4-trien **2** zu realisieren. Soweit uns bekannt, gibt es keine ferrocenylsubstituierten Cumulene, die strukturell untersucht wurden. Es existieren jedoch Komplexe verschiedener Metallfragmente ($\{\text{M}_2(\text{CO})_6\}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\{\text{W}(\text{CO})_3\}$ (unter Dimerisierung) und $\{\text{RuCpBr}\}$) mit 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-dien.^[17] Außerdem wurden dreikernige Metallcarbonyle beschrieben ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Os}$), die an $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$ koordinieren, wobei jedoch keine gespannten Metallacyclen gebildet werden.^[18]

Beim Alkinaustausch von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ durch $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$ in Toluol entsteht der Metallacyclus **2** (Schema 2). Umkristallisieren aus Toluol bei Raumtemperatur ergab rote Einkristalle, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2). Das Titanatom ist gemeinsam mit den vier inneren Kohlenstoffatomen



Schema 2. Synthese des Titanacyclocumulens **2**.

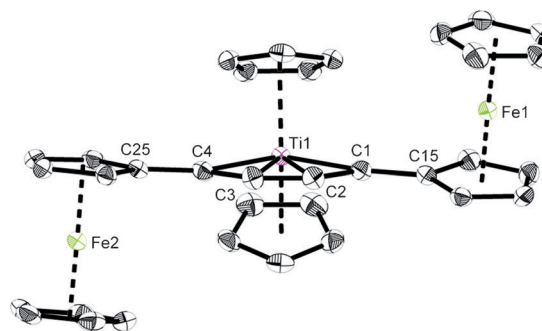


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.283(2), C2–C3 1.326(2), C3–C4 1.282(2), C1–C15 1.435(2), C4–C25 1.435(2), Ti1–C1 2.230(2), Ti1–C2 2.218(2), Ti1–C3 2.213(2), Ti1–C4 2.249(2); C1–Ti1–C4 101.74(6), C1–C2–C3 146.1(2), C2–C3–C4 147.6(2), Ti1–C1–C15 146.60(11), Ti1–C4–C25 147.02(12).

des Liganden Teil eines fünfgliedrigen Ringes. Die beiden Ferrocenylgruppen richten sich im Unterschied zu **1** antiparallel aus. Die zentrale C2–C3-Bindung entspricht einer C=C-Doppelbindung, wohingegen die äußeren C1–C2- und C3–C4-Bindungen kürzer, aber noch im Bereich einer Doppelbindung sind.^[15] Daher kann der Metallacyclus **2** am besten als Metallacyclocumulen mit drei C=C-Bindungen beschrieben werden.^[19] Die Ti–C-Abstände entsprechen typischen Einfachbindungen (vgl. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiMe}]$ ^[20], $d(\text{Ti}-\text{C}) = 2.213(2)$ Å). Alle wichtigen Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nicht signifikant von denen im $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-tBuC}_4\text{tBu})]$.^[19]

Wegen der symmetrischen Struktur von **2** beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett der titangebundenen Cp-Ringe ($\delta_{\text{H}} = 5.20$ ppm) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale der quartären Kohlenstoffatome des Metallacyclus ($\delta_{\text{C}} = 97.7$ und 169.7 ppm). Die vier ^{13}C -Signale der Ferrocenylgruppen ($\delta_{\text{C}} = 70.1, 70.2, 72.7, 81.1$ ppm) belegen die freie Drehbarkeit der C-Fc-Bindung in Lösung.

Die optimierten Strukturparameter der thermodynamisch stabilsten Strukturen von **1** (C_s -Symmetrie) und **2** (C_2 -Symmetrie) zeigen ähnliche Werte wie die röntgenkristallographisch bestimmten Abstände und Winkel (siehe Hintergrundinformationen). Dabei ist die *trans*-Form von **1** etwas stabiler als die im Festkörper gefundene *cis*-Anordnung der Ferrocenylgruppen ($\Delta G = -2.05$ kcal mol^{−1}), während beide Konformere in **2** nahezu die gleiche Energie aufweisen ($\Delta G = -0.02$ kcal mol^{−1}). Daher ist davon auszugehen, dass in Lösung bei Raumtemperatur eine freie Drehbarkeit der C-Fc-Bindung vorliegt, die sich auch in den Befunden der NMR-spektroskopischen Messungen widerspiegelt. Die unterschiedlichen Orientierungen im Festkörper sind wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Die redoxchemischen Eigenschaften von **1** und **2** wurden mittels Cyclovoltammetrie mit einer 0.1 M Lösung $[\text{N}n\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF als Leitsalz untersucht. Die Ergebnisse bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{−1} sind in Abbildung 3 und Tabelle 1 dargestellt. Die Potentiale beziehen sich entsprechend der IUPAC-Empfeh-

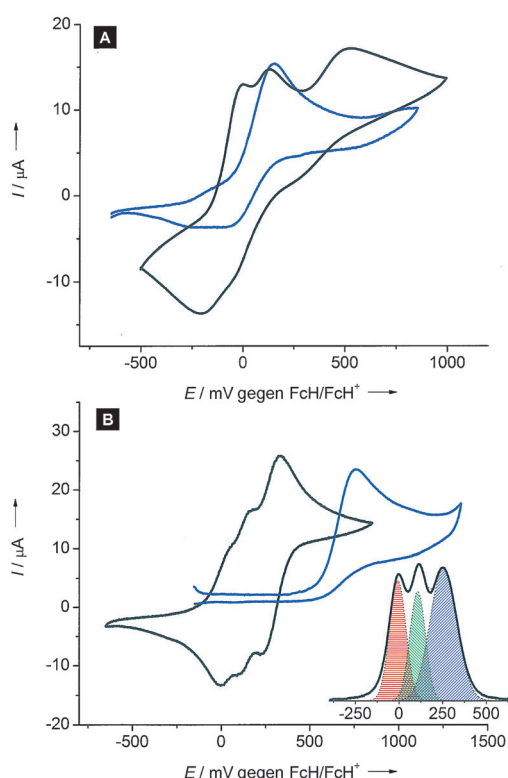


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme bei 25 °C; Leitsalz: 0.1 mol L⁻¹ [NnBu₄][B(C₆F₅)₄] in absolutem THF: A) **1** (schwarz) und zum Vergleich [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (blau); B) **2** (schwarz) und zum Vergleich [Cp₂Ti(η⁴-tBuC₄tBu)] (blau), inklusive Square-Wave-Voltammogramm von **2**; die drei Signalfächen haben das Verhältnis 1:1:2.

Tabelle 1: Elektrochemische Daten von **1** und **2** und zum Vergleich [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)], [Cp₂Ti(η⁴-tBuC₄tBu)], FcC≡Cfc und FcC≡CC≡Cfc.

Verbindung	E_1^0 [mV] (ΔE_p [mV])	E_2^0 [mV] (ΔE_p [mV])	E_3^0 [mV] (ΔE_p [mV])
1	-85 (110)	40 (140)	520 ^[a]
[Cp ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)]	150 ^[a]	–	–
FcC≡Cfc	20 (65)	265 (72)	–
2	30 (71)	130 (61)	280 (90)
[Cp ₂ Ti(η ⁴ -tBuC ₄ tBu)]	750 ^[a]	–	–
FcC≡CC≡Cfc	135 (64)	291 (76)	–

[a] Irreversible Oxidation.

lung auf das FcH/FcH⁺-Redoxpaar.^[21] Zum Vergleich wurden [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] und [Cp₂Ti(η⁴-tBuC₄tBu)] als ferrocenfreie Analoga gemessen, die nur eine irreversible Oxidation des Metallacyclus zeigen. Das Potential dieses Prozesses scheint stark substituenten- und geometrieabhängig zu sein. **1** und **2** werden in drei aufeinanderfolgenden Schritten oxidiert. Die Potentialdifferenzen zwischen Oxidation und zugehöriger Reduktion (ΔE_p) liegen für **2** zwischen 61 und 90 mV, was für reversible Prozesse spricht, wohingegen **1** ΔE_p -Werte zwischen 110 und 140 mV aufweist. Außerdem ist in multicyclischen Untersuchungen zu sehen, dass sich **1** während der Messung zersetzt und an der Elektrode abscheidet. Die Irreversibilität und vor allem die breite Bande

des dritten Oxidationsschritts lassen darauf schließen, dass **1** spätestens als Dikation **1**²⁺ instabil ist und sich während der Oxidation zersetzt. Berechnungen der Radikalkationen **1**^{•+} und **2**^{•+} zeigen außerdem, dass der Alkinligand in **1** durch das Lösungsmittel THF ersetzt werden kann und sich [Cp₂Ti(thf)₂]^{•+} bildet ($\Delta G = -3.20$ kcal mol⁻¹). Letzteres wurde bereits synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[22] **1** und **2** sind in halogenierten Lösungsmitteln instabil. **2**^{•+} und **2**²⁺ sind den Rechnungen zufolge in THF stabil ($\Delta G = +6.93$ und 27.11 kcal mol⁻¹), und der fünfgliedrige Metallacyclus bleibt im Monokation **2**^{•+} erhalten (Abbildung 4). Die präparative Oxidation von **2** mit verschiedenen Verhältnissen [Ag(toluol)₃][B(C₆F₅)₄] (1:1 und 1:2) oder AgPF₆ (1:4) führt nicht zur Bildung von FcC≡CC≡Cfc. Daher ist **2** unter den oxidativen Bedingungen stabil, während sich **1** zu FcC≡Cfc zersetzt. Es war nicht möglich, die kationische Spezies zu isolieren oder zu charakterisieren. Wegen der zuvor beschriebenen Instabilität von **1** beschränken wir die folgenden Diskussionen des Oxidationsmechanismus auf **2**.

Die ersten beiden Oxidationsschritte von **2** finden höchstwahrscheinlich an den beiden Ferrocenylgruppen statt. Rechnungen zufolge geht mit der zweiten Oxidation eine wesentliche Strukturänderung einher, wobei es zur Umlagerung des fünfgliedrigen Ringes kommt und die C₄-Kette des Liganden eine lineare Ausrichtung annimmt. Die Geometrieoptimierung des Dikations **2**²⁺ ergibt direkt ohne Energiebarriere die offene Kettenform. Außerdem liegt dessen tiefliegender Triplettzustand energetisch nahe am Singulettzustand ($\Delta H = 1.63$ kcal mol⁻¹ oder $\Delta G = -0.51$ kcal mol⁻¹).

In der dritten Oxidation finden zwei gleichzeitige Ein-elektronenprozesse statt, wie man dem Square-Wave-Voltammogramm in Abbildung 3 entnehmen kann. Quantenche-

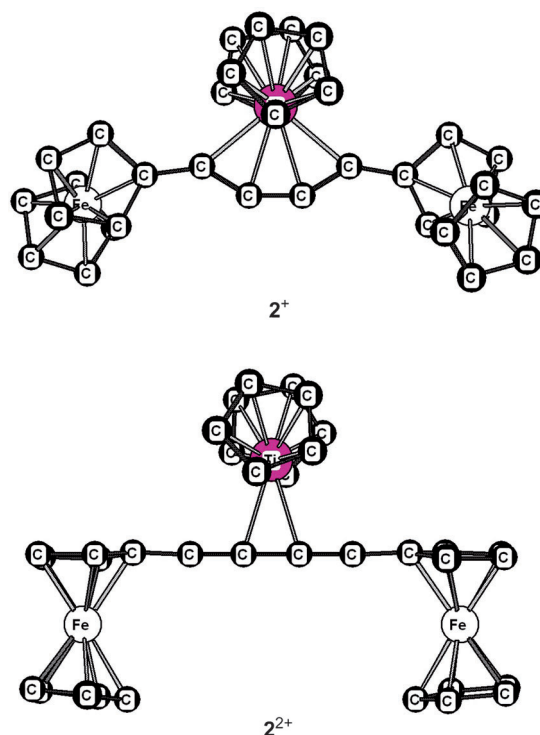


Abbildung 4. Optimierte Strukturen von **2**^{•+} und **2**²⁺ (BP86/TZVP).

mische Berechnungen des Tetrakations 2^{4+} zeigen einen tief liegenden Triplettgrundzustand, wobei der Singulettzustand $2S^{4+}$ eine um $52.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie aufweist. Die Spindichte wurde an beiden Eisenatomen lokalisiert (1.208), und der Ligand in $2T^{4+}$ zeigt die gleiche lineare Struktur wie in 2^{2+} . Der Triplettzustand in $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Fc}$ ist um $11.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als der entsprechende Singulettzustand.

Diese Ergebnisse machen es gemeinsam mit den CV-Messungen und der NBO-Analyse (NBO: natural bond orbital; siehe natürliche Ladung und Wiberg-Bindungsindizes in den Hintergrundinformationen) möglich, einen vereinfachten Oxidationsmechanismus von **2** zu formulieren (Schema 3). Entsprechend der berechneten Spindichte und der natürlichen Ladung an den Eisen- und Titanatomen findet der erste Oxidationsschritt an den Eisenzentren statt. Durch die zweite Oxidation lagert sich der fünfgliedrige Ring spontan um, wobei die C_4 -Kette eine lineare Anordnung annimmt. Darüber hinaus kann 2^{2+} als Kombination eines $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}^{2+}$ -Fragments und $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Fc}$ mit schwächerem Dreifachbindungscharakter interpretiert werden. In-situ-IR-spektroskopische Messungen zeigen eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung des Dikations 2^{2+} (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) und rechtfertigen durch diese Strukturänderung das niedrigere Oxidationspotential von **2** gegenüber dem von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})]$. Im Tetrakation $2T^{4+}$ entsprechen die Spindichten, die natürliche Ladung und die NBO-Analyse einem $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}^{2+}$ -Fragment mit einer $^{+}\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Fc}^{+}$ -Kette ähnlich zur Oxidation von $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{Fc}$ zum Dikation (siehe Hintergrundinformationen).

In-situ-UV/Vis-NIR-spektroskopische Messungen von **2** zeigen in keiner Oxidationsstufe eine Intervallenz-Charge-Transfer(IVCT)-Bande (Hintergrundinformationen Abbildung S1). Daher scheint die Wechselwirkung zwischen den Ferrocenylgruppen auf elektrostatische Effekte begrenzt, wobei die gemischtvalente Spezies ladungslokalisiert ist. Daher kann 2^{+} in die Robin-Day-Klasse I eingeteilt werden.^[23] Entgegen der Befunde von CV- und In-situ-UV/Vis-NIR-spektroskopischen Messungen hat die berechnete energetisch niedrigste Struktur von 2^{+} C_2 -Symmetrie, wodurch das ungepaarte Elektron in einem gemischtvalenten Zustand über das ganze System delokalisiert ist. Die atoma-

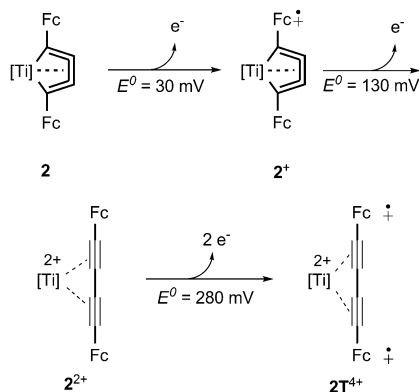
ren Spindichten wurden hauptsächlich an den Eisenzentren gefunden (0.420/Fe), während die Dichte am Titanatom sehr gering ist (0.03). Die Änderung der Symmetrie ($C_2 \rightarrow C_1$) ergibt keinen stabilen Zustand. Die gemischtvalente Spezies wird wahrscheinlich durch einen Lösungsmittelleffekt destabilisiert, der bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[24]

Wir haben gezeigt, dass Titanocenfragmente mit Di-ferrocenylacetylen und 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-dien reagieren, wobei „nackte“ C_2 - bzw. C_4 -Einheiten entstehen, die ausschließlich von drei Metallocengruppen umgeben sind. Diese Verbindungen sind damit einzigartige Beispiele differrocenylsubstituierter kleiner, sterisch gespannter Ringsysteme, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Durch die aromatischen Substituenten kann die elektronische Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Metallzentren untersucht werden. (Spektro-)Elektrochemische Messungen zeigen schrittweise Oxidationen der Eisenzentren und des Metallacyclus. Verbindung **1** ist unter den oxidativen Bedingungen instabil. Die beiden Ferrocenylgruppen in **2** werden in zwei Stufen oxidiert, wobei ein Elektronentransfer vom Metallacyclus zu den Eisenzentren zu einer Linearisierung des Liganden führt. Interessanterweise wird durch die Komplexierung der konjugierten Diferrocenylverbindung zum Titanocen die Ladungsdelokalisation zwischen den Eisenatomen unterbunden. Weitere Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Metalle der 4. Gruppe auf die Reaktivität und die elektrochemischen Eigenschaften der resultierenden Produkte sind in Arbeit.

Eingegangen am 26. Juli 2011

Online veröffentlicht am 4. Oktober 2011

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektrochemie · Heterometallkomplexe · Metallacyklen · Titanocen



Schema 3. Möglicher Mechanismus der Oxidation von **2** zu $2T^{4+}$.

- [1] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971–4971.
- [2] Ausgewählte Beispiele: a) G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3–25; b) D. Astruc, C. Ornelas, J. Ruiz, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 841–856; c) A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2115–2136.
- [3] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Commun.* **2006**, 2572–2574, zit. Lit.
- [4] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1826–1831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1794–1799.
- [5] a) V. J. Chebny, D. Dhar, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5041–5044; b) A. K. Diallo, J.-C. Daran, F. Varret, J. Ruiz, D. Astruc, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3187–3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3141–3145; c) S. Santi, L. Orian, A. Donoli, A. Bisello, M. Scapinello, F. Benetollo, P. Ganis, A. Cecon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5411–5414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5331–5334.
- [6] a) A. Hildebrandt, T. Rüffer, E. Erasmus, J. C. Swarts, H. Lang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4900–4905; b) A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, L. van As, J. C. Swarts, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 112–118; c) A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2011**, *30*, 556–563; d) A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, R. Claus, H. Lang, *Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1021/ic200926z.

- [7] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331–2346.
- [8] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [9] Ausgewählte Beispiele: a) E. Delgado, E. Hernandez, A. Nievas, A. Martin, M. J. Recio, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 446–452; b) A. D. Woods, G. Alcalde, V. B. Golovko, C. M. Halliwell, M. J. Mays, J. M. Rawson, *Organometallics* **2005**, *24*, 628–637; c) H. Schottenberger, J. Lukasser, E. Reichel, A. G. Müller, G. Steiner, H. Kopacka, K. Wurst, K. H. Ongania, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 558–576.
- [10] M. Rosenblum, N. Brawn, B. King, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 4421–4425.
- [11] P. Štěpnička, R. Gyepes, I. Císařová, V. Varga, M. Polášek, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 627–633.
- [12] M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173–180.
- [13] Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115–120.
- [14] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197–206.
- [15] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [16] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [17] a) P. Mathur, S. Chatterjee, A. Das, S. M. Mobin, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 819–823; b) P. Mathur, A. K. Singh, V. K. Singh, P. Singh, R. Rahul, S. M. Mobin, C. Thöne, *Organometallics* **2005**, *24*, 4793–4798; c) Y. Yamada, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*–*639*, 80–83; d) A. A. Koridze, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 277–284.
- [18] a) M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, N. N. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 188–197; b) E. Champeil, S. M. Draper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1440–1447; c) R. D. Adams, B. Qu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 303–307; d) R. D. Adams, B. Qu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 271–274; e) R. D. Adams, B. Qu, *Organometallics* **2000**, *19*, 2411–2413.
- [19] V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 967–971.
- [20] J. Pinkas, L. Lukešová, R. Gyepes, I. Císařová, P. Lönnecke, J. Kubišta, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **2007**, *26*, 3100–3110.
- [21] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [22] a) A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 241–244; b) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1440–1444.
- [23] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–423.
- [24] F. Ding, H. Wang, Q. Wu, T. van Voorhis, S. Chen, J. P. Konopelski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6039–6046.